

**ÉCOLE DOCTORALE ENERGIE MATÉRIAUX SCIENCES DE LA
TERRE ET DE L'UNIVERS**

CEMHTI - Conditions Extrêmes et Matériaux :
Haute Température et Irradiation

THÈSE présentée par :

Mohamed NAJI

soutenue le : **01 octobre 2013**

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

Discipline : physique

**Etude de la relaxation structurale dans un
verre silicaté : approche multi-échelles**

THÈSE dirigée par :

Yann Vaills

Professeur, Université d'Orléans, directeur de la thèse.

RAPPORTEURS :

Gabriel Cuello

Instrument Scientist, Institut Laue Langevin, Grenoble.

Dominique de Ligny

Professeur, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg.

JURY :

Philippe Thomas

Directeur de Recherche, SPCTS, Président du jury
Limoges.

Gabriel Cuello

Instrument Scientist, Institut Laue
Langevin, Grenoble. Rapporteur

Dominique de Ligny

Professeur, Friedrich-Alexander-
Universität Erlangen-Nürnberg. Rapporteur

Domingos De Sousa Meneses

Maitre de conférences, Université
d'Orléans. Examineur

Guillaume Guimbretière

Chargé de Recherche, CEMHTI, Orléans. Examineur

Yann Vaills

Professeur, Université d'Orléans. Directeur de thèse

« J'entends et j'oublie, Je vois et je me souviens, Je fais et je comprends. » Confucius

A mes parents Mostafa et Fatiha. Cette réussite est la votre.

A mon épouse Fatine

A ma sœur Fadwa et mon beau-frère Abdo, A mon neveu Rayane

A mon frère Brahim

A toute ma famille et mes amis

Remerciements

Le travail d'une thèse ne se limite pas aux longues heures passées derrière un écran d'ordinateur, ni à celles passées dans les salles de manip. En effet, tout a commencé bien avant ces trois années, bien avant le début de mes études à l'université, mais bien le jour où pour la première fois, je me suis posé de véritables questions sur le monde qui nous entoure. Durant toutes ces années, de nombreuses personnes, consciemment ou non, m'ont apporté leur indispensable soutien, leur confiance et leur chaleur humaine et il est évident que sans elles, ce manuscrit n'existerait pas. Ces quelques lignes sont là pour les remercier et leur exprimer toute ma gratitude.

Durant ma thèse, deux personnes se sont succédées à la direction du Laboratoire. Je tiens à les remercier toutes deux, Dominique Massiot et Catherine Bessada pour m'avoir accueilli au sein de ce laboratoire.

Je tiens aussi à remercier tous les membres du jury, qui ont pris de leur précieux temps pour lire et juger ma thèse. Tout d'abord, Philippe Thomas qui a accepté de présider mon jury et qui a fait preuve de beaucoup de gentillesse. Ensuite, Gabriel Cuelló et Dominique de Ligny, qui ont eu la lourde tâche d'être rapporteurs de cette thèse, encore merci. Je remercie aussi Domingos de Sousa Meneses pour sa collaboration, ses remarques et ses idées toujours nombreuses.

Je tiens ici à exprimer tout le respect, tant sur le plan scientifique que personnel, et la gratitude que j'éprouve à l'égard de mon directeur de thèse Yann Vaills. Sa confiance, ses conseils et ses généreux secours au cours de certains de mes moments difficiles ont été d'une très grande qualité, et d'un immense réconfort; merci infiniment Monsieur Yann Vaills...Il m'a donné une grande liberté à gérer cette thèse, et il n'était jamais très loin quand j'en avais besoin !

J'adresse mes chaleureux remerciements à Guillaume Guimbretière, pour son attention de tout instant sur mes travaux, pour ses suggestions, et ses conseils avisés qui ont été prépondérants pour la bonne réussite de cette thèse. Son énergie et sa confiance ont été des éléments moteurs pour moi. J'ai pris un grand plaisir à travailler avec lui.

Un grand Merci à Patrick Simon pour m'avoir accueillie dans son équipe, pour son amabilité, son encouragement et sa disponibilité ainsi que pour ses conseils précieux. Je lui suis très reconnaissant également pour m'avoir mis à ma disposition tous les moyens : spectros, fours, idées ... pour réaliser ce que je veux. Je lui remercie également de m'avoir permis de présenter mes travaux de recherche lors de plusieurs congrès nationaux et internationaux.

Merci à toute l'équipe, merci à Aurélien Canizarès et Nicole Raimboux pour les aides techniques, les bricolages, les pièces ... qui permettent de débloquer les situations difficiles.

J'adresse également mes plus vifs remerciements à Francesco Piazza pour la collaboration fructueuse sur le traitement analytique des données Brillouin, ainsi que son aide et sa disponibilité. Je remercie vivement Louis Hénnet pour les mesures sur grands instruments à l'ILL et à l'ESRF ainsi que les différentes équipes d'accueil. Un grand merci à Mohammed Malki et Leire Del Campo pour les mesures de conductivité ionique,

à Pierre Florian pour son aide en RMN, à Emmanuelle Veron pour les cartographies MEB et à Sandra Ory pour les mesures en DSC.

Merci à Patrick Echegut pour sa bonne humeur et pour son soutien.

Je remercie Philippe Melin pour son aide pour le carottage des échantillons de verre. Un merci à Florent Poupart et François Vivet pour leurs aides en informatique, aussi Marie-France, Anne-Marie et Raphaëlle pour leurs aides administratives.

Merci à Ahmed Bachar pour son soutien, sa confiance, son aide incessante, et son accueil chaleureux, et merci de tout mon cœur pour cette merveilleuse amitié que tu m'a donné. Merci à Amandine pour sa bonne humeur et sa disponibilité. Merci à tous mes amis que j'ai connu pendant cette thèse : Faïssal, l'autre Faïssal, Hamza... pour toutes les séances de rires et de sourires, et pour toutes les discussions autour d'un café où, comme il se doit, nous avons refait le monde...

Merci également à mes collègues doctorants et post-doctorants du labo pour leur gentillesse, soutien, encouragement et temps agréable qu'on a passé ensemble : Sébastien (Monsieur Chenu), Rudy (Monsieur Rudy, le barbu), Romain, Laura, Salah-Eddine, Louis, Myriam.

Je remercie également tous les membres du CEMHTI pour leur accueil chaleureux.

Table des matières

1	Phénoménologie des verres	5
1.1	Histoire du verre	5
1.2	Le verre et la transition vitreuse	6
1.3	Aspect Cinétique de la Transition Vitreuse	8
1.4	Relaxation structurale	9
1.4.1	Définition	9
1.4.2	Expériences en temps : dynamique de relaxation structurale, principe	10
1.5	Discussion sur la relaxation structurale	12
1.5.1	Approche historique : Température fictive	12
1.5.2	Avancées récentes : Hétérogénéité dynamique	12
2	Structure et relaxation structurale	17
2.1	Topologie	17
2.1.1	Notion d'échelle	17
2.1.2	Rappel de la structure de la silice	19
2.1.3	Structure d'un verre de silicate d'alcalin	19
2.2	Relaxation structurale dans les verres d'oxydes	27
2.2.1	La silice	27
2.2.2	Les verres multi-composants	27
2.3	Des questions, des idées	28
2.3.1	Idée de suivie des dynamiques à différents échelles d'espace	29
2.3.2	Choix de la composition vitreuse étudiée	30
2.3.3	Préparation des échantillons	30
2.3.4	Outils expérimentaux	30
3	Relaxation structurale à longue distance :	
	Etude en température	33
3.1	Diffusion Brillouin de la Lumière	33
3.1.1	Effet Brillouin	33
3.1.2	Dispositif expérimental au CEMHTI	35
3.1.3	Mise en place de la géométrie en rétrodiffusion	36
3.1.4	Spectre Brillouin d'un verre	36
3.1.5	Analyse des spectres Brillouin de $(\text{Na}_2\text{O})_{0,27} - (\text{SiO}_2)_{0,73}$	38

3.2	Etudes en Température	40
3.2.1	Protocole expérimentale	40
3.2.2	Résultats	41
3.2.3	Discussion	43
3.3	Bilan	50
4	Relaxation structurale à longue distance :	
	Etude en temps	51
4.1	Expériences de recuit	51
4.1.1	Stabilité du spectromètre Brillouin	53
4.1.2	Protocole expérimental	53
4.1.3	Protocole analytique	56
4.2	Résultats	58
4.2.1	Cinétique de relaxation en dessous de T_g	58
4.2.2	Cinétiques de relaxation au dessus de T_g	60
4.2.3	Discussion	62
4.3	Effets de la vitesse de montée en température	65
4.3.1	Protocole expérimental	65
4.3.2	Résultats et discussion	67
4.4	Bilan	71
5	Relaxation structurale à courte distance : Spectroscopie Raman	73
5.1	Spectroscopie de diffusion Raman	74
5.1.1	Effet Raman	74
5.1.2	Dispositif expérimental au CEMHTI	75
5.1.3	Spectre Raman de $(\text{Na}_2\text{O})_{0.27}-(\text{SiO}_2)_{0.73}$	77
5.1.4	Analyse des spectres Raman en composantes individuelles	78
5.2	Etude de la relaxation structurale en température	82
5.2.1	Protocole expérimental	82
5.2.2	Configuration Raman	82
5.2.3	Résultats et Discussion	84
5.3	Etude de la relaxation structurale en temps	91
5.3.1	Protocole expérimental	91
5.3.2	Rappel des modèles d'ajustement des cinétiques de relaxation	92
5.3.3	Résultats et Discussion	94
5.4	Diffusion Raman Basse fréquence	104
5.4.1	Dispositif expérimental	104

5.4.2	Modes de vibration basse fréquence	105
5.4.3	Origine du pic Boson	106
5.5	Relaxation structurale en temps : Modes basse fréquence	106
5.5.1	Protocole expérimental	106
5.5.2	Analyse des spectres Raman basse fréquence	106
5.5.3	Résultats et Discussion	108
5.6	Bilan	112
6	Relaxation structurale à courte distance : Emissivité Infrarouge	115
6.1	Spéctroscopie d'emissivité Infrarouge	115
6.2	Dispositif de mesure au CEMHTI	116
6.2.1	Spectre d'emissivité du verre $(\text{Na}_2\text{O})_{0.27}-(\text{SiO}_2)_{0.73}$	117
6.2.2	Analyse des spectres	120
6.3	Etude de la relaxation structurale en temps	122
6.3.1	Protocole expérimental	122
6.3.2	Résultats et discussion	124
6.3.3	Relaxation structurale à haute température	125
6.3.4	Relaxation structurale à l'état liquide	127
6.4	Etude quantitative en temps	132
6.5	Discussion	136
6.6	Bilan	139
7	Analyse Complémentaire : conductivité ionique	141
7.1	Rappels théoriques	141
7.2	Dispositif expérimental au CEMHTI	142
7.3	Protocole expérimental	144
7.4	Résultats et discussion	144
8	Conclusion Générale et Perspectives	149
A	Théorie classique de la diffusion de la lumière pour un solide isotrope	153
B	La Diffusion Brillouin	155
C	Fours Linkam au CEMHTI	157
D	Diffusion Raman	159
D.1	Description classique	159

D.1.1 Description quantique	160
E Calculs des incertitudes	163
Bibliographie	167

Introduction

Tout physicien est animé par la curiosité, curiosité de tout ce qui nous entoure, curiosité qui nous pousse à vouloir comprendre pourquoi. Le travail d'un physicien est similaire à un façonneur, un façonneur de paradigmes qui vont lui permettre de développer ses théories pour expliquer les phénomènes qui l'entourent. Ces explications constituent un savoir qui fonctionne comme un château de cartes, on s'appuie sur les cartes posées par ses prédécesseurs pour s'élever toujours plus haut dans la connaissance. Ainsi, de nos jours, le château est presque complet et la connaissance de l'homme n'a jamais été aussi vaste. Il existe cependant quelques problèmes encore obscurs dans la physique, et dont une solution pleinement satisfaisante nous échappe encore. Il y en a un qui va alors nous intéresser plus particulièrement : C'est le phénomène de la relaxation structurale dans les verres. L'activité scientifique sur ce sujet n'a cessé de croître ces dernières années qu'elle soit expérimentale, théorique ou numérique. Le verre est un matériau qui présente le phénomène de la *transition vitreuse* dont les mécanismes l'entraînant ne sont pas encore clairement identifiés. Le verre est à la fois *hors-équilibre* et *amorphe*. Un système *hors-équilibre* qui relaxe vers l'équilibre. Cette relaxation peut généralement être décomposée en plusieurs contributions élémentaires dotées chacune de son temps caractéristique. Ces temps de relaxation sont extrêmement variables (de quelques pico à quelques milliers de secondes) et dont leurs origines structurales restent toujours méconnues. Le verre est un système amorphe présentant un ordre cristallin à courte distance et une hétérogénéité spatiale à moyenne et longue distance [Wong 1976, Greaves 2007]. La structure des verres d'oxydes multi-composants tel que les verres binaires de silicate d'alcalin est bien décrite selon le modèle du réseau aléatoire modifiée (*Modified Random Network : MRN*) de Greaves [Greaves 1985]. Dans ce modèle l'existence de canaux de percolation des ions alcalins a été mise en évidence par des calculs numériques et des mesures expérimentales. Ceci délimite au minimum deux régions spatialement hétérogènes. La signature de ces hétérogénéités devrait être présente dans la dynamique de relaxation du réseau vitreux.

C'est donc dans cette optique que s'inscrit ce travail de thèse. Ainsi, comme le titre le laisse entendre, tout au long de ce manuscrit, il va être question de l'étude de la dynamique de relaxation structurale d'un verre binaire silicaté dans le but d'avoir une approche multi-échelle et multi-spectroscopie. Dans ce travail, nous avons utilisé différentes techniques expérimentales développées au CEMHTI, comme la spectro-

scopie de diffusion Brillouin et Raman de la lumière ainsi que l'émissivité infrarouge.

Ce manuscrit a été divisé en sept chapitres. Nous présentons dans les deux premiers chapitres quelques généralités sur la matière vitreuse et les verres de silicates de sodium en particulier. Les aspects de la relaxation structurale sont introduits ainsi que la notion d'hétérogénéité de dynamique. Le choix de la composition vitreuse étudiée et la stratégie de suivi de dynamique à multi-échelles de distances sont aussi présentés.

Le troisième chapitre sera consacré à l'étude en température de la relaxation structurale à longue distance par spectroscopie de diffusion Brillouin de la lumière. Dans une première partie, nous présenterons l'instrumentation du CEMHTI et la méthode d'analyse des spectres. Dans une seconde partie, nous discuterons l'effet de la température en dessous et au dessus de T_g (à l'état fondu) sur la relaxation structurale.

Le quatrième chapitre sera dédié à l'étude en temps de la relaxation structurale à longue distance par spectroscopie de diffusion Brillouin de la lumière au voisinage de la température de transition vitreuse. Dans la première partie nous présenterons les modèles utilisés pour la caractérisation des dynamiques de relaxation. Dans une seconde partie, nous discuterons les résultats obtenus dans l'optique de l'hétérogénéité de dynamique.

Le cinquième chapitre présentera les résultats obtenus en spectroscopie Raman. Ce chapitre sera dédié à l'étude de la relaxation structurale à courte échelle de distance. Les données se sont analysées à l'aide d'un modèle en composantes principales (uniquement pour les expériences en temps) et en composantes individuelles afin de mettre en évidence une éventuelle observation de la relaxation structurale de l'échantillon à courte distance.

Dans le sixième chapitre, nous présenterons l'étude de la relaxation structurale à courte échelle par spectroscopie d'émissivité infrarouge. Nous avons élargi le domaine de température. La quantification des entités structurales Q^n misent en jeu au cours du processus de relaxation au dessus de T_g et à l'état liquide sera exposée.

Le septième chapitre présentera les résultats obtenus par une mesure de conductivité ionique en temps. Bien qu'ils sont peu nombreux, ils contribuent avec les autres résultats à la compréhension du phénomène de relaxation structurale.

Nous résumons en conclusion les principaux résultats de notre travail.

Enfin, une série d'annexes regroupe des présentations de méthodologies expérimentales, ainsi qu'une méthode pour évaluer les incertitudes sur les temps de relaxation obtenus par diffusion Brillouin. Une description en détails des systèmes de chauffage LINKAM utilisés dans ce travail fait aussi l'objet d'un annexe.

Dans ce manuscrit nous avons fait le choix de rédiger le contenu des figures en langue anglaise. Nous souhaitons ainsi rendre ce document accessible à un plus large public et nous espérons que cela ne gênera en rien sa lecture.

Phénoménologie des verres

Sommaire

1.1	Histoire du verre	5
1.2	Le verre et la transition vitreuse	6
1.3	Aspect Cinétique de la Transition Vitreuse	8
1.4	Relaxation structurale	9
1.4.1	Définition	9
1.4.2	Expériences en temps : dynamique de relaxation structurale, principe	10
1.5	Discussion sur la relaxation structurale	12
1.5.1	Approche historique : Température fictive	12
1.5.2	Avancées récentes : Hétérogénéité dynamique	12

1.1 Histoire du verre

Le verre est un des matériaux les plus anciens connus depuis l'âge de pierre [l'Ancien 1850, Bimson 1987, Tait 2004]. Les verres d'origine naturelle (volcanique) tels que l'obsidienne ont été les premiers verres utilisés par l'homme pour la fabrication d'armes (couteaux, pointes de flèches), de bijoux et d'objets décoratifs. L'origine du verre fabriqué par l'homme, est mal connue. Différentes séquences de découvertes ont probablement conduit à des processus et des produits semblables dans différents endroits du Moyen-Orient. Une ligne temporelle reprenant les points les plus importants du développement de la science et de la technologie du verre est montrée dans la Figure 1.1.

Au 1^{er} siècle, le développement de la technique de soufflage du verre a représenté une grande révolution dans la fabrication de la verrerie [Mysen 2010]. Au 14^{ème} siècle, la technique de production de verre plat pour les fenêtres a été développée en Lorraine, en France [Mysen 2010]. Au 20^{ème} siècle, l'industrie du verre a connu l'arrivée des fours à flux continu, ce qui a permis la production de verre à une échelle industrielle [Tait 2004, Mysen 2010]. De nos jours, en raison des découvertes continues de

nouvelles propriétés et applications, cette classe de matériaux continue de fasciner la vie des scientifiques. Différents aspects de cette classe de matériaux telles que la transition vitreuse et la relaxation structurale restent mystérieuses.

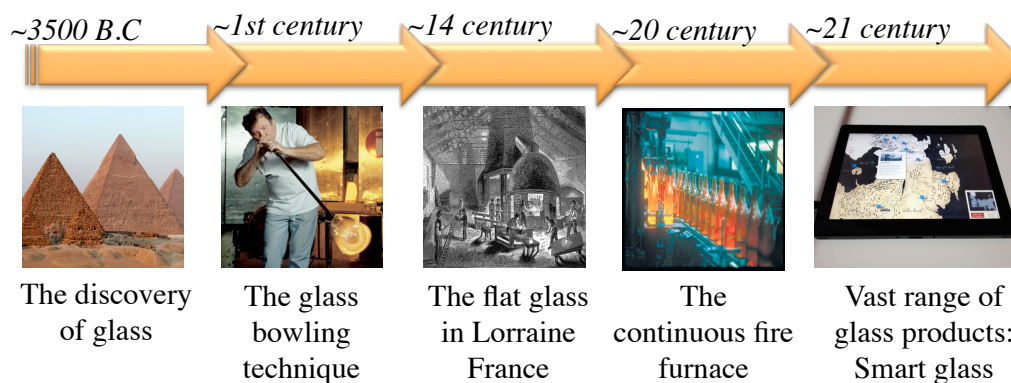


FIGURE 1.1 – Une vue schématique décrivant l'histoire du développement de verre.

1.2 Le verre et la transition vitreuse

Différentes définitions peuvent être attribuées au verre. Il est généralement défini dans un sens large, et ceci parce qu'il présente des propriétés des matériaux à l'état liquide et l'état solide [Debenedetti 2001]. En général, un verre peut être considéré comme un liquide dans lequel un fort ralentissement des mouvements des particules a ruiné sa capacité à évoluer à des échelles temporelles comparables aux temps expérimentaux. Ce dernier se trouve figé dans un état métastable [Debenedetti 2001]. Pour mieux comprendre cette définition, je voudrais me référer au diagramme canonique verre – liquide [Debenedetti 2001] montré dans la Figure 1.2. Ce diagramme (Figure 1.2) illustre la variation du volume d'un verre en fonction de la température. À haute température, le système est donc dans l'état liquide. Lorsque ce liquide est refroidi en dessous de sa température de fusion T_m , deux processus distincts peuvent avoir lieu : la cristallisation ou la vitrification. Le processus de cristallisation est accompagné par une discontinuité de volume à la température de fusion T_m , alors que la formation du verre est caractérisée par un comportement continu de la variation du volume en fonction de la température. En fait, si le liquide est refroidi en dessous de T_m assez rapidement pour que ni la croissance ni la nucléation cristallines ne se produisent, le matériau se trouve dans un état hors équilibre appelé "liquide surfondu SCL" (Figure 1.2)[Debenedetti 2001]. Quand le refroidissement persiste, la mobilité atomique diminue de façon drastique, la viscosité augmente, jusqu'à ce

que le système devienne solide - autour de la température de transition vitreuse T_g . La température de transition vitreuse T_g peut être définie dans ce cas comme la température à laquelle les tangentes aux courbes de $V = f(T)$ du verre et du liquide se croisent (Figure 1.2) [Wong 1976, Jackle 1986, Debenedetti 2001]. Ainsi, la définition souvent retenue est l'existence d'une transition vitreuse.

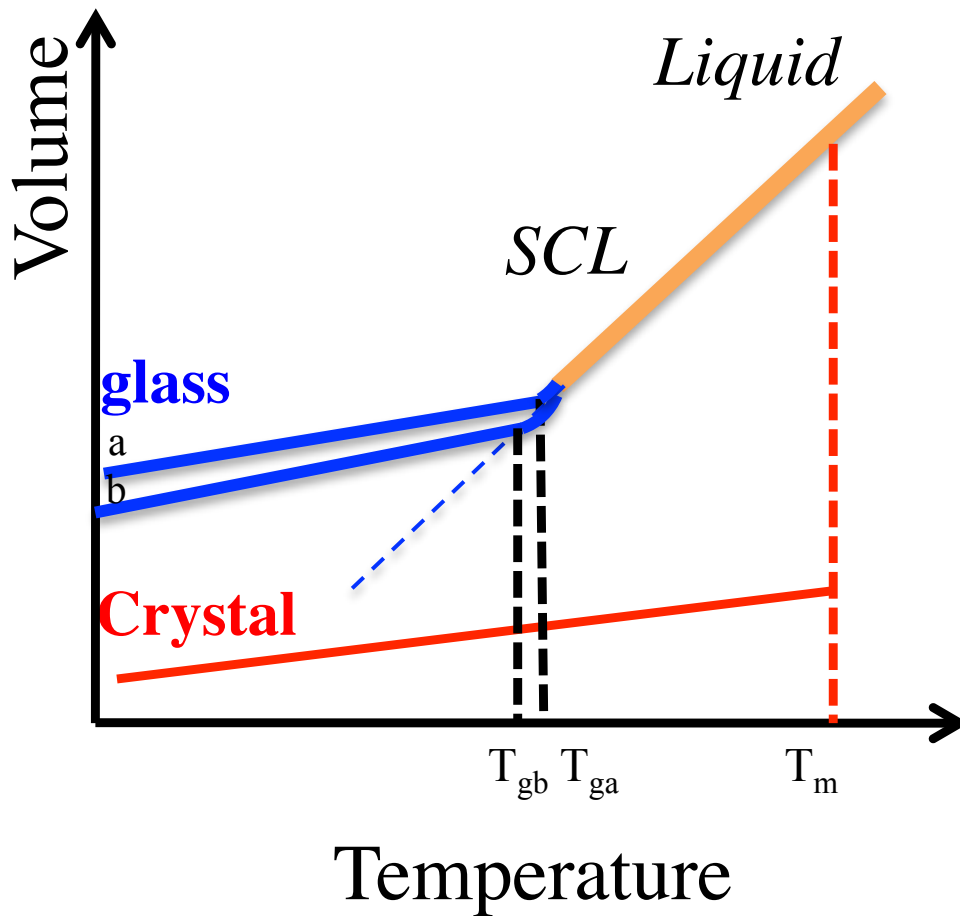


FIGURE 1.2 – Représentation schématique de la dépendance en température du volume à pression constante. La cristallisation est caractérisée par une discontinuité à la température de fusion T_m , alors que l'état vitreux est marqué par un changement progressif de la pente dans la région de transition vitreuse T_g [Debenedetti 2001].

1.3 Aspect Cinétique de la Transition Vitreuse

Avant d'aller plus loin dans la discussion des sections suivantes, il est préférable de revoir la définition de quelques termes que j'utiliserai par la suite. Le "liquide surfondu" désigne le liquide en équilibre sur la plage de température $[T_m, T_g]$. La "transition vitreuse", et la "vitrification" seront utilisées indifféremment pour désigner le passage de l'état surfondu à l'état vitreux par refroidissement.

Comme indiqué plus haut (voir section 1.2), si nous refroidissons un liquide avec une vitesse de refroidissement donnée $\dot{T} = dT/dt$, et si la cristallisation ne se produit pas, les mouvements atomiques se ralentissent lorsque la température s'abaisse jusqu'à ce que cessent ces mouvements à l'échelle du temps de l'expérience. Le matériau se trouve ainsi figé dans un état hors d'équilibre à une certaine température, appelée température de transition vitreuse T_g . Il est alors amorphe et rigide, c'est ce qu'on appelle un "verre". Selon le type de mesure effectuée, la transition vitreuse

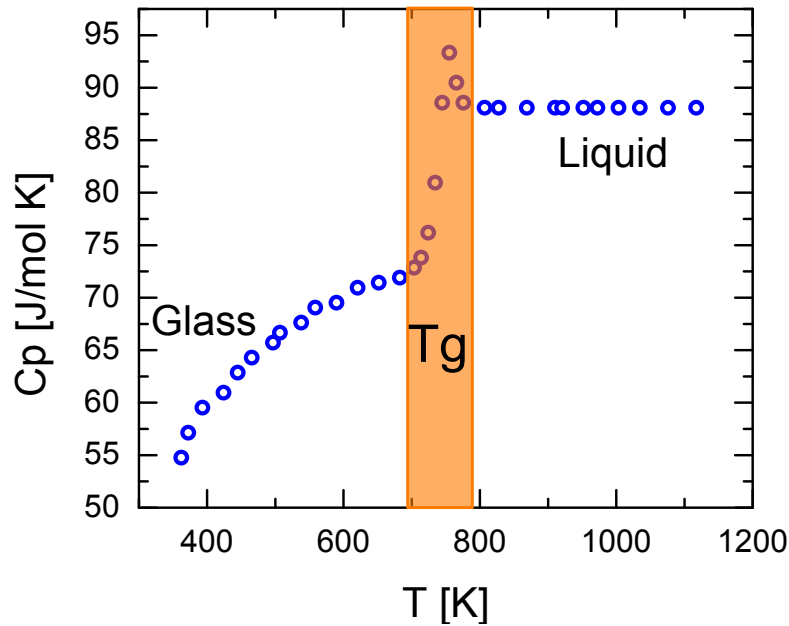


FIGURE 1.3 – Évolution de la capacité calorifique en fonction de la température pour un silicate de sodium $(\text{Na}_2\text{O})_{0,27}-(\text{SiO}_2)_{0,73}$. Les données ont été reproduites à partir la référence [Yageman 1982].

se manifeste comme un processus continu ou discontinu. Pour des grandeurs thermodynamiques extensives telles que le *volume*, l'*enthalpie*, l'*entropie*, il n'y a pas de discontinuité [Mysen 2010]. En revanche, les dérivées de ces grandeurs par rapport à la température, par exemple $C_p = (dH/dT)_p$, $C_v = (dU/dT)_v$ dans la zone

de T_g varient suffisamment rapidement pour être considérées comme subissant une discontinuité. Une telle abrupte discontinuité est illustrée par la Figure 1.3 pour un verre de silicate de sodium $(\text{Na}_2\text{O})_{0,27} - (\text{SiO}_2)_{0,73}$ [Yageman 1982].

Cependant, il faut reconnaître que cette description peut parfois apparaître comme trop simple. La transition vitreuse s'étale souvent sur plusieurs dizaines de degrés. La vitesse de chauffage ou de refroidissement $\dot{T}$ joue un grand rôle en cela. Plus la vitesse de refroidissement est faible, plus grande est la région d'existence du liquide surfondu et plus faible est la valeur de la température affectée à la transition vitreuse [Jackle 1986]. Ce comportement est décrit par les deux lignes (a) et (b) de la Figure 1.2 [Debenedetti 2001]. La conséquence de ceci est que la valeur de la température de transition vitreuse T_g est dépendante du type de mesure qui est effectuée. En général, T_g est d'autant plus élevée que la sonde utilisée pour la mesure a un temps caractéristique plus faible (exemple spectroscopie Brillouin 10^{-10}s) [Askarpour 1993]. On voit apparaître le lien fort existant entre température et temps.

1.4 Relaxation structurale

1.4.1 Définition

Lors du chauffage, le verre est soumis à de multiples phénomènes qui lui permettent d'atteindre son équilibre thermodynamique. Cela se traduit par un réarrangement de sa structure à différentes échelles jusqu'au niveau moléculaire [Donth 2001]. Nous appelons cela "*relaxation structurale*". La dynamique de ce processus est décrite par son temps de relaxation τ , qui représente le temps caractéristique de la propriété physique mesurable pour atteindre l'équilibre.

De nombreux autres processus relaxationnels existent dans les verres à des fréquences plus grandes que celle de la relaxation structurale jusqu'à la limite à très haute fréquence où apparaissent des modes de vibrations [Donth 2001, Binder 2011]. Nous ne nous sommes intéressés dans cette étude qu'à la **relaxation structurale** au voisinage de la transition vitreuse T_g . D'autres processus de relaxation à haute température à fréquence élevée (10^{10} Hz) seront aussi discutés brièvement.

Les méthodes usuelles de caractérisation de la relaxation structurale d'un système correspondent à des mesures en température et ou en temps d'une fonction de relaxation. La fonction de relaxation est la réponse du verre à une perturbation extérieure (température, pression, contrainte...) en fonction du temps. Celle-ci permet de décrire la dynamique structurale. Il est intéressant de noter qu'à des temps très courts

la relaxation observable n'est que partielle et est appelée relaxation microscopique ou relaxation structurale β [Goldstein 1969, Johari 1970, Donth 2001]. Elle est souvent associée à la relaxation structurale dans le domaine de la transition vitreuse [Goldstein 1969, Johari 1970, Ngai 2004].

1.4.2 Expériences en temps : dynamique de relaxation structurale, principe

Les expériences en temps fournissent des informations importantes sur la dynamique de relaxation au voisinage de T_g [Cicerone 1995, Miller 1997a, Miller 1997b, Deschenes 2002, Dutreilh-Colas 2011, Malfait 2008a, Paluch 2013]. Une expérience typique consiste à faire subir au verre un saut de température entre un état hors-équilibre qui correspond à la température ambiante et T_r (T_r proche de T_g), puis le maintenir à température constante T_r . La relaxation structurale est observée par la mesure de l'évolution de certaines propriétés du verre. Ce type d'expériences sera appelé ici "expérience de recuit".

Considérons une propriété thermodynamique Y , par exemple le volume ou l'enthalpie. Lors de la relaxation structurale, trois cas peuvent être distingués en ce qui concerne la variation de cette propriété Y du verre après un saut de température ΔT (voir Figure 1.4).

1. À des températures élevées (dans le liquide), le temps de relaxation est court par rapport à l'échelle de temps de mesure $\tau \ll \tau_{exp}$. La valeur d'équilibre Y_1 est atteinte instantanément et une discontinuité apparente, ΔY est alors observée.
2. Dans le voisinage de T_g , le temps de relaxation devient plus élevé pour atteindre la valeur d'équilibre Y_2 . Une évolution progressive de Y jusqu'à sa nouvelle valeur d'équilibre est observée.
3. Lorsque la température est très faible (par exemple à la température ambiante), le temps de relaxation est très long, aucun changement configurationnel pendant la mesure ne peut être observé. Ainsi, la structure du verre est figée.

Pour observer les phénomènes de relaxation, on se placera donc dans le cas 2, autour de T_g : c'est la variété des expériences qui sont mises en place, chacune avec son temps caractéristique τ_{exp} qui permet d'atteindre la variété des phénomènes qui contribuent à la relaxation.

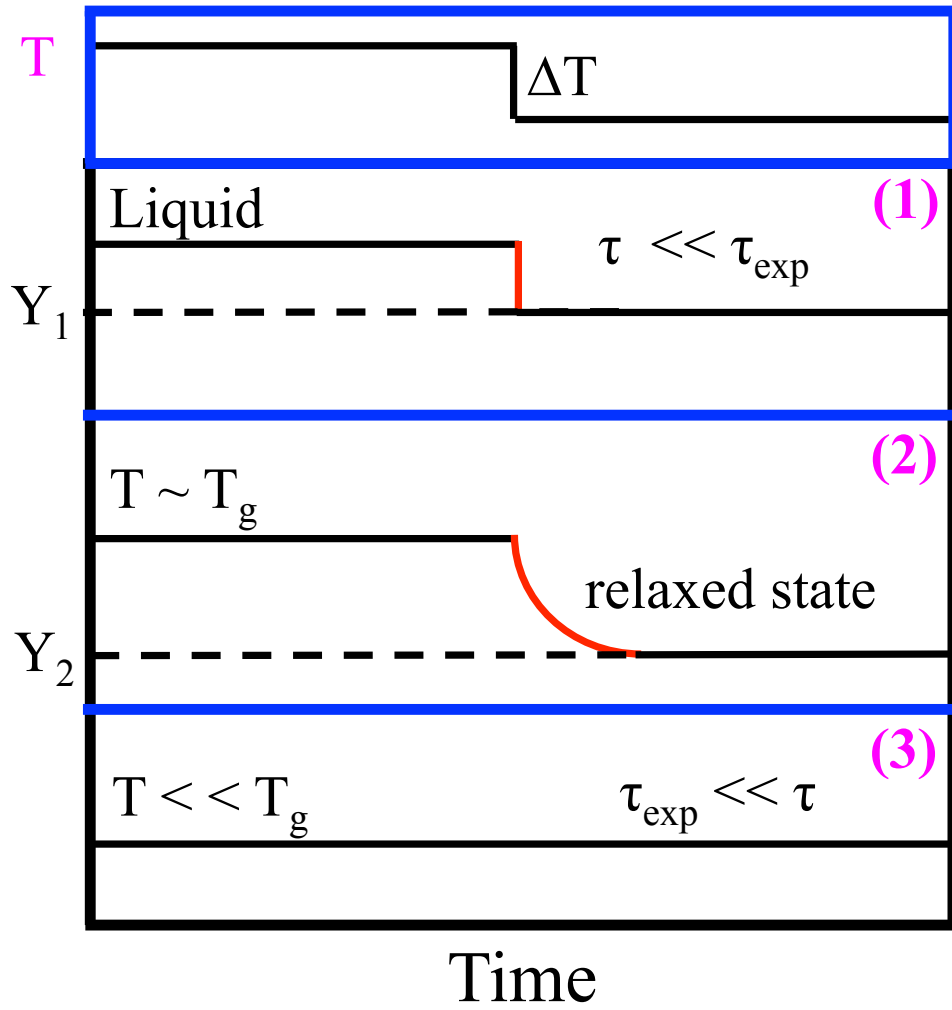


FIGURE 1.4 – Suivi d'une propriété Y au cours de la relaxation structurale à différentes températures : dans le liquide (1), au voisinage de T_g (2) et à une température bien plus faible que la T_g (3), après un changement brusque de température ΔT (carré bleue en haut). La ligne en pointillés indique les valeurs d'équilibre.

1.5 Discussion sur la relaxation structurale

1.5.1 Approche historique : Température fictive

En 1946, Tool a introduit le concept de "température fictive" (notée T_f) pour rendre compte de l'état structurale du verre [Tool 1946]. T_f est la température à laquelle la structure du verre serait à l'équilibre. On peut aussi dire que la température fictive est celle à laquelle l'énergie potentielle du verre est égale à celle du liquide. Dans une expérience de recuit à une température donnée T_r , la température fictive T_f évolue jusqu'à atteindre la valeur T_r , à condition que la durée du recuit le permette [Tomozawa 2008].

La mesure d'une grandeur caractéristique du matériau en fonction de la température laisse souvent apparaître deux régimes : un régime vitreux (hors équilibre) et un régime liquide (équilibre). Certains travaux présentent la mesure de la température fictive T_f , comme le point d'intersection entre la droite d'équilibre et la droite hors équilibre [Reibstein 2011]. Il est aussi possible de mesurer la température fictive d'un échantillon par calorimétrie [Tangeman 2001] ou par spectroscopie Infra-rouge [Tomozawa 2008].

Le modèle de Tool–Narayanaswamy [Narayanaswamy 1971] a été introduit en 1971 pour décrire la dépendance instantanée du temps de relaxation à la température fictive du verre. Ce modèle a été exprimé comme suit :

$$\tau(t) = \tau_0 \exp \left[\frac{x\Delta H}{RT_r} + \frac{(1-x)\Delta H}{RT_f(t)} \right] \quad (1.1)$$

où x est un paramètre de non-linéarité, ΔH est l'énergie d'activation, T_r et T_f sont respectivement la température de recuit et la température fictive du verre, R est la constante des gaz parfaits. La valeur de x varie entre 0 et 1, la relaxation est purement dépendante de la température lorsque $x = 1$ et devient de plus en plus dépendante de la structure quand x diminue.

Cette approche associe un unique paramètre pour décrire l'état d'équilibre du verre, par conséquent elle n'est pas adaptée à l'existence de multiples échelles temporelles caractérisant l'évolution vers l'équilibre dans certains verres [Ritland 1956].

1.5.2 Avancées récentes : Hétérogénéité dynamique

L'origine de la dynamique hétérogène de relaxation structurale est un sujet "vif" de grand intérêt pour la communauté des physiciens des matériaux vitreux [Cicerone 1995, Cicerone 1996, Ediger 1996, Miller 1997b, Ediger 2000, Wang 2000, Vollmayr-Lee 2002, Ranko 2011]. Dans le cas d'une évolution linéaire dans le temps de la grandeur Y à

l'échelle infinitésimale, on écrira qu'au cours d'un temps dt , la grandeur Y varie de $dY = -aYdt$, qui est une équation différentielle du premier ordre. Sa solution est :

$$Y(t) = Y_0 \exp(-at) \quad (1.2)$$

où on pose habituellement $a = 1/\tau$. La grandeur τ apparaît ici comme une grandeur homogène à un temps. Elle est caractéristique du phénomène ici décrit, c'est la valeur que l'on retient habituellement comme temps de relaxation. On écrira ainsi :

$$Y(t) = Y_0 \exp(-t/\tau) \quad (1.3)$$

Cette description rend bien compte de l'évolution de la grandeur Y lorsque celle-ci est due à un unique phénomène de relaxation caractérisé par le temps τ . Les phénomènes réelles sont souvent plus complexes, provoqués par plusieurs phénomènes de relaxation simultanés. On écrira alors

$$Y(t) = \sum_{i=1}^n A_i \exp\left(\frac{-t}{\tau_i}\right) \quad (1.4)$$

pour signifier que les variations de Y proviennent de la contribution de n phénomènes de relaxation différents, τ_i représentant le temps de relaxation du $i^{\text{ème}}$ phénomène. Lorsque l'on ne connaît pas le nombre n des phénomènes intervenant on modélise bien les variations de Y avec le temps, en utilisant une exponentielle étirée décrite comme suit :

$$Y(t) = \left[A \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \right]^\beta \quad (1.5)$$

avec $0 < \beta < 1$. L'exposant (paramètre d'étirement) β peut prendre des valeurs très différentes en fonction de la nature de la variable pour laquelle la relaxation a été mesurée. Par exemple, dans la relaxation structurale de B_2O_3 observée à la transition vitreuse, l'enthalpie et l'indice de réfraction évoluent selon une loi décrite par une exponentielle étirée dont l'exposant β vaut respectivement 0,65 et 0,83 [Donth 2001].

1.5.2.1 Origine de l'idée de la dynamique hétérogène

L'origine microscopique de ce comportement a souvent été attribuée à des hétérogénéités dynamiques apparaissant pendant le processus de vitrification. En général, deux approches différentes pourraient décrire l'écart par rapport à une évolution exponentielle simple : une dynamique spatialement *homogène* ou *hétérogène* [Richert 1994]. Ces scénarios sont représentés schématiquement dans la Figure 1.5. Dans le premier cas (homogénéité spatiale), l'évolution temporelle de

$Y(t)$ est une exponentielle étirée, pouvant provenir d'une corrélation hiérarchique entre des événements successifs de relaxation dus aux interactions coopératives entre unités identiques qui relaxent (chaque entité relaxe puis déclenche la relaxation de sa voisine, toutes ces entités relaxant avec le même temps caractéristique) [Richert 1994, Ediger 2000]. Dans le deuxième cas (hétérogénéité spatiale), l'évolution temporelle de $Y(t)$ est aussi une exponentielle étirée, pouvant provenir d'une distribution de processus de relaxation, chacun avec une barrière énergétique et une constante de temps caractéristique. Cette distribution est favorisée par l'existence de fluctuation de densité et de composition connus dans les verres [Richert 1994, Donati 1999, Ediger 2000, Vidal Russell 2000, Deschenes 2002, Paluch 2013].

Comme nous allons le voir au paragraphe suivant, les expériences tendent à montrer que c'est effectivement ce dernier scénario qui décrit le mieux la réalité.

1.5.2.2 Mise en évidence expérimentale

Le caractère spatialement hétérogène de la dynamique a pu être mis en évidence [Weeks 2000] par des mesures directes de spectroscopie confocale dans le cas des systèmes colloïdaux qui présentent une échelle de temps et de taille parfaitement adaptée à ce type d'étude (voir la Figure 1.6). Chaque région a un temps de relaxation propre bien défini et différent de celui des régions voisines, et ceci pendant un certain temps avant une évolution vers une nouvelle répartition de temps de relaxation dans le système. On peut ainsi définir des régions lentes ou rapides [Weeks 2000]. Elles vont évoluer dans le temps et leur positionnement dans l'espace varie comme le symbolise bien la Figure 1.6.

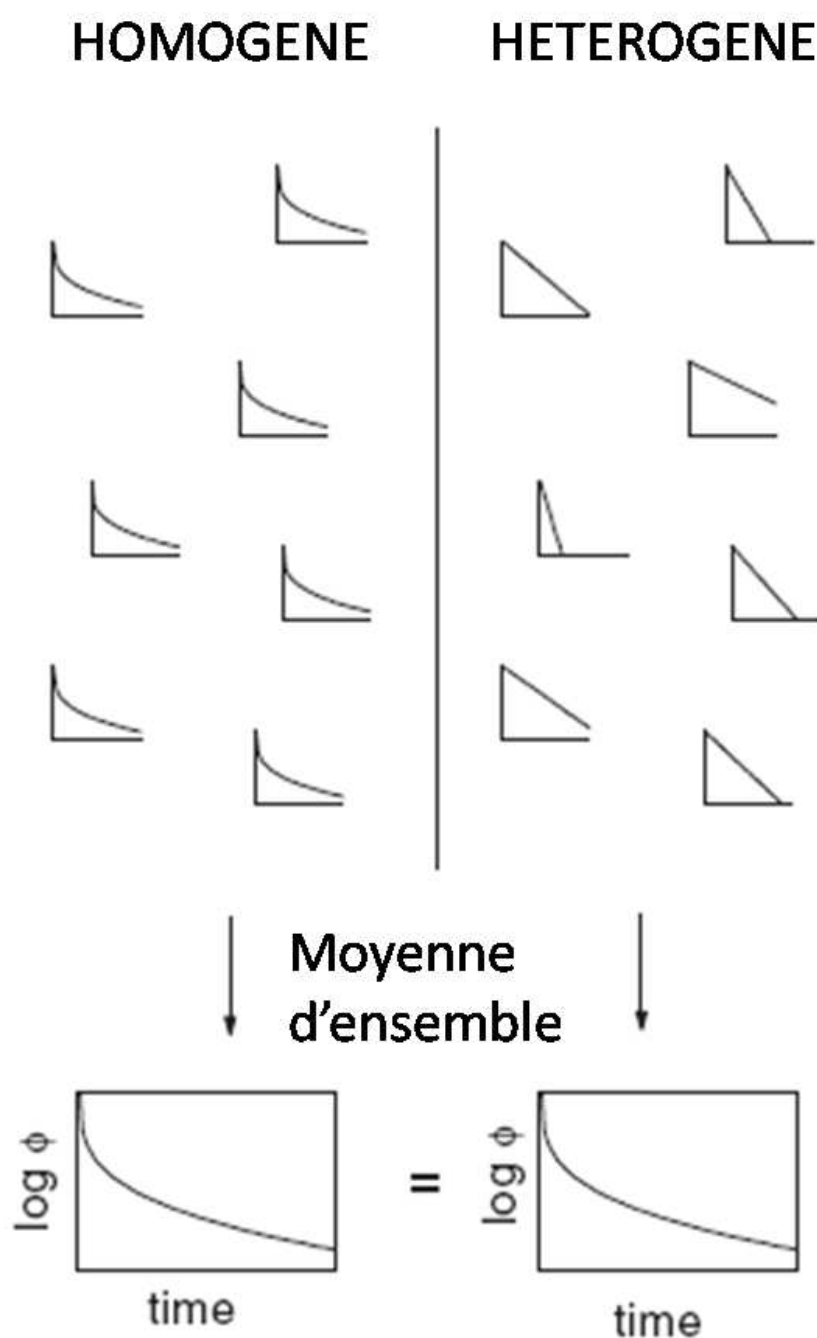


FIGURE 1.5 – Modélisation des deux scénarios possibles pour expliquer le caractère étiré des fonctions de relaxation. Dans la partie haute de cette figure sont représentés schématiquement les variations temporelles d'une grandeur provoquées par les différents phénomènes de relaxation existant dans le matériau.

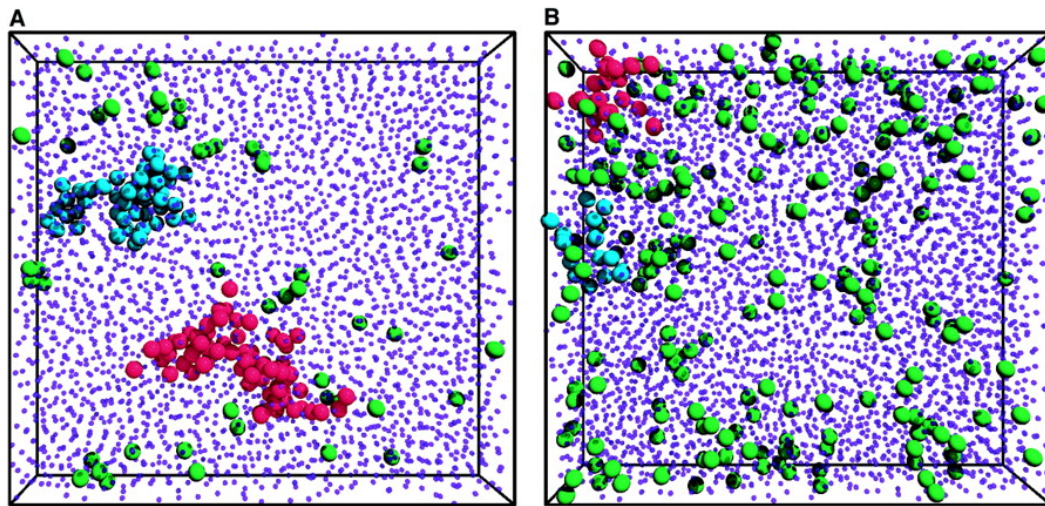


FIGURE 1.6 – Image de spectroscopie confocale d’une solution colloïdale de poly-(methylmethacrylate) dans l’état vitreux (A) et liquide surfondu (B). Les particules les plus rapides sont grossies et représentées en différents couleurs (la couleur montre la taille des clusters). On voit très clairement des groupes de particules rapides, notamment celui mis en évidence sur cette image tirée de la référence [Weeks 2000].

Structure et relaxation structurale

Sommaire

2.1	Topologie	17
2.1.1	Notion d'échelle	17
2.1.2	Rappel de la structure de la silice	19
2.1.3	Structure d'un verre de silicate d'alcalin	19
2.2	Relaxation structurale dans les verres d'oxydes	27
2.2.1	La silice	27
2.2.2	Les verres multi-composants	27
2.3	Des questions, des idées	28
2.3.1	Idée de suivie des dynamiques à différents échelles d'espace	29
2.3.2	Choix de la composition vitreuse étudiée	30
2.3.3	Préparation des échantillons	30
2.3.4	Outils expérimentaux	30

2.1 Topologie

2.1.1 Notion d'échelle

La structure des verres peut être étudiée à différentes échelles [Greaves 2007], [Stebbins 1995, Le Saout 2002a, Massiot 2013]. Les méthodes traditionnelles de diffraction [Susman 1991, Price 1996, Greaves 2007] et de spectroscopie [Gervais 1987, Farnan 1992], [Bonafous 1995, Micoulaut 2005] ont permis de mettre en évidence une échelle à courte distance au niveau de la première sphère de coordination qui, dans la majorité des cas, est similaire à celle des phases cristallisées correspondantes (exemple : la silice). Mais les verres sont dotés d'un ordre partiel à moyenne distance et dépourvus d'ordre à longue distance : ils ne possèdent pas l'arrangement périodique des atomes caractéristique du cristal [Greaves 2007]. Ci-dessous, une présentation

des différentes échelles de la structure du verre.

Echelle à courte distance C'est une échelle locale : elle décrit la base de la structure il s'agit souvent d'un polyèdre. Les paramètres décrivant ce polyèdre sont ensuite explicités : la liaison interatomique A-X, longueur des liaisons A-X et angles intrapolyédraux X- A-X. Les distances caractéristiques vont de quelques Angströms au nanomètre. Les spectroscopies Raman [Mysen 1992a, Mysen 1992b, Le Saout 2002a, Malfait 2008b, Malfait 2009] et Infrarouge [Gervais 1987], [De Sousa Meneses 2006b, De Sousa Meneses 2006a], [De Sousa Meneses 2013] et RMN [Stebbins 1995, Massiot 2013] ainsi que la diffraction des rayons X et des neutrons [Susman 1991, Price 1996, Greaves 2007] permet généralement d'apporter ces informations structurales.

Echelle à moyenne distance A cette deuxième échelle, on s'intéresse à la façon dont les unités structurales sont connectées entre elles. Les paramètres descriptifs sont : l'angle interpolyédral A-X-A et les angles de torsion. Alors que dans l'échelle précédente on peut encore parler d'ordre local, à cette échelle le désordre apparaît déjà au travers des distribution d'angles. Les distances caractéristiques sont de l'ordre d'une dizaine de nanomètres. Certaines informations structurales à cette échelle peuvent toujours être obtenues par spectroscopies Raman, Infrarouge, diffraction des rayons X et des neutrons. La distribution d'angles A-X-A peut généralement être obtenue par résonance magnétique nucléaire [Maekawa 1996, Clark 2004].

Echelle à longue distance Fluctuations de densité sur de longues distances : il existe de plus des fluctuations de densité à longue distance, qui donnent lieu à des hétérogénéités de l'ordre de quelques dizaines-centaines de nanomètres. Ces fluctuations ont des conséquences sur les propriétés des matériaux qui sont accessibles notamment par diffusion Brillouin de la lumière [Champagnon 2000, Le Parc 2001, Reibstein 2011].

Dans ce travail, nous regrouperons les échelles a et b que nous nommerons structure à courte distance. Cette échelle sera étudiée par spectroscopie Raman et Infrarouge. L'échelle à longue distance représente les fluctuations de densité et sera étudiée par spectroscopie Brillouin.

2.1.2 Rappel de la structure de la silice

2.1.2.1 Ordre à courte distance

La silice est un verre prototype des verres d'oxydes. Le réseau de la silice constitue la matrice de base qui structure les verres silicatés contenant un ou des oxydes modificateurs. La structure à courte distance de la silice est similaire à celle des phases cristallisées correspondantes [Greaves 2007]. Les phases cristallines correspondantes sont multiples, la plus connue est la phase SiO_2 -quartz. Les premières données sur la structure à courte distance du verre proviennent des mesures de diffraction des rayons X de Mozzi et Warren [Mozzi 1969].

Les distances Si-O, Si-Si et O-O sont très proches de celles de la silice cristalline. Le tableau 2.1 représente des évaluations de distances interatomiques par différentes mesures [Hulme 1991, Wright 1990, Wright 1994].

TABLE 2.1 – Paramètres décrivant l'échelle à courte distance pour la silice

Liaison	Distance(Å)	Coordinnence	Technique	Référence
Si-O	$1,608 \pm 0,004$	$3,85 \pm 0,16$	neutrons	[Wright 1994]
Si-Si	$3,077 \pm 0,111$	4,0	neutrons	[Wright 1994]
O-O	$2,626 \pm 0,006$	$5,94 \pm 0,23$	neutrons	[Wright 1994]
Si-O	$1,626 \pm 0,004$	$3,77 \pm 0,12$	X-Rays	[Hulme 1991]
Si-Si	$3,077 \pm 0,111$	4,0	X-Rays	[Hulme 1991]
O-O	$2,657 \pm 0,012$	$6,15 \pm 0,38$	X-Rays	[Hulme 1991]

2.1.2.2 Ordre à moyenne distance

L'ordre à moyenne distance est défini par l'existence des anneaux constitués de tétraèdres SiO_4 liés entre eux par les sommets [Shimodaira 2006, Papatheodorou 2009]. La preuve de l'existence des cycles est basée principalement sur les données provenant de la diffusion Raman et concernant les bandes D_1 et D_2 attribuées respectivement aux vibrations des cycles à quatre et trois tétraèdres [Shimodaira 2006, Papatheodorou 2009].

2.1.3 Structure d'un verre de silicate d'alcalin

Une grande quantité de travaux ont été réalisés afin de déterminer les structures de verres silicatés d'alcalins : des silicates de sodium, de potassium, de césium, et de

rubidium [Matson 1983, Malfait 2008b, Malfait 2009, Bykov 2000]. A notre connaissance, la majeure partie des investigations consacrées aux silicates de sodium n'ont utilisé qu'une ou deux techniques expérimentales, parfois couplées avec une étude de simulation.

2.1.3.1 Ordre à courte distance

De façon générale, si aucune dépolymérisation n'a eu lieu, les atomes de silicium sont entourés par quatre oxygènes pontants (*en Anglais* BO : Bridging Oxygens). Si un cation modificateur tel que Na^+ est introduit dans la matrice de silice, les atomes de silicium peuvent avoir un, deux, ou même trois oxygènes non-pontants (*en Anglais* NBO : Non-Bridging Oxygens) comme premiers voisins dans le schéma dans la Figure 2.1 [Greaves 1981, Farnan 1992, Brawer 1975].

Afin de déterminer l'ordre structurale à courte distance (environnement atomique

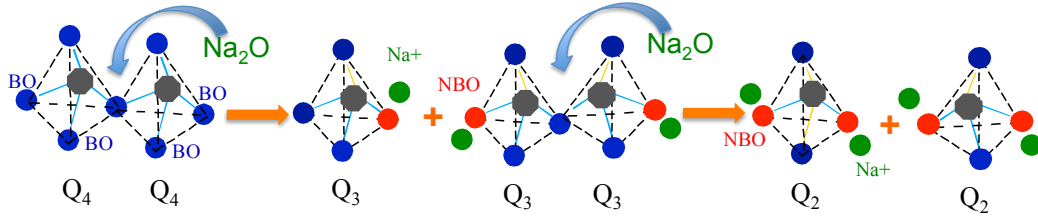


FIGURE 2.1 – Description schématique décrivant le processus de la dépolymérisation du réseau silice (rupture de la liaison Si–O–Si) lors de l'insertion d'un oxyde modificateur (dans ce cas, Na_2O), générant différentes unités structurales Q^n .

proche d'un atome de silicium et d'oxygène), Huang et Cormack [Chengde 1990] ont toutefois tenté de corréler plusieurs techniques spectroscopiques et de diffraction avec des simulations numériques sur trois compositions contenant respectivement 5, 15 et 30% molaire de Na_2O . Le paramètre nécessaire à la description de cet ordre à courte distance est le nombre de plus proches voisins, autour de l'atome d'oxygène. Les distances Si–O, Si–Si, O–O ou bien Na–O dans un échantillon à 20% obtenus à partir des calculs de simulations par dynamique moléculaire et expériences de diffraction des neutrons [Ispas 2002, Zotov 1998] sont représentées dans le tableau 2.2.

Ispas et al. [Ispas 2002] ont montré par simulation numérique de dynamique moléculaire que le pic de diffraction Si–O s'élargit lorsque la concentration en oxyde modificateur Na_2O augmente. Ce pic se divise en deux pics distincts à 30% molaire de Na_2O : un est proche de ou légèrement au-dessous de $1,6\text{\AA}$ et l'autre près

TABLE 2.2 – Paramètres décrivant l'échelle à courte distance pour un silicate de sodium [Ispas 2002, Zotov 1998]

Liaison	Simulation		Diffraction de Neutrons	
	Distance(Å)	Coordinnence	Distance(Å)	Coordinnence
Si–O	1,63	4,0	1,63	4
Si–Si	3,06	3,5	3,06	3,6
O–O	2,66	5,5	2,61	5,5
Na–O	2,28	5,4	2,45	4,3

de 1,65Å. Cet élargissement résulte probablement d'un recouvrement des Si-NBO et Si-BO. Ces simulations sont en accord avec des données de la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) qui indiquent également que les distances de Si-BO et Si-NBO sont différentes [Lee 2003].

La structure des verres de silicates d'alcalins a été également examinée par spectroscopie vibrationnelle Raman [Brawer 1975, Malfait 2009, Chligui 2010] et Infrarouge [De Sousa Meneses 2013]. Plusieurs auteurs [McMillan 1992, Mysen 1992a] ont attribué les principaux pics dans les spectres Raman de ces verres aux vibrations d'étirement antisymétrique de la liaison Si–NBO/BO dans les espèces structurales Q^n $n= 4, 3, 2$ avec n représente le nombre d'oxygènes pontants, ainsi qu'aux vibrations de déformation de l'angle de liaison Si–O–Si.

Dans une étude récente Malfait [Malfait 2007] a réalisé des études quantitatives par spectroscopie Raman et RMN sur une série de verres des systèmes M_2O-SiO_2 avec $M= Na, K, Rb, \text{ et } Cs$. Selon une méthode de déconvolution des spectres Raman basée sur des calculs statistiques, il a donné une distribution des entités Q^n en fonction de la concentration en oxyde alcalin.

Les résultats par spectroscopie vibrationnelle ont été confirmés par les données du ^{29}Si MAS NMR (MAS : Magic Angle spinning) [Brandriss 1988, Maekawa 1991, Olivier 2001, Zhang 1996]. La Figure 2.2 représente une quantification des entités Q^n dans le système Na_2O-SiO_2 .

2.1.3.2 Ordre à moyenne distance

Il peut être défini comme l'organisation structurale à une échelle plus grande que pour le cas précédent : notamment les anneaux de tétraèdres SiO_4 . . . Comme dans le cas de la silice, la spectroscopie de diffusion Raman a mis en évidence dans des si-

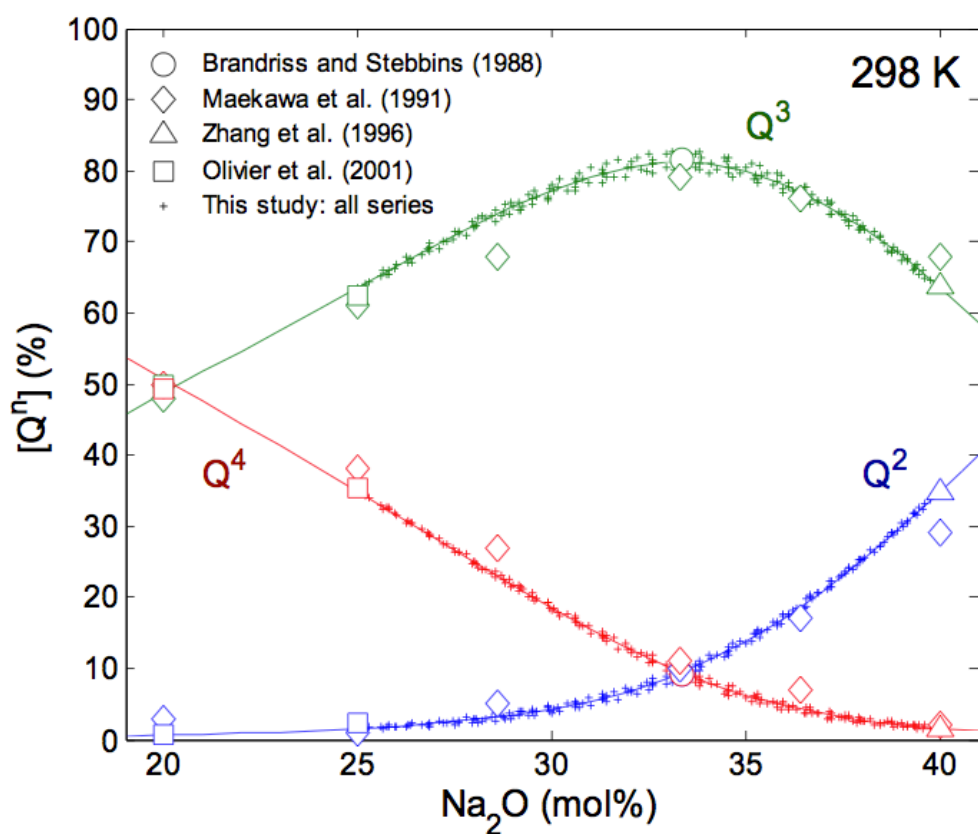


FIGURE 2.2 – Quantification des entités Q^n dans le système $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ à la température ambiante. Un bon accord entre les résultats obtenus par spectroscopie Raman (petits symboles +) [Malfait 2007] et par RMN [Brandriss 1988, Maekawa 1991, Olivier 2001, Zhang 1996].

licates à faible concentration en alcalin, l'existence d'un enchainement de tétraèdres reliés entre eux pour former des cycles ou anneaux à 3 et 4 tétraèdres.

Dans un verre de silicate d'alcalin, à l'état liquide la mobilité des ions alcalins est plus élevée de plusieurs ordres de grandeurs que celle des ions du réseau silice [Meyer 2004]. Plusieurs scénarios ont été proposés pour expliquer une telle différence. Ceux-ci mènent à des idées qui proposent l'existence de canaux préférentiels de diffusion d'ions alcalins dans la matrice de Si-O [Angell 1981, Greaves 1985]. Ces systèmes révèlent à une échelle caractérisant l'ordre à moyenne distance des canaux dans lesquels sont confinés les ions alcalins. Le modèle de Greaves [Greaves 1985] du réseau aléatoire modifiée (MRN) représente une bonne description de ces structures [Greaves 1985].

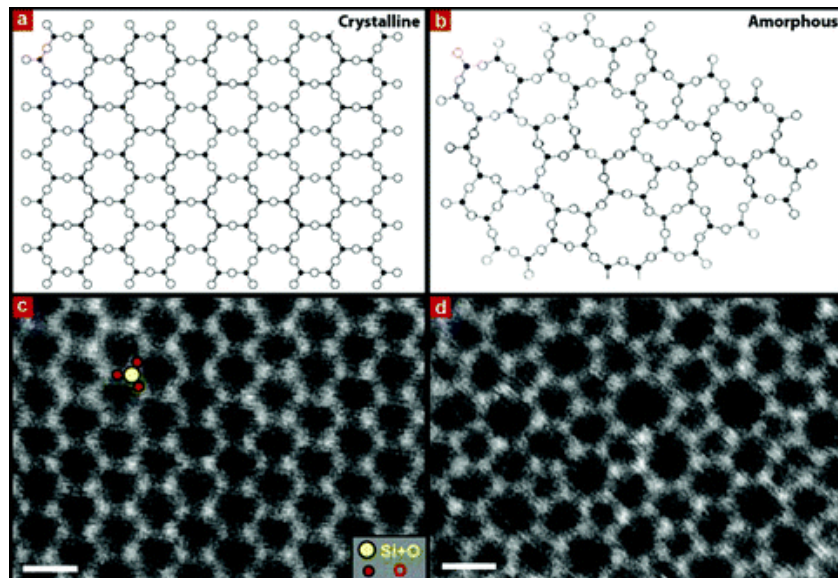


FIGURE 2.3 – Image MET et identification atomique pour un verre de silice en 2D. (a,b) Le modèle de Zachariasen pour un cristal et un verre en 2D. (c,d) Image MET à résolution atomique pour un cristal et verre de silice sur un support de graphene. La barre d'échelle est de 5 Å. Le paramètre de maille de la phase cristalline de la silice est de 5.3 Å [Huang 2012].

Modèle du réseau aléatoire modifié : Modèle de Greaves La description du modèle aléatoire continu donné par Zachariasen [Zachariasen 1932] a été, par la suite, mise en défaut sur les verres d'oxydes contenant des modificateurs, comme dans le cas d'un silicate d'alcalin. Dans son modèle, Zachariasen [Zachariasen 1932] suppose un réseau continu sans ordre à longue distance. Dans le cas du verre de silice,

par exemple, le réseau serait formé par l'enchaînement désordonné des tétraèdres SiO_4 , les angles des liaisons Si–O–Si ainsi que les distances interatomiques étant distribuées statistiquement autour des valeurs observées dans le cristal correspondant. Ceci définit donc un désordre géométrique. Zachariasen a fourni une image spéculée du réseau amorphe de la silice, où les tétraèdres SiO_4 forment des anneaux de différents tailles : anneaux à 3, 4, 5...etc, et on définit alors un désordre topologique (voir Figure 2.3). Récemment, une étude [Huang 2012] réalisée par microscopie électronique à transmission (MET) et balayage (SMET) a fourni une image de la silice en 2D qui colle parfaitement avec le modèle théorique de Zachariasen (Figure 2.3).

En effet, des simulations de dynamique moléculaire [Smith 1995] en accord avec

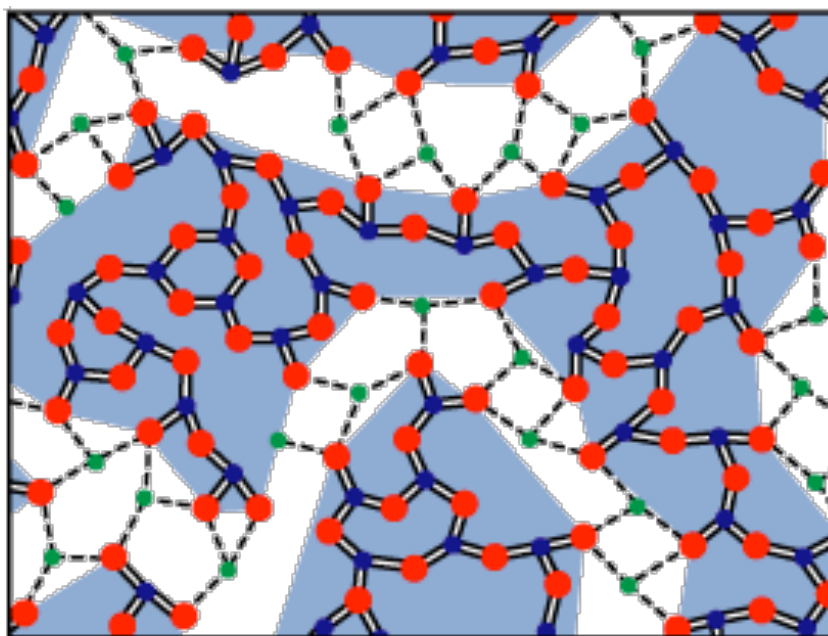


FIGURE 2.4 – Structure d'un verre de silicate de sodium selon le modèle de réseau aléatoire (MRN) : Oxygènes (NBO et BO) sont représentés par des sphères rouges, le silicium (Si) par les sphères bleues et le sodium (Na) par les petites sphères vertes. Les cations de sodium (Na^+) sont principalement coordonnés à des NBO et vice versa) [Greaves 1985].

les données expérimentales de diverses techniques telles que l'absorption des rayons X (XAFS) [Greaves 1990] et la RMN [Maekawa 1991] ont montré l'existence d'une microségrégation des modificateurs. Ainsi, les alcalins forment des canaux bordés par des oxygènes non pontants du réseau silicaté. Un modèle, proposé par Greaves [Greaves 1985] et prenant en compte ces résultats, peut être exploité pour rendre compte des différents propriétés de transport et mobilité des alcalins dans ces verres. Il s'applique dans le cas d'un verre ayant un réseau silicaté et contenant des alcali-

lins : le modèle du réseau modifié aléatoirement (MRN : Modified Random Network) [Greaves 1985]. La Figure 2.4 représentant ce réseau, met en évidence l'existence de zones riches en modificateurs. Des chemins de percolation permettant la migration des modificateurs peuvent être déterminés par connexion des oxygènes non pontants. On peut ainsi identifier les limites des chemins de conduction.

Meyer [Meyer 2004] a confirmé par des études de diffusion inélastique des neutrons (INS) et dynamique moléculaire (MD) l'existence de ces canaux de diffusion dans la structure des verres de di-, tri- et tétra-silicates sodium à température ambiante et à haute température (liquide). Dans les expériences de diffusion des neutrons, la quantité mesurée est le facteur de structure élastique $S(q, \omega = 0)$. La Figure 2.5 représente le facteur de structure élastique du trisilicate de sodium à l'état vitreux et à l'état liquide. Le maximum à $q \approx 1,7 \text{ \AA}^{-1}$ correspond à la dépolymérisation du réseau silicaté (caractérisé par un ordre à une distance de l'ordre de $3 - 4 \text{ \AA}$). L'intensité du signal à ce vecteur d'onde ($q \approx 1,7 \text{ \AA}^{-1}$) diminue, lorsque la température augmente en raison de la dilatation thermique du réseau de silice, et augmente avec la teneur en sodium, ce qui traduit une forte dissociation de la liaison Si-O. En revanche, $S(q, \omega = 0)$ montre un épaulement à $q_1 \approx 0,9 \text{ \AA}^{-1}$, qui augmente avec la température. Ceci indique une croissance de corrélation des arrangements atomiques à des distances autour de $6-8 \text{ \AA}$. L'intensité de ce pic augmente aussi avec la teneur en sodium, alors que sa position reste constante. La Figure 2.5 (b) montre une simulation MD du spectre de diffusion élastique des neutrons du trisilicate de sodium. Cette simulation s'ajuste parfaitement aux valeurs expérimentales. L'étalement en vecteur d'onde de l'épaulement autour de q_1 signifie d'après ces auteurs une distribution non-homogène des ions sodium à cette échelle de longueur de $6-8 \text{ \AA}$. Cela est illustré par la structure obtenue par des simulations de dynamique moléculaire et montrée par la Figure 2.5 (c) [Meyer 2004]. Cet aperçu donne une image claire des canaux de diffusion de sodium (en bleu dans la Figure 2.5 (c)) qui percolent à travers le réseau de Si-O (en jaune et rouge dans la Figure 2.5 (c)). Cette étude montrent également que les canaux de diffusion du sodium ne sont affectés ni par les changements de température de l'état vitreux de 300 K à l'état liquide, ni même par un changement de la concentration de sodium (les signatures des canaux de diffusion sont présentes dans les di-, tri et tétra-silicates de sodium). Bien sûr, il y a une limite inférieure de la concentration de sodium en dessous de laquelle le verre présente une séparation de phase [Haller 1974].

Le type d'oxygène auquel les alcalins sont liés est crucial pour spécifier la structure du réseau. Pour un verre de silicate de sodium, les ions de sodium (Na^+) sont principalement reliés à des oxygènes non-pontants (NBO), tandis que les oxygènes

pontants sont liés à deux atomes de silicium. Les voies de percolation pour la diffusion des cations modificateurs (Na^+) peuvent être visualisées en connectant les oxygènes non pontant (NBO) ensemble. La Figure 2.4 montre une image schématique de la structure d'un verre de silicate d'alcalin selon le modèle MRN qui est en parfait accord avec les résultats expérimentaux et théoriques ci-dessus. On notera ainsi la grande similitude entre la Figure 2.4 (modèle MRN) et la Figure 2.5 (c) (simulation MD).

Ainsi, ces images font apparaître au minimum deux environnements différents : (i)

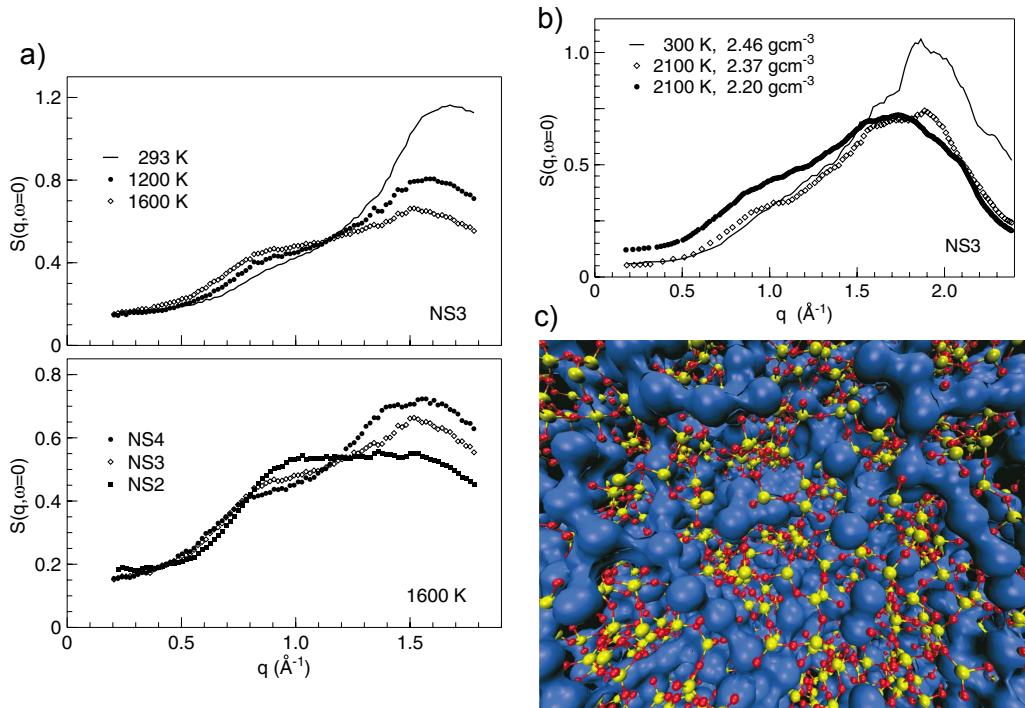


FIGURE 2.5 – (a) Evolution du facteur de structure élastique avec la température (figure en haut) et avec la concentration de sodium (en bas). NS2, NS3, NS4 signifient respectivement di-, tri- et tétra-silicate de sodium. (b) Facteur de structure élastique de tri-silicate de sodium obtenue par dynamique moléculaire. (c) Structure de tri-silicate de sodium obtenu par dynamique moléculaire : Les sphères bleues qui sont connectées les unes aux autres représentent des atomes de sodium. Le réseau silicaté est dessiné par des sphères jaunes qui présentent les atomes de silicium (Si) et des sphères rouges qui présentent les atomes d'oxygène (O). Les données sont prises de la référence [Meyer 2004].

une région formée par des tétraèdres à proximité des voies de diffusion des ions Na^+ (sur les bords de la chaîne Si–O–Si) et (ii) une région contenant des tétraèdres de la structure silice. Sur une échelle à longue distance, il est possible que l'existence de ces deux régions impliquent l'existence de contributions distinctes dans le processus

de relaxation structurale, entraînant d'éventuelles sources d'hétérogénéités dynamiques. Cette hypothèse sera longuement discutée dans la suite de ce manuscrit.

2.2 Relaxation structurale dans les verres d'oxydes

2.2.1 La silice

Plusieurs études sur la relaxation structurale sur la silice ont été menées [Tomozawa 1994, Agarwal 1997, Levelut 2005, Le Parc 2001, Parc 2002, Ryu 2006, Tomozawa 2008, Dutreilh-Colas 2011]. Dans leur travail sur les cinétiques de relaxation de la silice à haute température par spectroscopie Raman, Colas et al. [Dutreilh-Colas 2011] ont réalisé pour la première fois des études de dynamique de relaxation au dessus de T_g beaucoup plus longues (allant jusqu'à 53 heures) que celles proposées par les modèles existants et les expériences réalisées [Ryu 2006, Tomozawa 2008]. Les spectres Raman montrent que la relaxation de la structure provoque un changement d'angles de liaisons Si-O-Si.

Les travaux de [Davis 1995, Agarwal 1995, Davis 1996, Agarwal 1997, Hepburn 2001, Tomozawa 2005, Tomozawa 2008] réalisés par spectroscopie infrarouge en suivant le mode à 2260 cm^{-1} durant un traitement isotherme démontrent l'influence de la température fictive, l'influence d' H_2O , mais aussi l'influence d'autres impuretés telles que le chlore sur le temps de relaxation. Tomozawa a également démontré qu'à haute température la relaxation collective de l'ensemble du réseau domine tandis qu'à basse température le processus de relaxation assisté par diffusion d'impuretés est prépondérant.

Les travaux de Le Parc ont porté principalement sur l'évolution de la structure de la silice en fonction de la température fictive [Le Parc 2001, Parc 2002]. Une augmentation de température fictive dans la silice se traduit à l'échelle intermédiaire par une fermeture des angles intertétraédraux, impliquant probablement la disparition de grands anneaux et l'apparition d'anneaux à trois et quatre tétraèdres.

2.2.2 Les verres multi-composants

Contrairement à la silice, très peu d'études de relaxation structurale ont été menées sur les verres d'oxydes multi-composants [Li 1995, Fujita 2003, Martinez 2003, Reibstein 2011, Angeli 2012]. La plupart de ces études suivent la relaxation structurale de façon ex-situ (après recuit). Malfait et al. [Malfait 2008a] ont suivi la

dynamique de la structure d'un verre de silicate de potassium à 29 et 33% molaire en K_2O . Dans son étude, seule la dynamique à courte distance a été identifiée par spectroscopie Raman à deux températures proches de T_g . Martinez a montré dans ses travaux de thèse que le rapport Landau-Placzek augmente avec la température fictive des verres SiO_2-GeO_2 [Martinez 2004]. L'augmentation de cette dernière engendre une augmentation de la vitesse du son, ce qui est caractéristique d'une densification locale [Martinez 2004] lors du processus de relaxation structurale.

2.3 Des questions, des idées

Comme nous venons de le voir dans le chapitre 1, les études de la relaxation structurale dans quelques systèmes vitreux (verres moléculaires ou polymères) ont mis en évidence une dynamique hétérogène. Elles ont dans un premier temps permis une estimation du temps de vie des hétérogénéités dynamiques de l'ordre du temps de relaxation du système, et puis dans un deuxième temps, de leur taille autour de 1 à 5 nm. Elles ont permis l'étude de systèmes très différents de part leur température de transition vitreuse et leur composition chimique. Cependant aucune d'elles ne porte sur l'étude des hétérogénéités dynamiques dans les verres d'oxydes, principalement la silice et les verres silicatés. Dans ces systèmes la relaxation structurale a été étudiée de façon indirecte, souvent par le suivi de l'évolution d'une propriété telle que la température fictive ou du taux d'impuretés avec le temps ou l'histoire thermique. La majeure partie des investigations consacrées à la relaxation structurale dans ces systèmes n'a utilisé qu'une technique expérimentale capable de sonder une seule échelle de distance, alors que la majorité de ces verres sont caractérisés par un désordre topologique et parfois chimique correspondant à plusieurs échelles de distance. Le lecteur peut donc poser de nombreuses questions :

- Quelle est la nature de la relaxation structurale à courte, moyenne et longue distance ?
- Quelle forme possède la fonction de relaxation sur une échelle de distance donnée ?
- Dans quelle mesure la température fictive est un paramètre pertinent pour la description de la dynamique structurale à différentes échelles ?
- Quel est l'effet d'alcalin dans la relaxation structurale dans un verre binaire silicatés ?

A l'heure actuelle, les réponses à ces questions ne sont pas encore vraiment connues. Dans ce travail nous souhaitons donner des éléments de réponse à ces questions, c'est à dire une caractérisation multi-échelle de la dynamique de relaxation struc-

turale dans un verre Fort de silicate d'alcalin et fournir plus d'informations que celles données par la relaxation macroscopique. Dans le restant de cette partie nous allons présenter l'idée de suivie des dynamiques à différents échelles d'espace ainsi que quelques éléments qui nous ont aidé à faire le choix de la composition vitreuse.

2.3.1 Idée de suivie des dynamiques à différents échelles d'espace

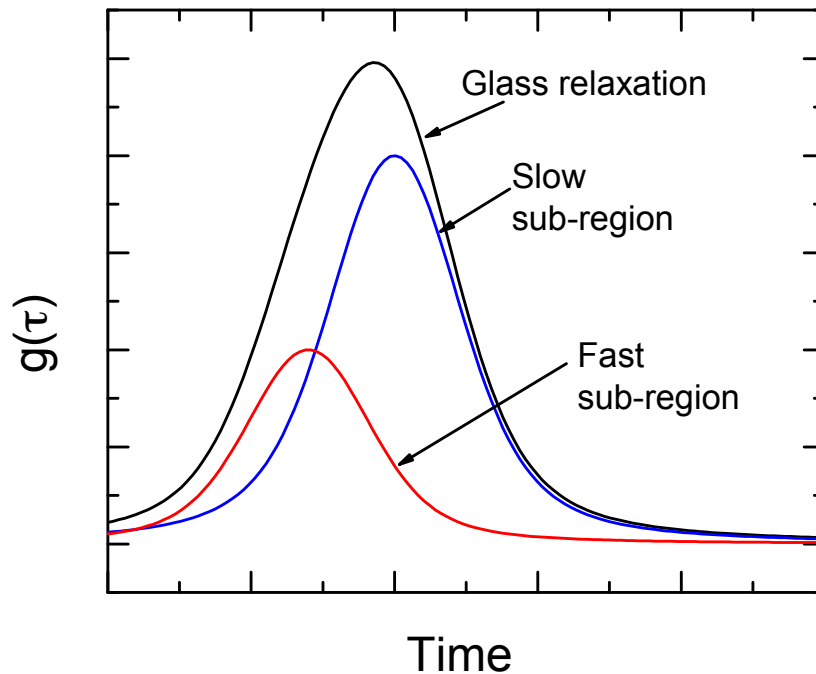


FIGURE 2.6 – Représentation schématique de l'idée de suivie des dynamiques à différents échelles, présentée en terme de probabilité de densité de temps de relaxation $g(\tau)$. La ligne pleine en noir représente l'ensemble complet du système, les deux lignes rouge et bleue représentent la distribution des temps de relaxation des sous-ensembles (régions) sélectionnés. Idée proposée par R. Richert [Richert 2002].

Les techniques que nous allons détailler reposent toutes sur une même idée [Richert 2002] : sélectionner un sous-ensemble structural et l'observer sélectivement. Cette idée est illustrée sur Figure 2.6 où l'on parvient à décomposer la relaxation globale en plusieurs contributions provenant des différents sous-ensembles structuraux.

2.3.2 Choix de la composition vitreuse étudiée

Dans ce travail, on a choisi un verre binaire de silicate de sodium $(\text{Na}_2\text{O})_{0.27}- (\text{SiO}_2)_{0.73}$. Il s'agit d'un verre "Fort" dont paramètre de fragilité m est proche de 40 [Bohmer 1993]. Cette composition est suffisamment loin des dômes de décomposition et très peu hygroscopique [Haller 1974]. Ceci permet d'avoir un verre «homogène» en température et stable chimiquement pendant le temps d'expérience. L'introduction de 27% molaire d'oxyde de sodium dans le réseau silice permet de baisser significativement la température de transition vitreuse $T_g = 730$ K (mesurée par calorimétrie) [Bohmer 1993]. Les résultats obtenus par spectroscopie Raman, RMN et Infra-rouge permettent d'atteindre une idée assez précise de la structure de ce verre à courte distance. Or à longue et moyenne distance, ce verre est bien décrit par le modèle de Greaves. On trouve principalement deux régions : (i) une région formée par des tétraèdres à proximité des voies de diffusion des ions Na^+ (sur les bords de la chaîne $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$) et (ii) une région contenant des tétraèdres de la structure silice.

2.3.3 Préparation des échantillons

Les échantillons de verre ont été élaborés en grande quantité, sous format de gros lingots de 10x2x1 cm, au laboratoire CEMHTI (~ 150 grammes par lingot). La synthèse nécessite deux étapes successives :

- La première étape consiste à former un mélange homogène des carbonates de sodium Na_2CO_3 (pureté 99%) et du sable SiO_2 (Saint-Gobin) entrant dans la composition par voie solide.
- La seconde étape est la fusion du mélange puis son refroidissement rapide sur une plaque métallique. La température de fusion est de 1700 K et le verre a été maintenu à cette température pendant 2 heures.

Le lingot de verre obtenu se ramollie à cause des fortes contraintes résiduelles. Il a ensuite été taillé en parallélépipèdes de 2x2x1 mm, dans le but d'être chauffés en platine chauffante (dispositif Linkam).

Comme l'enjeu était de confronter les résultats de différentes spectroscopies optiques, les échantillons ont tous été polis des deux faces parallèles qualité optique.

2.3.4 Outils expérimentaux

Le laboratoire CEMHTI dispose d'un grand parc de dispositifs expérimentaux qui permettent l'étude des verres en conditions extrêmes et notamment à haute température. Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé différentes spectroscopies qui

permettent de sonder des échelles de distance allant du nanomètre à une centaine de nanomètres. Ces spectroscopies ont montré leur sensibilité à l'étude de la structure du verre dans ces différents états : vitreux et liquide. Nous avons utilisé des dispositifs de chauffage sophistiqués qui permettent une grande stabilité en température sur de longues durées d'expérience.

Nous avons utilisé trois techniques qui permettent de remonter aux propriétés vibrationnelles du verre. La spectroscopie Brillouin permet d'accéder aux propriétés macroscopiques du verre et sonde une distance de l'ordre du phonon acoustique (~ 200 nm). La spectroscopie Raman et l'émissivité Infrarouge sont sensibles aux variations structurales de l'ordre de quelques nanomètres. Nous avons complété ces études par d'autres techniques telle que la conductivité électrique ou la calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Les chapitres suivants représentent les résultats obtenus par ces techniques expérimentales.

Relaxation structurale à longue distance : Etude en température

Sommaire

3.1	Diffusion Brillouin de la Lumière	33
3.1.1	Effet Brillouin	33
3.1.2	Dispositif expérimental au CEMHTI	35
3.1.3	Mise en place de la géométrie en rétrodiffusion	36
3.1.4	Spectre Brillouin d'un verre	36
3.1.5	Analyse des spectres Brillouin de $(\text{Na}_2\text{O})_{0,27}\text{-(SiO}_2\text{)}_{0,73}$	38
3.2	Etudes en Température	40
3.2.1	Protocole expérimentale	40
3.2.2	Résultats	41
3.2.3	Discussion	43
3.3	Bilan	50

Dans ce chapitre, nous nous intéressons aux processus relaxationnels présents à longue distance. Pour cela nous sondons la structure de notre échantillon $(\text{Na}_2\text{O})_{0,27}\text{-(SiO}_2\text{)}_{0,73}$ par spectroscopie de diffusion de la lumière Brillouin. L'instrumentation du CEMHTI et la méthode d'analyse des spectres sont présentés dans une première partie. Les parties suivantes, présentent l'effet de la température en dessous et au dessus de T_g sur la relaxation structurale.

3.1 Diffusion Brillouin de la Lumière

3.1.1 Effet Brillouin

Une onde électromagnétique de fréquence ω se propage dans un milieu matériel, en interagissant avec les électrons des atomes du matériau. Elle crée des dipôles

électriques oscillant à cette même fréquence. Chaque dipôle devient une source secondaire d'ondelettes lumineuses sphériques [Kittel 1996].

La diffusion Brillouin de la Lumière (DBL) est la diffusion inélastique de la lumière par les phonons acoustiques. Elle a été prédite par Léon Brillouin en 1914 [Brillouin 1914, Brillouin 1922] et codécouverte par Mandelstam [Mandelstam 1926]. La diffusion Brillouin, que l'on peut donc résumer à l'interaction entre un phonon acoustique ("l'onde de vibration mécanique") et un photon, fournit de précieux renseignements sur la dynamique du système diffusant.

Considérons qu'une onde incidente de fréquence ω_i et de vecteur d'onde k_i interagisse avec le milieu et qu'une onde de fréquence ω_d et de vecteur d'onde k_d soit émise. La Figure 3.1 représente un scénario de ce type. On appellera Q , le vecteur

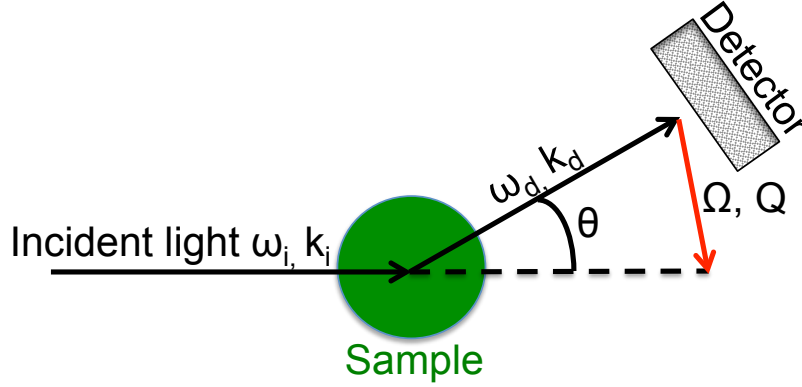


FIGURE 3.1 – Représentation schématisée d'un processus de diffusion inélastique.

de diffusion. Le phonon est représenté par une onde plane, il est caractérisé par son vecteur d'onde $\mathbf{q}$ et sa fréquence propre Ω . Dans le cas d'une onde plane, on a évidemment $\mathbf{q} = \mathbf{Q}$.

Pour la diffusion de la lumière, on peut négliger l'énergie des phonons devant l'énergie incidente et écrire que $k_i \approx k_d$. Le vecteur d'onde $\mathbf{q}$ s'écrit sous la forme :

$$Q = 2k_i \sin(\theta/2) = \frac{4\pi}{\lambda_i} \sin(\theta/2) = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin(\theta/2) \quad (3.1)$$

avec θ l'angle de diffusion entre k_i et k_d , et λ_0 la longueur d'onde incidente hors échantillon. En diffusion Brillouin de la lumière, Q est donc de l'ordre de $\approx 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ et des fréquences de l'ordre de quelques gigahertz. C'est à dire que l'on étudie les branches de dispersion acoustique au centre de la première zone de Brillouin.

3.1.2 Dispositif expérimental au CEMHTI

Les mesures de diffusion Brillouin ont été effectuées sur un spectromètre Sandercock Tandem Fabry-Pérot (JRS Instrument) [Sandercock 1982]. Ce montage permet l'étude de la lumière diffusée en géométrie de transmission ($\theta = 90^\circ$) ou de rétrodiffusion ($\theta = 180^\circ$) par des verres ou des cristaux [Vacher 2005, Grimsditch 1975]. Le montage en rétrodiffusion ($\theta = 180^\circ$) a été développé dans le cadre de cette thèse. Tous les spectres Brillouin présentés dans ce travail ont été enregistrés en rétrodiffusion. On a développé également le système de diffusion micro-Brillouin afin de réaliser des études de diffusion Brillouin de la lumière à la surface des échantillons d'os de rat et sur des volumes très petits (quelques μm). Les résultats de ces travaux ne sont pas présentés dans ce manuscrit. Ci-dessous quelques caractéristiques de la



FIGURE 3.2 – Fours LINKAM TS 1500.

configuration expérimentale utilisée :

Source laser : On a utilisé une source laser de longueur d'onde 514 nm, avec une puissance à la surface de l'échantillon de l'ordre de 60 mW.

Le système dispersif : Il est constitué d'un tandem Fabry-Pérot à 3 passages doté d'un contraste effectif de 10^{11} , il permet de mettre en évidence les plus petits écarts en fréquence.

détecteur : il s'agit d'un photomultiplicateur qui transforme le signal lumineux en un signal électrique.

Four : un four LINKAM TS 1500 est fixé sur un support au dessus d'une platine qui se déplace dans les trois directions (X, Y, Z). Il permet de chauffer l'échantillon jusqu'à des températures allant à 1700 K. La Figure 3.2 représente une image

de ce four. Le lecteur avide de détails trouvera une description complète des systèmes de chauffage LINKAM utilisés dans ce travail présenté en Annexe C.

3.1.3 Mise en place de la géométrie en rétrodiffusion

Dans cette étude de relaxation structurale, les deux paramètres variables sont la température et le temps. Le four LINKAM permet une très bonne stabilité en température et le grand avantage de la configuration en rétrodiffusion est qu'elle permet une réduction de temps d'acquisition des spectres Brillouin. On a un spectre avec un bon rapport signal/bruit en 2 minutes (en géométrie de transmission, on obtient le même rapport signal/bruit en 10 minutes d'acquisition). Cette configuration est la plus adaptée à nos études de dynamique de relaxation. Comme on peut le voir dans la Figure 3.3, la lumière laser traverse un séparateur de faisceau (B_1). Une partie de cette lumière entre dans le spectromètre et le reste est envoyé vers l'échantillon. La lumière qui entre dans le spectromètre permet de contrôler le parallélisme des miroirs de l'interféromètre Fabry-Pérot et sert comme un signal de référence. La lumière diffusée est collectée par une lentille L_2 puis focalisée par une lentille L_3 sur l'entrée (J) du spectromètre. Un obturateur mécanique placé à l'entrée du spectromètre commute périodiquement l'entrée du spectromètre entre le faisceau de référence et celui de la lumière diffusée par l'échantillon.

Pour éviter les perturbations mécaniques tout le dispositif expérimental est placé sur un système d'amortissement de vibrations très efficace élaboré par le fabricant du spectromètre John Sandercock.

Le spectromètre est piloté par un logiciel développé par l'équipe GHOST de l'université de Perugia en Italie [Fioretto 2009]. On a intégré à ce logiciel une option qui permet de faire des acquisitions des spectres en temps *i.e* jusqu'à 1000 spectres peuvent être enregistrés automatiquement sur une période de 72 heures.

3.1.4 Spectre Brillouin d'un verre

Tous les spectres présentés ici sont obtenus dans le cadre de cette étude. En géométrie de rétrodiffusion chaque spectre Brillouin d'un milieu isotrope est constitué de trois raies : une raie centrale de diffusion Rayleigh et deux raies Brillouin décalées symétriquement de part et d'autre de la raie centrale (convolution du signal Brillouin avec la réponse instrumentale). Un spectre typique Brillouin de $(\text{Na}_2\text{O})_{0,27}(\text{SiO}_2)_{0,73}$ est représenté sur la Figure 3.4. La raie Rayleigh est attribuée aux fluctuations statique d'entropie et de concentration, elle a une intensité beaucoup plus

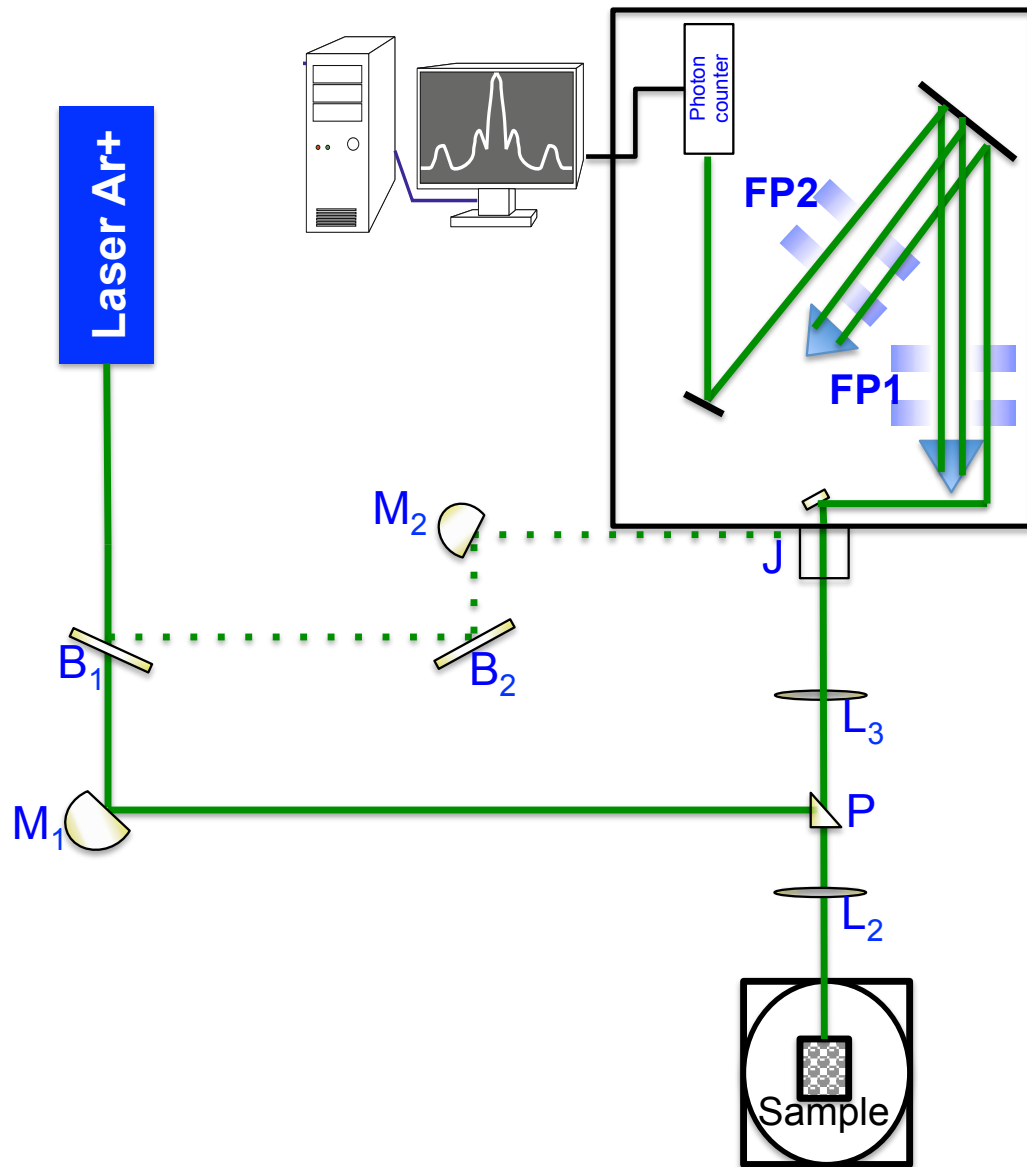


FIGURE 3.3 – (a) Schéma descriptif du spectromètre Brillouin en géométrie de rétrodiffusion $\theta = 180^\circ$. Les symboles traduisent $B_{1,2}$: miroirs séparatrices, $M_{1,2}$: miroirs, L_{2-3} : lentilles, J : obturateur, P : prisme, $FP_{1,2}$: Fabry-Pérot montés en Tandem.

élevée que les raies Brillouin [Boon 1980].

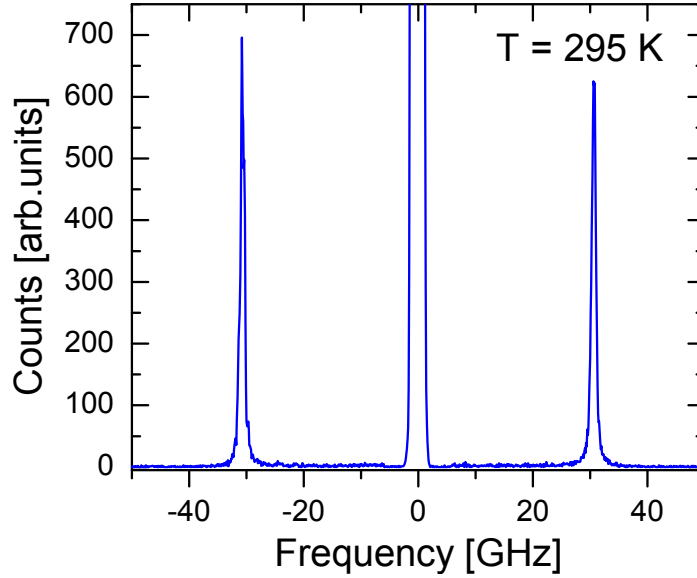


FIGURE 3.4 – Spectre de diffusion Brillouin de la Lumière du verre $(\text{Na}_2\text{O})_{0.27}(\text{SiO}_2)_{0.73}$ à température ambiante.

3.1.5 Analyse des spectres Brillouin de $(\text{Na}_2\text{O})_{0.27}(\text{SiO}_2)_{0.73}$

La Figure 3.4 représente un spectre typique de $(\text{Na}_2\text{O})_{0.27}(\text{SiO}_2)_{0.73}$ mesuré à la température ambiante. Afin de déterminer les fréquences Brillouin et les largeurs avec précision, un traitement informatique des spectres expérimentaux est indispensable.

Tout d'abord une procédure d'étalonnage en fréquence de l'axe des abscisses est nécessaire afin de déterminer les fréquences et les largeurs Brillouin avec précision. Dans un premier temps, deux pics élastiques sont enregistrés puis ajustés avec une fonction Lorentzienne afin de déterminer la valeur de l'intervalle spectrale libre ISL. En connaissant la valeur ISL du Fabry-Pérot (FP), nous pouvons effectuer un calibrage en fréquence. Cette procédure est décrite en détails dans la référence [Sandercock 2004]. L'étape suivante concerne l'ajustement complet du spectre Brillouin. Le signal enregistré par l'appareil est le produit de convolution ($\otimes$) du signal Brillouin par la fonction d'appareil, la première est modélisée par une fonction d'oscillateur harmonique amorti (Dho) décrite dans l'équation (eq. (3.2)). La fonction d'appareil est mesurée en remplaçant l'échantillon par un miroir.

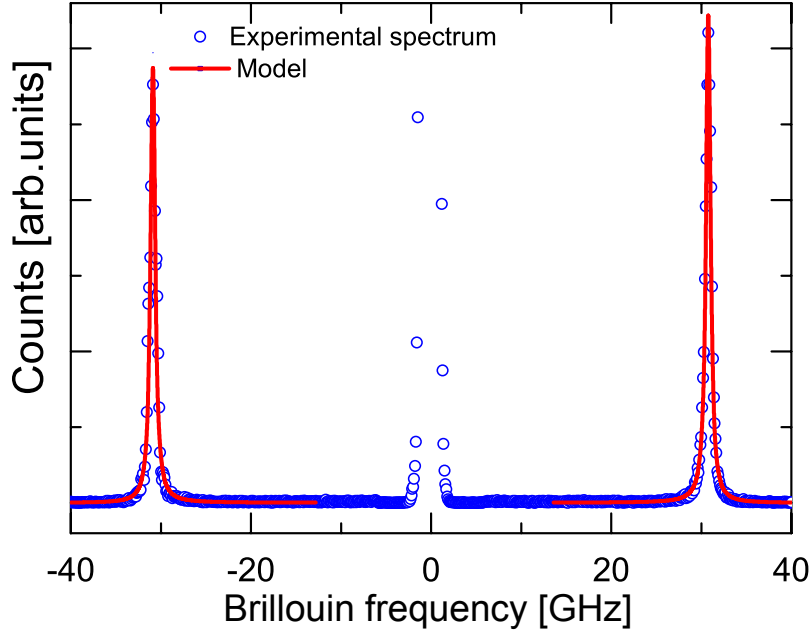


FIGURE 3.5 – Spectre Brillouin de $(\text{Na}_2\text{O})_{0.27}\text{-(SiO}_2\text{)}_{0.73}$ enregistré à la température ambiante (cercles bleus), ainsi que son ajustement (ligne continue rouge) selon la procédure décrite dans la section 5.1.4.

La Figure 3.5 représente un spectre Brillouin de $(\text{Na}_2\text{O})_{0.27}\text{-(SiO}_2\text{)}_{0.73}$ ainsi qu'un ajustement selon la procédure décrite ci-dessus.

$$I_{Dho} = \frac{I}{4\pi} \frac{4\Delta\nu_B \cdot \nu_0^2}{(\nu^2 - \nu_0^2) + 4\nu^2 \cdot \Delta\nu_B^2} \quad (3.2)$$

L'ajustement par une fonction (Dho) donne accès à deux types d'informations sur le phonon acoustique :

- La fréquence ν_B (position de la raie de diffusion Brillouin) donne accès au produit de l'indice de réfraction (n) et de la vitesse (v) des ondes acoustiques [Vacher 1972].

$$\nu_B = \frac{2nv}{\lambda_0} \sin(\theta/2) \quad (3.3)$$

- La largeur à mi-hauteur de la raie Brillouin $\Delta\nu_B$ donne quand à elle accès à l'amortissement ou l'atténuation de ces ondes. Elle peut être exprimée selon différentes façons, ici on a choisi de l'exprimer en friction interne Q^{-1} . Le coefficient Q^{-1} est calculé selon l'équation (3.4), où ν_B est la fréquence Brillouin et $\Delta\nu_B$ est la largeur à mi-hauteur de cette raie [Guimbretière 2012b].

$$Q^{-1} = \Delta\nu_B / \nu_B \quad (3.4)$$

3.2 Etudes en Température

3.2.1 Protocole expérimentale

Dans la première série d'expériences, les spectres Brillouin ont été enregistrés en fonction de la température, de la température ambiante jusqu'à la température de fusion ($T_m \sim 1100$ K) pour un verre non-recuit (aQ, comme "as-Quenched") et un verre recuit (A, comme "Annealed"). Le verre non-recuit n'a subi aucun traitement thermique préalable, alors que le recuit a été chauffé à 780 K (au dessus de T_g) pendant 2 heures puis refroidie lentement (5 K/min) jusqu'à température ambiante. Le temps d'acquisition pour chaque spectre Brillouin est de ~ 3 min. Avant de commencer l'acquisition, l'échantillon de verre est maintenu pour environ $\sim 2 - 3$ minutes à la température du four, pour assurer un bon équilibre thermique du verre. La Figure 3.6 représente un schéma décrivant la procédure expérimentale suivie lors de l'acquisition des spectres Brillouin pour le verre recuit et non recuit.

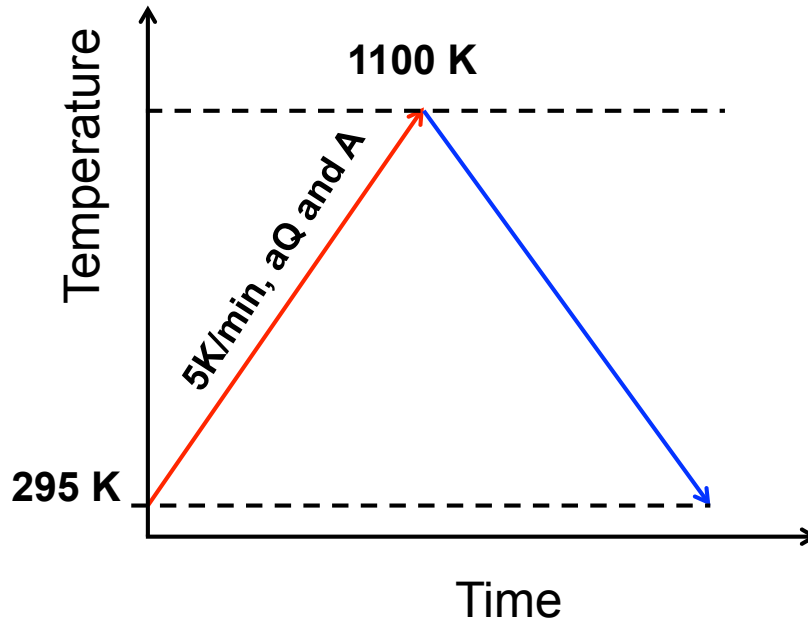


FIGURE 3.6 – Procédure expérimentale suivie lors de l'acquisition des spectres Brillouin en fonction de la température jusqu'à 1100 K pour un verre recuit et non recuit. La vitesse de chauffage est de 5 K/min. aQ et A représentent respectivement le verre non-recuit et recuit. La descente en température n'a pas été enregistrée. Les flèches indiquent la montée puis la descente en température.

3.2.2 Résultats

Les spectres enregistrés en fonction de la température pour un verre non-recuit (aQ, comme "as-Quenched") sont représentés dans la Figure 3.7. Pour plus de clarté, juste quelques spectres sont affichés. Comme on peut le voir sur cette figure, lorsque le verre est chauffé, la fréquence de la raie Brillouin diminue (pointillés en rouge) et sa largeur à mi hauteur augmente jusqu'à ce qu'elle atteigne un maximum à ~ 1046 K. Au delà de cette température, les raies Brillouin deviennent asymétriques et une fonction (Dho) ne donne pas un ajustement robuste au spectre expérimental. Cette asymétrie est due à la présence d'un mode centrale supplémentaire à l'aile de la ligne de Rayleigh qui s'élargit lorsque la température augmente, alors qu'il disparaît dans les coulisses de la raie Rayleigh à la température ambiante [Boon 1980]. L'évolution

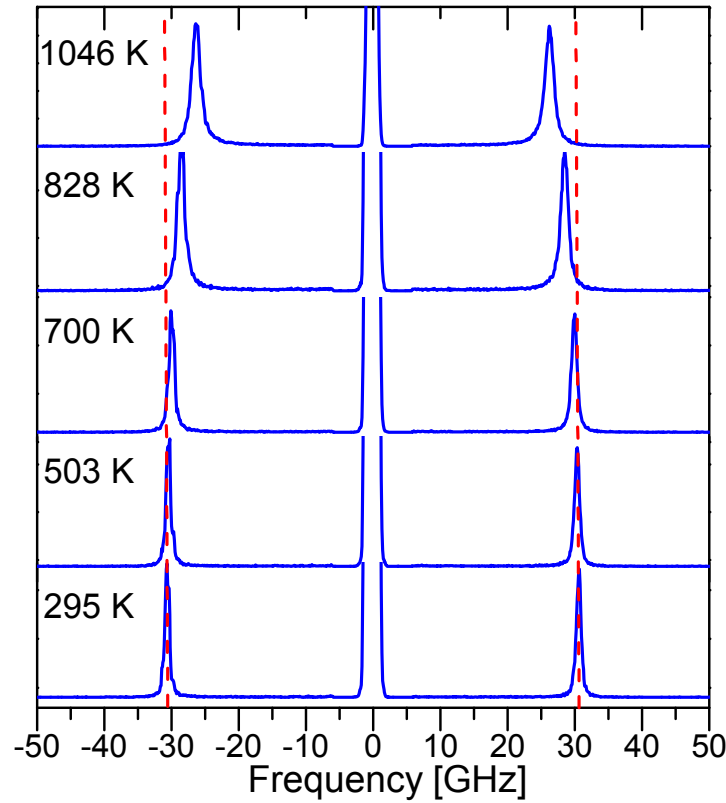


FIGURE 3.7 – Spectres Brillouin d'un verre non-recuit de $(\text{Na}_2\text{O})_{0.27}-(\text{SiO}_2)_{0.73}$ prisent à différentes températures. Les lignes rouges en pointillés indiquent la position du maximum de la raie Brillouin du spectre enregistré à 295 K.

de la fréquence Brillouin (ν_B) en fonction de la température pour le verre recuit (A) et le verre non-recuit (aQ) est présentée dans la Figure 3.8. La taille des points sur ce graphique rend compte des incertitudes expérimentales. Les données reportées

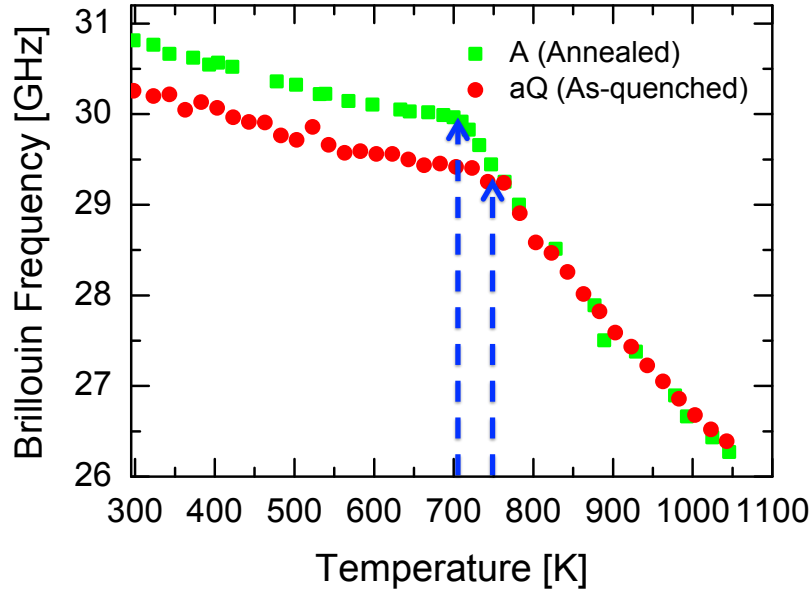


FIGURE 3.8 – Dépendance en température de la fréquence Brillouin ν_B pour un verre non recuit (aQ) et un verre recuit (A). Cercles pleines : verre non recuit, Carrés pleines : verre recuit. Les flèches en pointillés indiquent les températures de transition vitreuse pour aQ et A.

sur cette figure montrent que les variations de la fréquence Brillouin longitudinale en fonction de la température $\nu_B(T)$, présentent un changement de régime brutale à ~ 710 K pour le verre recuit (A) et à 750 K pour le verre non recuit (aQ) (pointillés dans la Figure 3.8). Nous pouvons doré et déjà dire qu'il s'agit ici de la transition vitreuse T_g . Nous constatons également une décroissance de la fréquence $\nu_B(T)$ avec la température, et celle-ci est plus rapide au-dessus de T_g . Ce comportement a déjà été observé dans des verres de silicates d'alcalins et verres de borates ou phosphates (voir par exemple [Masnik 1993, Kieffer 1999, Le Saout 2002b]). Toutefois, le verre recuit (A) présente une fréquence Brillouin ν_B plus élevée que le verre non recuit (aQ) sur tout le domaine de température au-dessous de T_g . Dans cette gamme de température ν_B est supérieure de $\sim 1,6\%$ pour le verre recuit (A) jusqu'à T_g . Au-dessus de cette température, la fréquence $\nu_B(T)$ des deux verres converge vers les mêmes valeurs.

Par ailleurs, le passage de la transition vitreuse est observé également sur la courbe de coefficient de friction interne $Q^{-1}(T)$ des deux verres (Figure 3.9). Cela est traduit par un changement de régime brutal à ~ 710 K pour le verre recuit (A) et à 750 K pour le verre non recuit (aQ) (pointillés Figure 3.9). Les données montrent que la courbe $Q^{-1}(T)$ présente un épaulement à une température $T < T_g$, de plus sur cette

gamme de température la friction interne $Q^{-1}(T)$ du verre non recuit est supérieure à celle du verre recuit (A). À des températures plus élevées, correspondant à $T \approx 960K$, la friction interne passe par un maximum. Ce maximum est à la fois moins intense est observé à plus basse température pour le verre recuit (A).

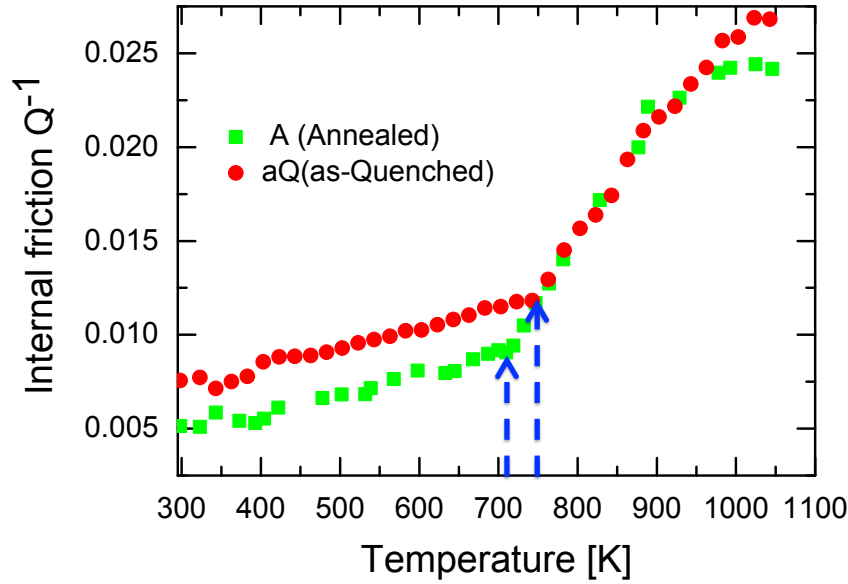


FIGURE 3.9 – Evolution des frictions interne Q^{-1} d'un verre non recuit (cercles pleins) et un verre recuit (carrés pleins) en fonction de la température. Les flèches en pointillés indiquent les températures de transition vitreuse pour aQ et A.

3.2.3 Discussion

3.2.3.1 La transition vitreuse

L'ensemble des paramètres reportés sur les Figures 3.8 et 3.9 montrent des changements de régime brutaux à ~ 710 K pour le verre recuit (A) et à 750 K pour le verre non recuit (aQ). Le passage à cette température est accompagné par des changements de configurations de la structure du verre. Il s'agit ici de la température de transition vitreuse T_g . Ce phénomène est caractérisé par des temps de relaxation du même ordre de grandeur que celui de la diffusion Brillouin environ 10^{-10} s.

La température de transition vitreuse est de quelques dizaines de degrés plus faible pour le verre recuit. Cela confirme le caractère cinétique de la transition vitreuse, et sa dépendance à la relaxation structurale.

3.2.3.2 Effet du recuit en dessous de T_g

En dessous de la température de transition vitreuse, le verre recuit présente des fréquences Brillouin supérieures de $\sim 1,6\%$ à celles du verre non recuit (Figure 3.8) et des coefficients de friction interne plus faibles que le verre non recuit ((Figure 3.9)). Cela est synonyme d'une augmentation des vitesses de propagation des ondes acoustiques, et bien entendu une diminution de l'amortissement de ces ondes. Le recuit à une température au dessus de T_g (ici 780 K), suivi d'un refroidissement très lent induit une relaxation de la structure vers un état plus ordonné. En plus de la relaxation structurale, on observe un comportement anharmonique du verre, qu'on va discuter dans la section suivante.

3.2.3.3 Effet de l'anharmonicité en dessous de T_g

La décroissance de $\nu_B(T)$ (voir Figure 3.8) à basse température ($T < T_g$) est typique de la présence de processus anharmoniques bien connu dans les verres silicatés [Masnik 1993, Wiedersich 2000, Caponi 2007, Baldi 2009]. La Figure 3.10 reporte les mesures de la vitesse des ondes sonores longitudinales par diffusion Brillouin de la lumière dans $(\text{Na}_2\text{O})_{0,27}-(\text{SiO}_2)_{0,73}$ (notre verre) et $(\text{Na}_2\text{O})_{0,4}-(\text{SiO}_2)_{0,6}$ [Baldi 2009], ainsi que par diffusion Brillouin des rayons X dans $(\text{Na}_2\text{O})_{0,4}-(\text{SiO}_2)_{0,6}$ [Baldi 2009]. Dans les cristaux, seul le processus anharmonique est responsable de l'amortissement des phonons acoustiques [Guimbretière 2012b]. La Figure 3.10 montre une diminution de la vitesse longitudinale en fonction de la température pour le verre à 27% (carrés pleins) et 40% (étoiles pleines) en sodium mesurée par spectroscopie Brillouin. La vitesse longitudinale mesurée à fréquence infinie (THz) par IXS est constante avec la température. Comme on peut le constater sur cette Figure 3.10, l'anharmonicité est détectable par diffusion Brillouin de la lumière dont la fréquence caractéristique est de l'ordre du gigahertz, mais ne l'est pas par diffusion Brillouin des rayons X dont la fréquence caractéristique est de l'ordre du terahertz.

Par ailleurs, le coefficient de friction interne montré dans la Figure 3.9 est beaucoup plus élevé que ce que l'on observe habituellement. À T_g , nous observons que Q^{-1} est de l'ordre de 0,011, alors que pour SiO_2 et GeO_2 cette valeur ne dépasse pas 0,007 [Vacher 2005, Guimbretière 2012b]. Cela suggère que le verre $(\text{Na}_2\text{O})_{0,27}-(\text{SiO}_2)_{0,73}$ est caractérisé par une plus forte anharmonicité que dans le cas de la silice, montré par Vacher (par exemple [Vacher 2005]) auquel vient sans doute s'ajouter l'effet de la diffusion des ions sodium dans la structure.

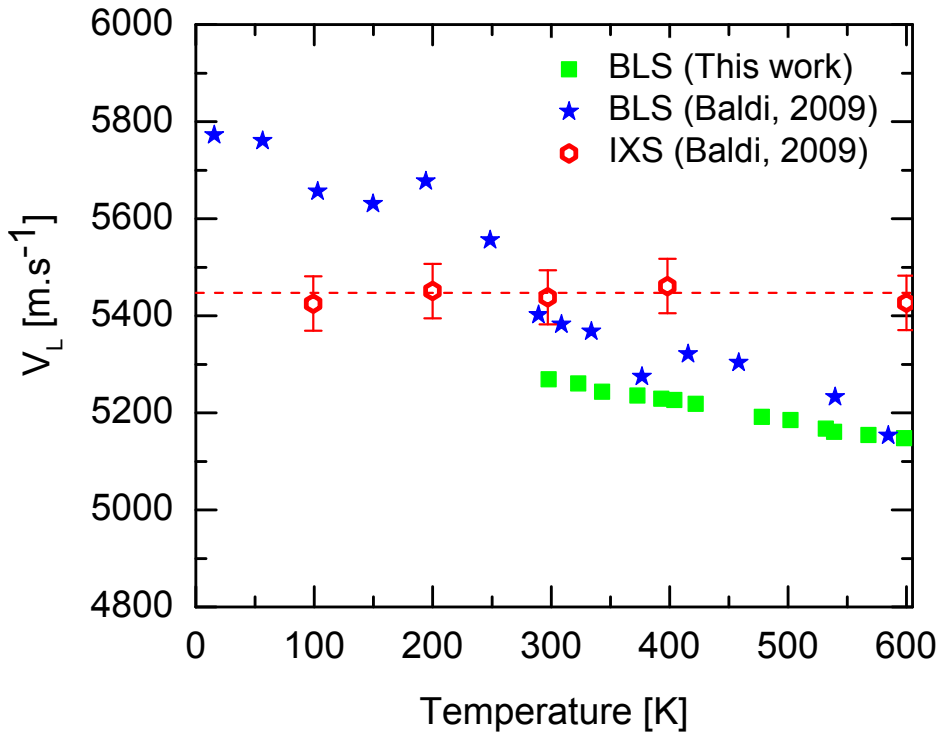


FIGURE 3.10 – Dépendance en température de la vitesse longitudinale V_L pour notre verre $(\text{Na}_2\text{O})_{0.27}-(\text{SiO}_2)_{0.73}$ (carrés pleins) et un autre verre de silicate de sodium $(\text{Na}_2\text{O})_{0.4}-(\text{SiO}_2)_{0.6}$. Etoiles pleines : données également obtenus par diffusion Brillouin de la lumière, diamants ouverts : données de diffusion inélastique des rayons X pour $(\text{Na}_2\text{O})_{0.4}-(\text{SiO}_2)_{0.6}$. Les données sont reproduites de la référence [Baldi 2009]. La vitesse est calculée d'après $V_L = \nu_B \lambda / 2n \sin(\theta/2)$, où n , λ et θ sont respectivement l'indice de réfraction du verre ($n = 1,5045$), de longueur d'onde de la lumière (514,5 nm) et l'angle de diffusion ($\theta = 180^\circ$)

3.2.3.4 Effet du recuit à l'état fondu

À des températures élevées $T > T_g$, la relaxation structurale devient plus rapide. Pour le verre recuit et le verre non recuit, on observe une évolution de la fréquence Brillouin avec la température identique, ce qui n'est pas le cas de la friction interne Q^{-1} ou l'on voit apparaître une différence bien marquée à haute température.

Approche théorique sur la base des travaux de J. Masnik [Masnik 1993]

La forme des pics d'un spectre Brillouin peut être décrite par le facteur de structure dynamique $S(q, \omega)$. Pour les liquides, l'expression du facteur de structure dynamique peut être obtenue en utilisant la théorie d'hydrodynamique généralisée [Mountain 1966b, Boon 1980]. Dans la présente étude, nous utilisons l'expression de $S(q, \omega)$ résultant du formalisme de cette théorie. La particularité de cette approche est que la viscosité η y est exprimée en fonction du temps comme indiqué dans la relation suivante :

$$\eta(t) = \eta_0 \exp\left(\frac{-t}{\tau_B}\right) \quad (3.5)$$

où η_0 est la valeur de la viscosité à l'équilibre et τ_B le temps caractéristique de cet équilibre. Il est utile d'introduire la transformée de Fourier de la viscosité $\eta(t)$, c'est une grandeur complexe que nous noterons $\eta^*(\omega)$. Cette viscosité complexe décrit à la fois la réponse élastique et la réponse dissipative du système soumis à des contraintes de compression et de cisaillement. Pour des processus de relaxation elle est exprimée comme le montre l'équation (3.6) [Mountain 1966b, Mountain 1966a, Montrose 1968].

$$\eta^*(\omega) = \eta_0 \int_0^\infty \exp\left(\frac{-t}{\tau_B}\right) \exp(-i\omega t) dt = \eta_0 \frac{\tau_B - i\omega\tau_B^2}{1 + \omega^2\tau_B^2} = \eta'(\omega) - i\eta''(\omega) \quad (3.6)$$

Comme les processus de relaxation sont thermiquement activés, τ_B s'écrit en fonction de la température selon :

$$\tau_B = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (3.7)$$

En reportant cette expression dans eq. (3.6), on tire la partie réelle de la viscosité :

$$\eta'(\omega) = \eta_0 \frac{\tau_0 e^{E_a/k_B T}}{1 + \omega^2 \tau_0^2 e^{2E_a/k_B T}} \quad (3.8)$$

Par ailleurs, le facteur de structure dynamique (permettant de rendre compte de la forme du spectre Brillouin) est exprimé par [Boon 1980, Kieffer 1999] :

$$\frac{S(q, \omega)}{S(q)} = \frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{2q^2 \kappa / \rho C_p}{\omega^2 + (q^2 \kappa / \rho C_p)^2} + \frac{1}{\gamma} \left(\frac{q^2 \Gamma}{(\omega + v_L q)^2 + (q^2 \Gamma)^2} + \frac{q^2 \Gamma}{(\omega - v_L q)^2 + (q^2 \Gamma)^2} \right) \quad (3.9)$$

avec $\gamma = C_p / C_v$ où C_p et C_v sont respectivement la capacité calorifique à pression constante et à volume constant, $\omega = 2\pi\nu$ est la pulsation de la lumière incidente, ρ_0 est la masse volumique du verre, v_L la vitesse du mode de vibration acoustique longitudinale, et q le vecteur d'onde acoustique exprimé par

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin(\theta/2) \quad (3.10)$$

où λ est la longueur d'onde de la lumière incidente, θ est l'angle de diffusion ($\theta = 180^\circ$ pour nos expériences),

et $2q^2\Gamma$ la largeur à mi hauteur de la raie Brillouin s'exprime comme suit :

$$q^2\Gamma = q^2 \left[\frac{\eta'(\omega)}{\rho} + \left(\frac{\kappa}{\rho C_p} \right) (\gamma - 1) \right] \quad (3.11)$$

Le rapport $\frac{\kappa}{\rho C_p}$ est la diffusivité thermique qui est directement obtenue à partir de la largeur à mi-hauteur de la Rayleigh ($\Delta\nu_R$) selon la relation suivante

$$\frac{\kappa}{\rho C_p} = \frac{\Delta\nu_R}{2q^2} \quad (3.12)$$

Le spectre Brillouin de la lumière est décrit selon l'équation (3.9). Le premier terme correspond à la raie de diffusion Rayleigh et les deux autres termes correspondent aux raies de diffusion Brillouin Stokes et Anti-Stokes, $2q^2\Gamma$ est la largeur à mi-hauteur de la raie Brillouin.

De l'équation (3.11), on peut extraire la viscosité cinématique $v'(\omega)$:

$$v'(\omega) = \frac{\eta'(\omega)}{\rho} = \frac{1}{q^2} \left[\Delta\nu_B - \frac{\Delta\nu_R}{2} (\gamma - 1) \right] \quad (3.13)$$

Pour un verre l'expérience montre que le second terme à l'intérieur des crochets est beaucoup plus petit que le premier [Mountain 1966b], la viscosité cinématique $v'(\omega)$ est essentiellement décrite par la largeur à mi hauteur de la raie Brillouin.

Comme indiqué dans l'équation (3.13), le calcul de la viscosité cinématique nécessite la connaissance de l'indice de réfraction n du verre (à cause de sa dépendance avec q).

Considérant que les variations de l'indice de réfraction n avec la température sont

faibles, nous avons donc utilisé la valeur de l'indice de réfraction à la température ambiante ($n = 1,504$), que nous avons mesurée par la méthode de la déviation minimum. Puisque la différence d'indice de réfraction entre un verre non recuit et recuit ($\Delta n = n(aQ) - n(A)$) est de l'ordre de $\sim 0,0005$ [Vaills 2001], nous avons utilisé la même valeur n pour le verre non recuit (aQ) et recuit (A).

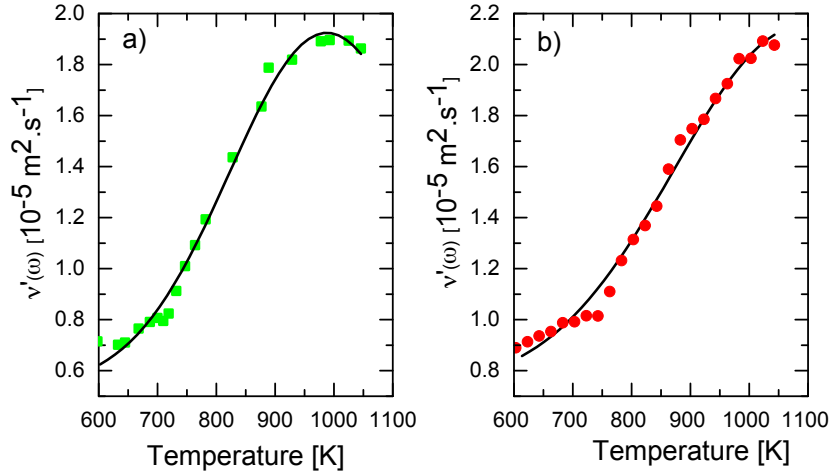


FIGURE 3.11 – L'évolution de la viscosité cinématique calculée à partir de l'équation ((3.13)) pour un verre recuit (a) et non recuit (b). La ligne continue correspond au ajustement des données expérimentales selon le modèle décrit par l'équation ((3.8)).

Résultats La Figure 3.11 (a) - (b) présente la partie réelle de la viscosité cinématique complexe $v'(\omega)$ en fonction de la température pour les deux échantillons de verre (aQ, A). Ces données sont calculées à partir de l'équation (3.13). Les lignes continues sont les meilleurs ajustements des données expérimentales en utilisant l'équation (3.8). Comme on peut le constater, le modèle s'écarte légèrement des valeurs expérimentales aux basses températures (au-dessous de T_g), tandis qu'il rend compte avec une bonne précision des valeurs expérimentales pour $T > T_g$. Les énergies d'activation et les temps de relaxation extrait des ajustements (eq. (3.8)) sont reportés dans le tableau 3.1 avec pour comparaison des données de la littérature [Masnik 1993].

Une grande constante de temps de relaxation est observée pour le verre non recuit (aQ), cela est probablement dû au maximum non atteint par nos mesures de $v'(\omega)$. En absence d'une évaluation des bars d'erreurs on ne peut pas comparer nos énergies d'activation avec celles rapportées par Masnik et al. [Masnik 1993] dans d'autres bi-

naires silicatés.

TABLE 3.1 – Valeurs des énergies d'activation et temps de relaxation obtenus à partir de l'ajustement des données avec eq.(3.8), ainsi que des données de littérature.

Verre	$E_a \pm \Delta E_a$ (kJ.mol ⁻¹)	$\tau_0 \pm \Delta\tau_0$ (x 10 ⁻¹² s)	References
(Na ₂ O) _{0,27} -(SiO ₂) _{0,73} (aQ)	85,37	0,7	Ce Travail
(Na ₂ O) _{0,27} -(SiO ₂) _{0,73} (A)	50,73	0,053	Ce Travail
(Na ₂ O) _{0,28} -(SiO ₂) _{0,72}	62,3±2.52	0,045±0,001	[Masnik 1993]
(K ₂ O) _{0,3} -(SiO ₂) _{0,7}	54,0±1,67	0,038±0,002	[Masnik 1993]

Comparaison de la viscosité cinématique obtenue dans les deux verres

À haute température, le liquide surfondu se comporte comme un matériau visco-élastique. Le passage des ondes élastiques ("phonons" acoustiques longitudinales) soumet ce dernier à une contrainte de compression $\sigma(t)$. Du fait de son caractère viscoélastique, le liquide surfondu relaxe progressivement vers un état plus stable.

À basse température, toute l'énergie introduite dans le système est emmagasinée, plutôt que dissipée, et le système réagit donc comme un ressort purement élastique. Le verre se trouve dans un état rigide, et est incapable de dissiper de l'énergie. En conséquence, le modèle de viscosité dynamique ou cinématique (eq.(3.8)) s'écarte des données expérimentales aux basses températures. Seulement quand le verre se comporte comme un système visco-élastique (au-dessus de T_g) quand il est à l'état de liquide surfondu, l'équation (3.8) permet de retrouver les valeurs expérimentales de viscosité dynamique (ou cinématique). La partie réelle de la viscosité cinématique complexe $v'(\omega)$ reflète alors une augmentation de la mobilité des composants structuraux, et, avec cette mobilité élevée, la capacité du système à dissiper l'énergie par déplacement de ses entités mobiles.

La comparaison du comportement visco-élastique des deux échantillons de verre s'avère difficile, étant donné que les coefficients de viscosité cinématique du verre non recuit (aQ) ne présentent pas un maximum dans la gamme de température balayée. Ceci peut être un effet structurelle ou tout simplement expérimentale. Comme nous l'avons vu dans la section 3.2.2 de ce chapitre, lorsque la température augmente, les raies Brillouin deviennent asymétriques et une fonction d'oscillateur harmonique amortie Dho (modèle symétrique) n'est pas appropriée pour rendre compte de la partie asymétrique. Cela induira des incertitudes très grandes sur les largeurs à mi hauteur des raies. Sur cette base, nous croyons fermement que la différence observée

n'est pas significative et devrait coïncider dans la barre d'erreur.

3.3 Bilan

Dans cette étude par spectroscopie Brillouin en température, nous avons mis en évidence la sensibilité de cette spectroscopie aux effets de recuit en dessous de la transition vitreuse. Les fréquences Brillouin et les frictions interne montrent que la propagation des phonons acoustiques est affectée par le recuit. Le recuit d'un verre au dessus de T_g induit une relaxation structurale. Cette relaxation est traduite par un changement de configuration du verre sur une échelle à longue distance, comparable à la longueur d'onde du phonon acoustique (≈ 200 nm). En plus des effets de relaxation structurale, le processus anharmonique affecte la propagation des ondes élastiques.

Au dessus de la transition vitreuse, la dynamique de relaxation structurale est plus rapide que le temps d'expérience. Aucune différence ne peut être observer entre les deux verres (A et aQ) sur une échelle à longue distance.

Relaxation structurale à longue distance : Etude en temps

Sommaire

4.1 Expériences de recuit	51
4.1.1 Stabilité du spectromètre Brillouin	53
4.1.2 Protocole expérimental	53
4.1.3 Protocole analytique	56
4.2 Résultats	58
4.2.1 Cinétique de relaxation en dessous de T_g	58
4.2.2 Cinétiques de relaxation au dessus de T_g	60
4.2.3 Discussion	62
4.3 Effets de la vitesse de montée en température	65
4.3.1 Protocole expérimental	65
4.3.2 Résultats et discussion	67
4.4 Bilan	71

4.1 Expériences de recuit

En plus des expériences de diffusion Brillouin dont le paramètre variable est la température, il est particulièrement intéressant d'étudier l'évolution du matériau en fonction du temps à une température donnée. Dans ce chapitre nous décrivons le suivi de la dynamique de relaxation lors du recuit d'un verre (aQ) au voisinage de T_g .

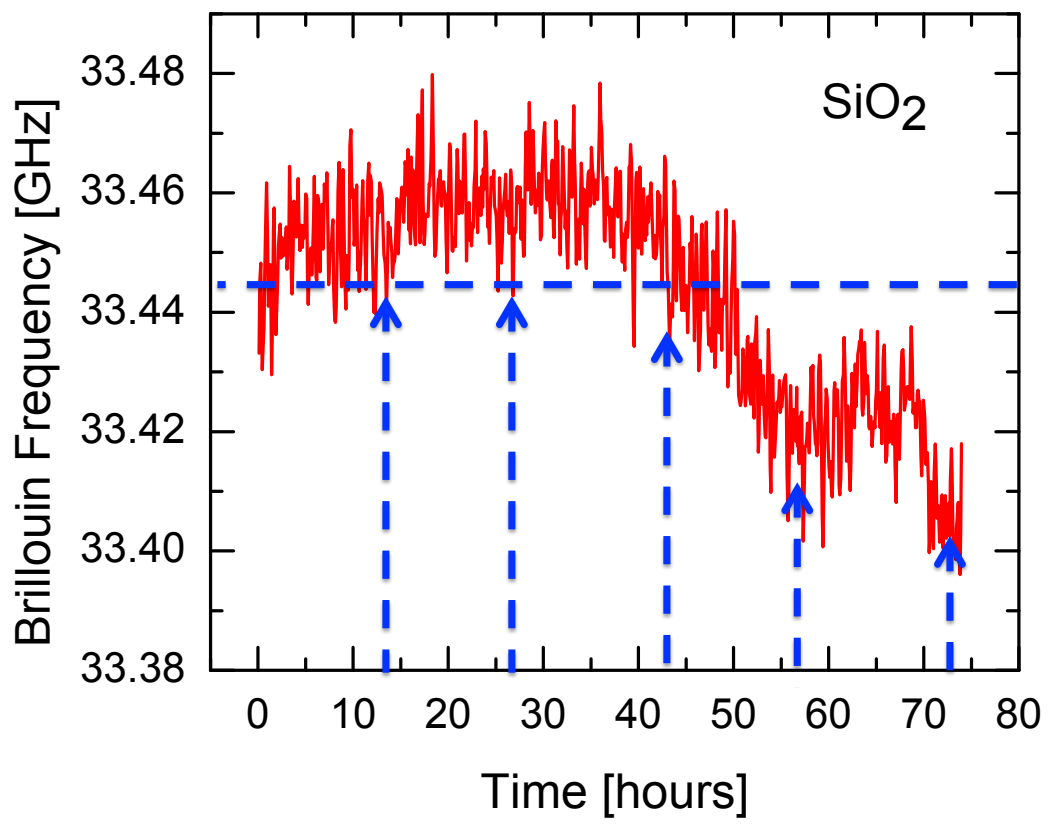


FIGURE 4.1 – Suivi de la fréquence Brillouin de la silice à la température ambiante.

4.1.1 Stabilité du spectromètre Brillouin

Les spectromètres Brillouin sont des appareils dont le réglage est minutieux et qui exigent des conditions de fonctionnement extrêmement stables. Un spectre Brillouin est obtenu par un déplacement très fin (de quelques nanomètres) des miroirs de l'étalon Fabry-Pérot [Fabry 1899], tout en maintenant un parfait parallélisme entre ces miroirs. Il convient d'assurer une stabilité thermique ainsi qu'une protection contre les vibrations externes.

Les spectres acquis classiquement n'exigent pas de stabilisation de température. Mais lorsque nous travaillons en conditions in situ, et que nous réalisons des suivis par spectroscopie Brillouin d'évolutions de phénomènes après de longues durées (de quelques heures à quelques jours), à la recherche de variations très faibles sur des temps longs, nous avons remarqué des oscillations de la fréquence des raies Brillouin relevant à l'évidence d'artéfacts expérimentaux. Afin d'identifier la source de ces oscillations, nous avons réalisé des suivis de l'évolution de la fréquence Brillouin d'un échantillon de silice (utilisé comme témoin) à la température ambiante. La Figure 4.1 représente la variation de la fréquence Brillouin de la silice en fonction du temps. Or, cette dernière doit être stable avec le temps. On a également enregistré la variation de la température ambiante (salle accueillant le spectromètre). Nous avons observé une forte corrélation entre les oscillations de la température du local et celle de la fréquence Brillouin de la silice. Ces oscillations coïncident avec les écarts en température jour et nuit du local. Par conséquent, nous avons utilisé le signal de diffusion Brillouin de la silice comme référence.

4.1.2 Protocole expérimental

Dans cette deuxième série d'expériences de diffusion Brillouin de lumière, les spectres ont été enregistrés à une température fixe en fonction du temps, après une montée en température à ~ 50 K / min entre la température ambiante et une température T_r de recuit. Cette série d'expériences a été menée pour sept valeurs différentes de T_r autour de la transition vitreuse et pour des durées allant de 8 heures à 78 heures (voir tableau 4.1). Ces durées correspondent à un temps suffisant pour que le verre atteigne son équilibre thermodynamique.

Pour chaque expérience, un nouvel échantillon de verre non recuit (aQ) a été utilisé. Une série de spectres a alors été enregistrée. La durée d'acquisition d'un spectre a été fixée à ~ 3 minutes avec 3 secondes de suspension entre deux spectres consécutive. Ainsi environ 1000 spectres ont été enregistrés pour les expériences les plus longues.

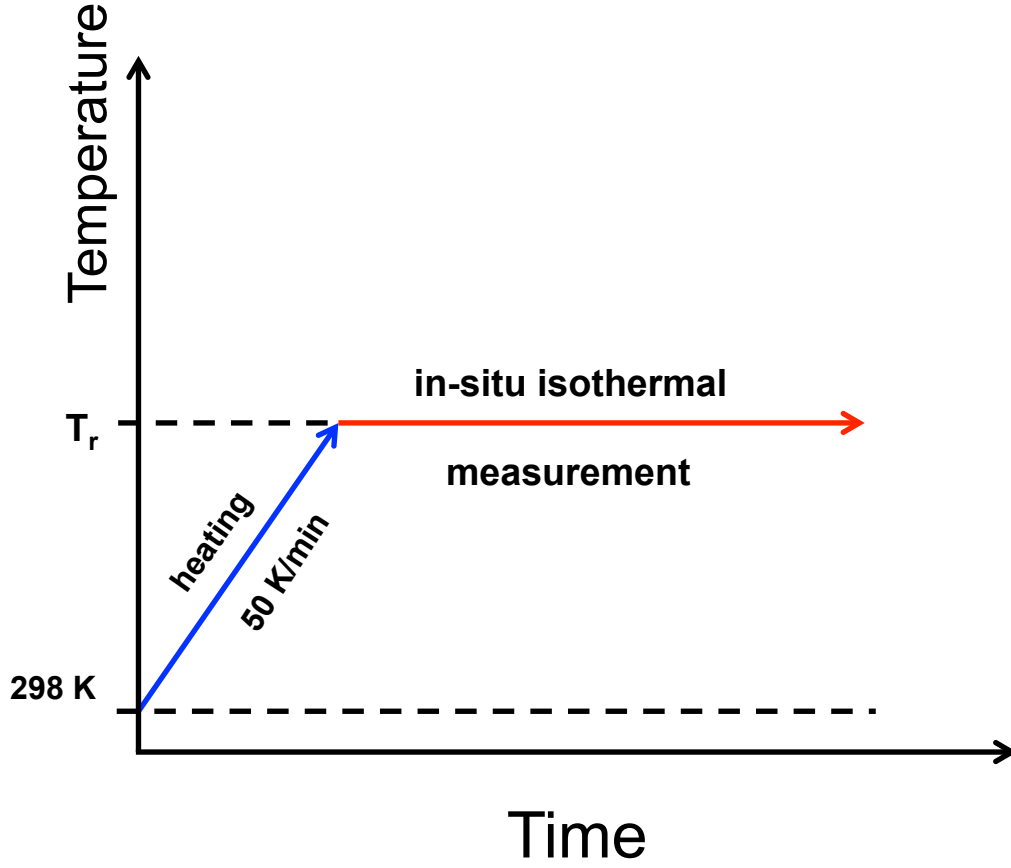


FIGURE 4.2 – Procédure expérimentale suivie lors de l’acquisition de la raie Brillouin à différentes températures de recuit T_r . La durée de chaque plateau (temps de recuit) est donné dans le tableau 4.1. La flèche montre une montée en température.

TABLE 4.1 – Température et durée des expériences de relaxation structurale isotherme

Température (K)	653	686	693	700	718	720	728
Temps (h)	78	72	70	65	10	8	8

Le signal Brillouin de référence (échantillon de silice maintenue à la température ambiante) a été enregistré simultanément. La procédure expérimentale suivie lors de l'acquisition des spectres Brillouin pendant les expériences de recuit est décrite dans la Figure 4.2. Tous les spectres mesurés ont été ajustés selon un modèle de fonction d'oscillateur harmonique amorti "Dho" (chapitre 3, section 5.1.4). Nous avons réalisé un petit programme qui permet de faire des ajustements de plusieurs spectres (jusqu'à 1000 spectres) simultanément.

Pour illustrer le type de données brutes obtenus nous avons portés sur la Figure

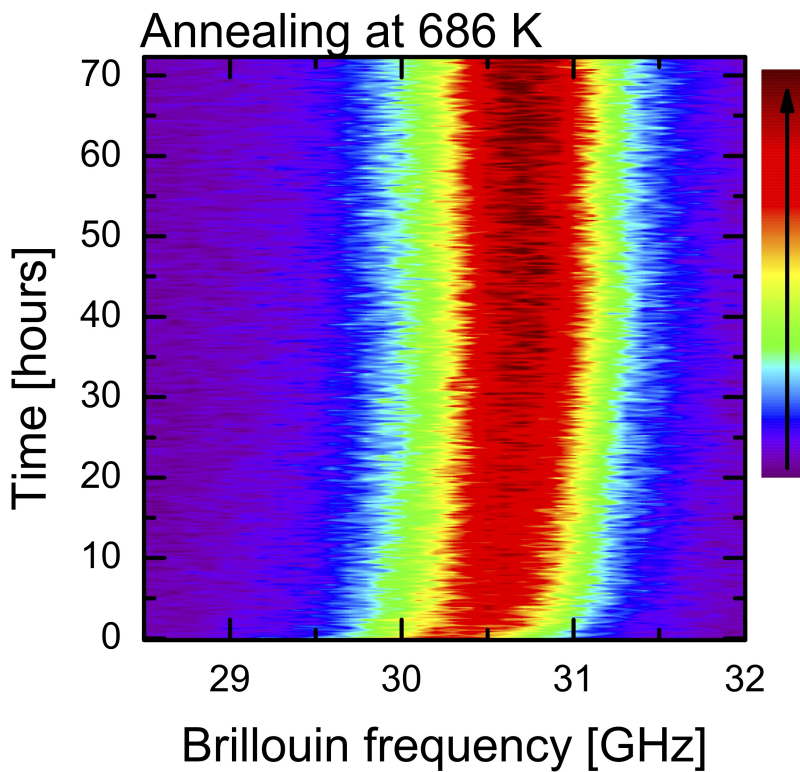


FIGURE 4.3 – Image montrant l'évolution des spectres Brillouin en fonction du temps pendant une expérience de recuit d'un verre (aQ) à 686 K. L'axe x est la fréquence Brillouin (28,5 à 32 GHz), l'axe des ordonnées y est le temps de recuit (en heures) et le jeu de couleur correspond à l'intensité des spectres Brillouin, la flèche indique le sens croissant de l'intensité (bleu au rouge).

4.3 l'évolution des spectres Brillouin en fonction du temps pendant une expérience de recuit d'un verre (aQ) à 686 K. On peut constater, une rapide augmentation de la fréquence Brillouin suivi d'une stabilisation à long terme.

4.1.3 Protocole analytique

4.1.3.1 Méthode de décomposition

Les phénomènes de relaxation sont souvent complexes, car multiples (chapitre 1, sec 1.5). Pour identifier le nombre de cinétiques relaxationnelles caractérisant la dynamique de relaxation du système étudié, on a donc appliqué la méthode de décomposition d'exponentielle. Celle ci est décrite ci-dessous et illustrée par le traitement de la cinétique à $T_r = 653$ K (Figure 4.4).

- Dans un premier temps, les valeurs expérimentales $\Delta\nu_B(t) = \nu_B^\infty - \nu_B(t)$ calculées à partir des mesures de la fréquence $\nu_B(t)$ et ν_B^∞ , la fréquence à l'équilibre, ont été reportées sur une échelle semi-logarithmique (symboles ronds et pleins sur la Figure 4.4).
- La relaxation la plus lente correspond à la partie qui évolue linéairement en fonction du temps pour $t \geq 3$ heures (Figure 4.4). Ces valeurs expérimentales ont été ajustées en utilisant un algorithme de Levenberg–Marquardt des moindres carrés à une simple fonction de relaxation exponentielle $f(t) = w_2 \cdot \exp(-t/\tau_2)$.
- Dans un deuxième temps, $\Delta\nu_B(t) - f(t)$ a été identifiée à la relaxation rapide (pour des temps inférieures à 3 heures). Elle est représentée par des symboles ronds et vides sur la Figure 4.4). Elle a été ajustée à une fonction exponentielle simple $g(t) = w_1 \cdot \exp(-t/\tau_1)$.

Il est nécessaire de se donner une méthode pour évaluer de façon réaliste l'incertitude sur chacun des deux temps des deux relaxations mis en évidence dans nos expériences.

De plus, pour des raisons d'optimisations expérimentales nous avons été amenés à effectuer des expériences de durées différentes. Nous devons connaitre ici que ceci n'affecte pas la qualité de nos évaluations de τ_1 et τ_2 . Pour ces deux raisons nous avons mis en place la méthode de calcul des incertitudes $\Delta\tau_1$ et $\Delta\tau_2$ décrite en détails dans l'Annexe E.

4.1.3.2 Modèle d'exponentielle étirée

Afin de rendre compte d'un phénomène de relaxation complexe, c'est-à-dire à plusieurs composantes caractéristiques différentes de temps, on utilise aussi parfois une autre méthode, qu'il nous a semblé intéressant d'explorer ici : une fonction d'expo-

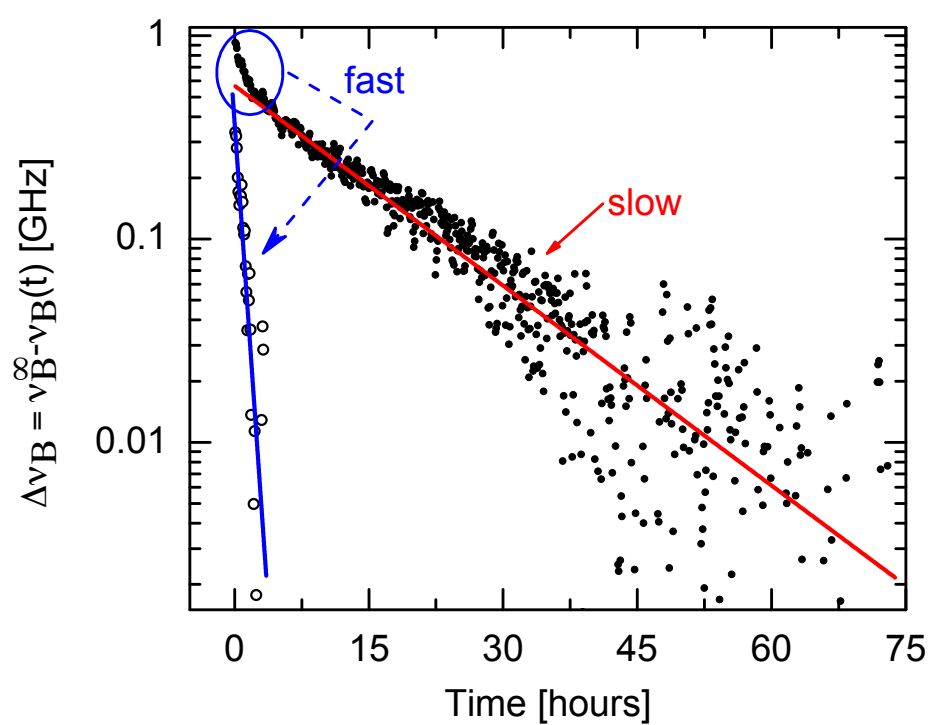


FIGURE 4.4 – Méthode de décomposition d'exponentielle appliquée à une cinétique de relaxation à $T = 653$ K.

nentielle étirée (eq. (4.1)).

$$\nu_B(t) = \nu_B^\infty - \exp[-(t/\tau)^\beta] \quad (4.1)$$

avec τ est le temps de relaxation et l'exposant β varie entre $0 < \beta \leq 1$. Quand $\beta = 1$, la relaxation est dite homogène (*i.e* un seul processus de relaxation), et quand il se rapproche de 0, la relaxation est dite hétérogène (*i.e* plusieurs processus de relaxation).

4.2 Résultats

4.2.1 Cinétique de relaxation en dessous de T_g

La Figure 4.5 illustre l'évolution de la fréquence Brillouin en fonction du temps de recuit pour les quatre températures au-dessous de T_g . Chaque point de cette Figure correspond à un spectre Brillouin enregistré sur un temps de 3 minutes. On constate que l'équilibre thermodynamique est atteint par le verre au terme de plusieurs dizaines d'heures.

En appliquant la méthode de décomposition (sec. 4.1.3.1) à l'ensemble des cinétiques au dessous de T_g , on a chaque fois deux cinétiques relaxationnelles (échelles temporelles) bien séparées. Par conséquent, nos mesures ont été ajustées en utilisant une fonction de relaxation bi-exponentielle (eq. (4.2)) du type :

$$\nu_B(t) = \nu_B^\infty - w_1 e^{-t/\tau_1} - w_2 e^{-t/\tau_2} \quad (4.2)$$

où ν_B^∞ est la fréquence asymptotique (fréquence à l'équilibre), τ_1 et τ_2 sont les deux échelles temporelles de relaxation, w_1 et w_2 décrivent les poids correspondants des exponentielles.

Les deux échelles de temps (τ_1 et τ_2), les poids w_1 et w_2 obtenus à partir de l'ajustement des données expérimentales avec eq.(4.2) sont affichés dans le tableau 4.2. Les incertitudes sur τ_1 et τ_2 ont été calculées selon la méthode décrite dans l'Annexe (E). Pour nos expériences en temps, on a enregistré des cinétiques de durées $t_{max} \approx 70$ heures. Le système a atteint son équilibre au terme d'une durée t_{max} tel que $t_{max}/\tau_2 \sim 4$. Les incertitudes sur nos valeurs de temps de relaxation τ_2 correspondent aux plus faibles valeurs de $\delta\tau_2/\tau_2 \sim 0,1$.

Le modèle décrit par une fonction d'exponentielle étirée (sec.4.1.3.2) a également été utilisé pour ajuster les données expérimentales. Nous avons évalué des valeurs d'exposant β très faibles comprises entre 0,1 - 0,15. Cela se produit généralement

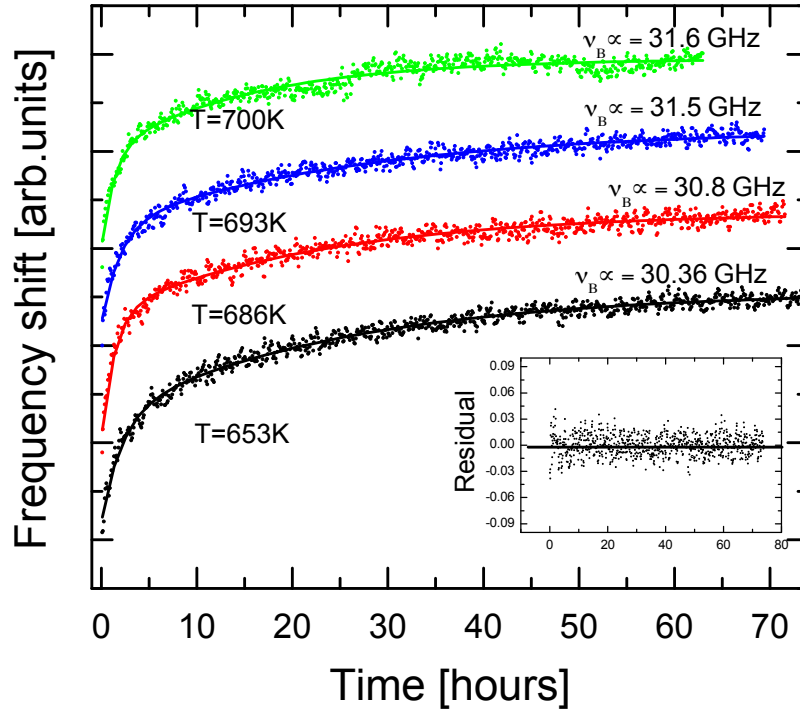


FIGURE 4.5 – Evolution en fonction du temps de la fréquence Brillouin $\nu_B(t)$ à différentes températures T_r . Chaque point de cette figure correspond à un spectre Brillouin enregistré sur un temps de 3 minutes. Les données expérimentales correspondant aux différentes températures T_r ont été décalées verticalement pour plus de clarté. Les courbes pleines correspondent à l'ajustement des données expérimentales par la fonction bi-exponentielle décrite dans eq.(4.2) : $\nu_B(t) = \nu_B^\infty - w_1 e^{-t/\tau_1} - w_2 e^{-t/\tau_2}$. Les résidus correspondent à l'ajustement de la cinétique à 653 K.

TABLE 4.2 – Paramètres d’ajustement des données expérimentales selon le modèle bi-exponentielle (eq.(4.2)) et exponentielle étirée (eq.(4.1))

Ajustement avec le modèle bi-exponentielle					
Température (K)	$\tau_1 \pm \Delta\tau_1$ (heures)	$\tau_2 \pm \Delta\tau_2$ (heures)	τ_2/τ_1	w_1	w_2
653	2,12±0,11	25,1±1,3	11,84	0,21	0,22
686	1,76±0,10	27,7±1,8	15,73	0,20	0,24
693	1,66±0,28	24,7±1,9	14,87	0,22	0,20
700	1,28±0,11	15,9±0,7	12,32	0,20	0,20
Ajustement avec le modèle d’exponentielle étirée					
Température (K)	β	τ (heures)	w		
653	0,124	5,3	0,6		
686	0,15	1,32	0,83		
693	0,145	1,78	0,87		
700	0,136	2,81	0,85		

lorsque le nombre des échelles temporelles est faible et que les temps caractéristiques sont très différents. Ceci correspond au cas de nos expériences, puisque nous avons identifié deux processus de relaxation seulement et que le rapport entre leurs temps caractéristiques est de l’ordre de 10. Le tableau 4.2 rassemble les différents paramètres τ , β , et w obtenus des ajustements des cinétiques.

Les résultats de cette simulation avec une exponentielle étirée confirment donc et justifient a posteriori l’existence d’un double phénomène de relaxation dont les temps caractéristiques sont dans un rapport sensiblement égal à 10.

4.2.2 Cinétiques de relaxation au dessus de T_g

Les choses changent quand la transition vitreuse est atteinte. Au dessus de T_g , la mobilité des entités structurales devient élevée, et les dynamiques d’évolution vers l’équilibre sont beaucoup plus rapides (Figure 4.6).

La Figure 4.6 montre l’évolution des dynamiques de relaxation à différentes températures (718, 720, 728K). Nous constatons que les cinétiques observées sont très proches les unes des autres. Comme pour les relaxations en dessous de T_g , la méthode de décomposition exponentielle a été appliquée. Nous mettons en évidence deux échelles temporelles et le modèle bi-exponentielle (eq.(4.2)) a été utilisé pour ajuster les données expérimentales.

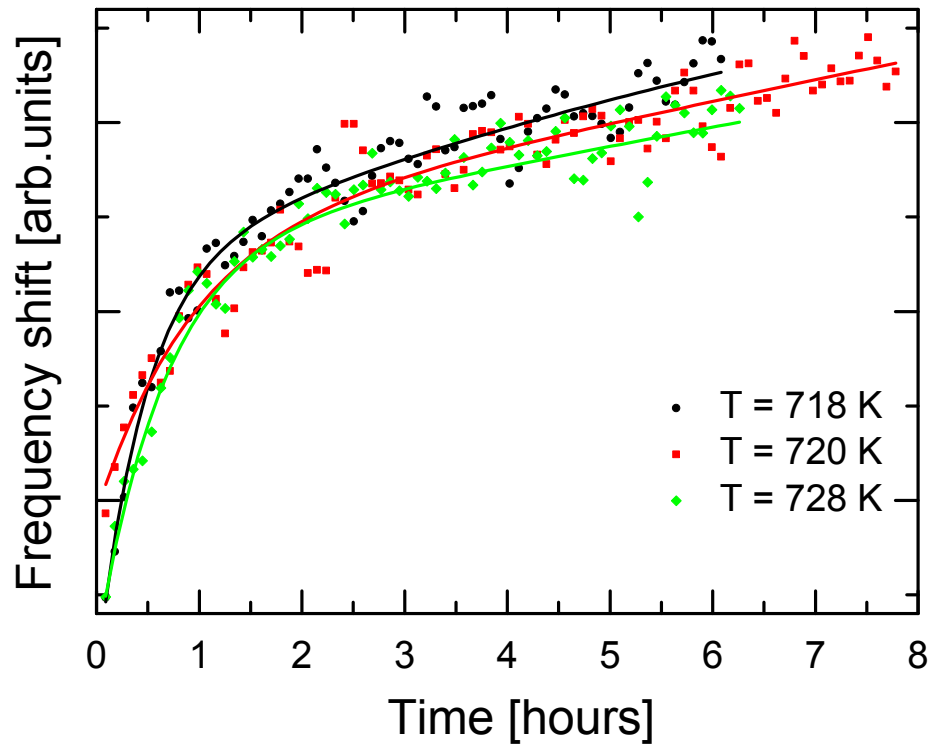


FIGURE 4.6 – Les courbes de relaxation des échantillons (aQ) en fonction du temps de recuit après un saut rapide de la température ($50 \text{ K} / \text{min}$) à partir de la température ambiante jusqu'au $T > T_g$. Les points remplis correspondent aux données, tandis que les lignes continues sont les meilleurs ajustements selon le modèle bi-exponentiel décrit dans eq. (4.2).

Les courbes qui sont tracées sur cette figure, sont proposées ici pour illustrer des ajustements vraisemblables des données expérimentales. Les incertitudes sur les paramètres caractéristiques des différentes fonctions analytiques correspondant aux courbes sont supérieures à la distance entre les différentes courbes. Il n'est donc pas raisonnable avec la qualité de nos mesures de prétendre que nous différencions les phénomènes de relaxation à ces différentes températures. Pour cette raison nous avons retenu les mêmes valeurs de temps de relaxation pour ces différentes évolutions.

Le tableau 4.3 représente les meilleures valeurs des ajustements avec le modèle bi-exponentielle et un modèle de fonction exponentielle étirée (eq.(4.1)). Il est intéres-

TABLE 4.3 – Meilleures valeurs d'ajustement des cinétiques de relaxation au dessus de T_g selon les deux modèles eq. (4.2)–(4.1)

Ajustement avec le modèle bi-exponentielle				
Domaine de température (K)	$\tau_1 \pm \Delta\tau_1$ (heures)	$\tau_2 \pm \Delta\tau_2$ (heures)	w_1	w_2
718 – 728	0,4±0,1	2,5±0,5	0,16	0,14
Ajustement avec le modèle d'exponentielle étirée				
Domaine de température (K)	τ (heures)	β	w	
718 – 728	0,9	0,5	0,38	

sant d'observer que les cinétiques mesurées au-dessus de la transition vitreuse sont aussi bien ajustées avec (i) deux exponentielles étroitement espacés, que par (ii) une seule exponentielle étirée avec $\beta = 1/2$ et $\tau = 52min$. Ce temps de relaxation est très proche de la moyenne géométrique des deux temps de relaxation τ_1 et τ_2 ($\tau \approx \sqrt{\tau_1\tau_2} \approx 1$ heure).

4.2.3 Discussion

4.2.3.1 Hétérogénéité dynamique

La sensibilité de la spectroscopie Brillouin de la lumière pour l'étude de la dynamique de relaxation structurale est clairement établie par les expériences que nous venons de présenter.

L'analyse de nos résultats expérimentaux selon les deux modèles d'ajustement proposés (modèle à deux temps de relaxation et modèle à exponentielle étirée) atteste de l'hétérogénéité dynamique de la relaxation structurale dans ce verre de silicate

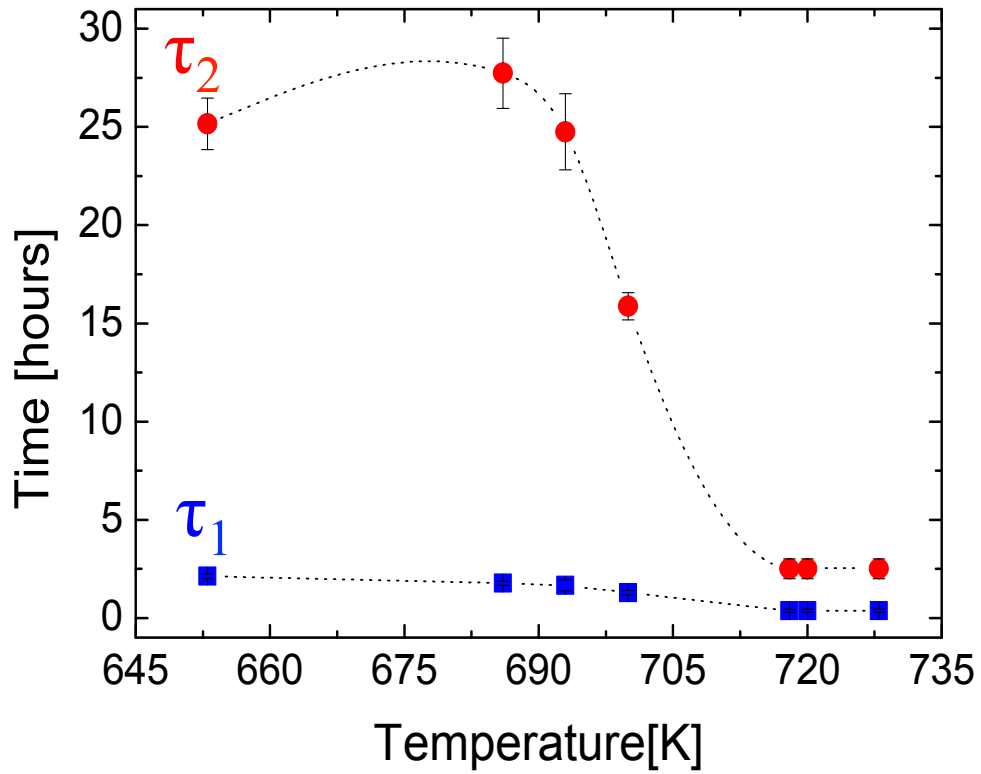


FIGURE 4.7 – Temps de relaxation structurale τ_1 (carrés pleins bleues) et τ_2 (cercles pleins rouges) obtenus par l'ajustement des données expérimentales de relaxation $\nu_B(t)$ des échantillons (aQ) de $(\text{Na}_2\text{O})_{0.27}(\text{SiO}_2)_{0.73}$ en fonction du temps de recuit après un saut rapide de la température (50 K / min) à partir de la température ambiante jusqu'à $T \leq T_g$ et $T > T_g$. Les incertitudes ont été calculées selon la méthode décrite dans l'Annexe E. Ici, la T_g est définie au point d'inflexion du temps de relaxation τ_2 ($T_g \sim 700$ K). Les pointillés sont des guides pour les yeux.

de sodium.

La Figure 4.7 représente les temps de relaxation τ_1 (carrés pleins bleues) et τ_2 (cercles pleins rouges) obtenus par l'ajustement des données expérimentales avec le modèle bi-exponentiel (eq. (4.2)). La dynamique de relaxation évolue de façon non-Arrhénienne avec la température. Au dessous de 700 K, les deux échelles temporelles rapide (τ_1) et lente τ_2 , sont dans un rapport de 10, révélant une forte hétérogénéité dynamique. Au passage de 700 K le temps de relaxation devient très petit. Au dessus de cette température, nous observons toujours deux phénomènes de relaxation distincts dont les temps caractéristiques sont beaucoup plus proches. Il est connu que le temps décroît au dessus de la température de transition vitreuse [Angell 2000, Angell 1995]. Ainsi, nous attribuons la valeur à 700 K à la température de transition vitreuse. On constate que la relaxation structurale entraîne un abaissement de cette température, ainsi on obtient une T_g qui égale à 750, 710 et 700 K pour un verre non recuit, un verre recuit est un verre complètement relaxé. Cela prouve le caractère cinétique de la transition vitreuse.

Par ailleurs, nous interprétons cette hétérogénéité dynamique de relaxation comme la signature relaxationnelle de deux différentes régions (au minimum) : chacune relaxe avec une constante de temps caractéristique et bien sûr une énergie d'activation qui lui est propre. Les autres études que nous avons menées notamment en Raman et Infra-rouge, et que nous présenteront dans les chapitres suivants attesteront et étayeront cette hypothèse.

De plus, nous avons vu dans le chapitre 2 que ce verre de silicate de sodium contient des régions de composition, de densité et de mobilité différentes (ions de Na^+ et matrice Si-O). Ces régions hétérogènes se sont figées lors de la fabrication de ce dernier.

4.2.3.2 Température fictive

L'évolution vers l'équilibre est souvent décrite par une évolution de la température fictive du verre [Tool 1946]. Celle ci est donc un moyen pour rendre compte de l'état structurale du verre. Différent auteurs estiment la température fictive du verre par spectroscopie Infrarouge [Tomozaawa 2005], Raman [Malfait 2008a], Brillouin [Le Parc 2001] ou diffusion des rayons X à petits angles (SAXS)[Reibstein 2011]. Le modèle proposé par Tool–Narayanaswamy–Moynihan TNM (chapitre 1, section 1.5) est inadéquat pour décrire l'évolution des temps de relaxation τ_1 et τ_2 obtenus dans notre étude par spectroscopie Brillouin de la lumière. De plus, nos résultats montre qu'un seul paramètre tel que la température fictive T_f du verre est insuffisant

pour rendre compte de l'hétérogénéité de la relaxation structurale dans notre verre de silicate de sodium. Cela est en parfait accord avec les conclusions de Vassily [Vassiliy 2004] et Ranko [Ranko 2011] sur leur études de dynamiques hétérogènes dans les polymères au voisinage de la transition vitreuse.

4.3 Effets de la vitesse de montée en température

Les expériences que nous avons menées consistent à porter l'échantillon en un temps maîtrisé jusqu'à une température choisie T_r , puis à laisser relaxer le système en maintenant cette température constante. Nous avons suivi l'évolution de la fréquence avec le temps sur le plateau de température ainsi choisie. Il est évident que la durée de montée impacte la relaxation structurale et particulièrement les dynamiques rapides. Ainsi, pour caractériser de façon idéale la dynamique de relaxation, ce saut en température devrait être instantané, sinon une partie de cette dynamique échappe à la mesure expérimentale.

Actuellement, toutes les expériences de relaxation utilisent des dispositifs de chauffage commerciaux ou artisanaux. Les systèmes de chauffage existant permettent une bonne stabilité de la température sur de longues périodes de recuit. Cependant, ils manquent l'accessibilité à des vitesses élevées de montée en température (elles ne dépassent pas 50 K / min). Les systèmes de chauffage par laser fournissent un chauffage quasi-instantané, mais ils souffrent des fluctuations de température importantes ($\sim$ au minimum de 20 K), ainsi que l'homogénéité de la température sur l'échantillon de verre.

Évidemment, on a beaucoup à gagner si on peut regarder plus en détails les effets de la vitesse de montée en température sur la dynamique de relaxation structurale. Pour cela nous avons étudié l'effet de la vitesse de montée en température sur la dynamique de relaxation structurale dans le verre silicate de sodium $(\text{Na}_2\text{O})_{0,27}-(\text{SiO}_2)_{0,73}$.

4.3.1 Protocole expérimental

Dans cette série d'expériences, les spectres ont été enregistrés à une température fixe $T_r = 693$ K en fonction du temps de recuit, pour différentes vitesses de la montée en température (voir tableau 4.4). Pour chaque expérience, un nouvel échantillon de verre non recuit (aQ) a été utilisé. Le temps d'acquisition de chaque spectre est de ~ 3 minutes avec un délai d'attente de 3 secondes entre deux spectres consécutifs. La

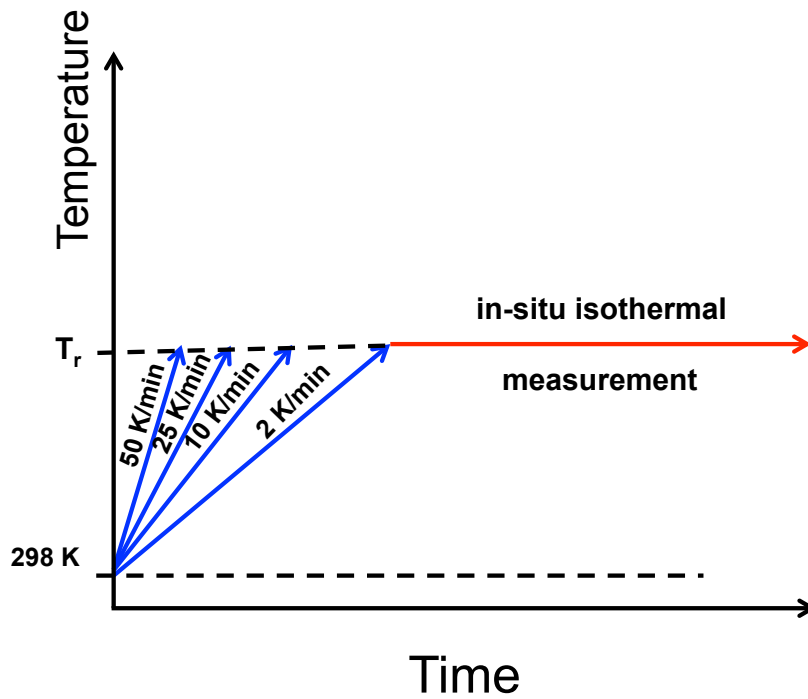


FIGURE 4.8 – Procédure expérimentale suivie lors de l'acquisition des spectres Brillouin pendant les expériences de recuit à température constante $T_r = 693$ K. Les flèches montrent une montée en température avec différentes vitesses. Les temps de recuit (plateau) et les vitesses de montée en température sont données dans le tableau 4.4.

procédure expérimentale suivie lors de l'acquisition des spectres Brillouin pendant les expériences de recuit est décrite dans la Figure 4.8.

TABLE 4.4 – Vitesse de montée en température et temps de recuit pour les différentes expériences de relaxation structurale à $T_r = 693$ K

Vitesse de chauffage (K/min)	50	25	10	2
Temps (heures)	72	72	48	24

4.3.2 Résultats et discussion

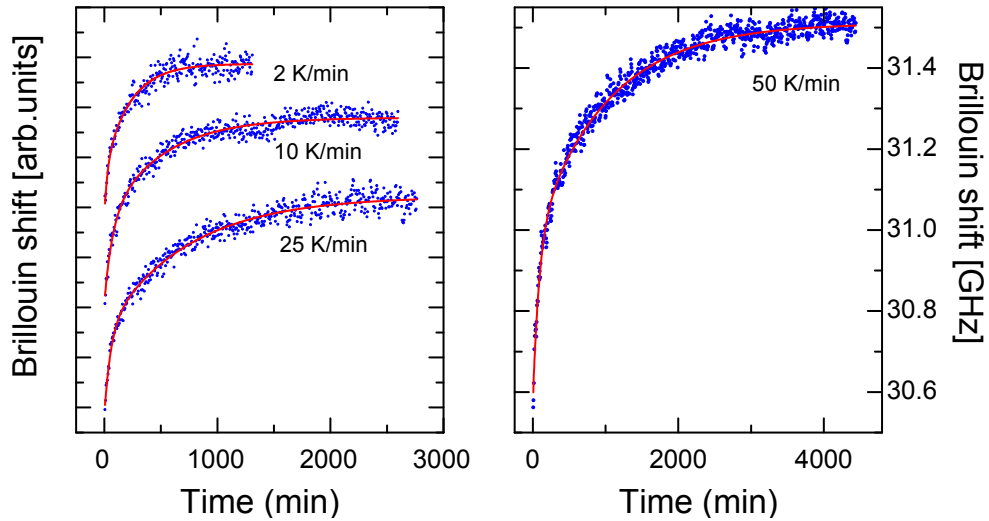


FIGURE 4.9 – Evolution de la fréquence Brillouin $\nu_B(t)$ pour différentes vitesses de montée en fonction du temps, de la température ambiante à $T_r = 693$ K. Les points remplis correspondent aux données, tandis que les lignes solides sont les meilleurs ajustements selon le modèle bi-exponentiel décrit dans eq.4.2. Le modèle à exponentielle étirée se superpose exactement au tracé de la bi-exponentielle.

La Figure 4.9 représente l'évolution de la fréquence Brillouin $\nu_B(t)$ pour différentes vitesses de montée en fonction du temps. Pour plus de clarté les courbes de relaxation ont été décalées verticalement et la vitesse à 50 K/min est tracée sur une échelle plus longue.

Comme prévu, on peut immédiatement observer une augmentation de la fréquence Brillouin pendant le recuit. L'équilibre est rapidement atteint quand la vitesse de

montée en température est lente ($\dot{T} = 2 \text{ K/min}$). En outre, la fréquence Brillouin pour toutes les cinétiques convergent vers la même fréquence infini $\nu_B^\infty = 31,5 \text{ GHz}$ (voir la Figure 4.10 (a)). Ceci montre que le verre atteint le même état structural d'équilibre à 693 K. L'état d'équilibre est donc indépendant du passé thermique du verre et ne dépend que de la température de stabilisation T_r . Cela est en parfait accord avec les résultats obtenus par Ryu [Ryu 2006].

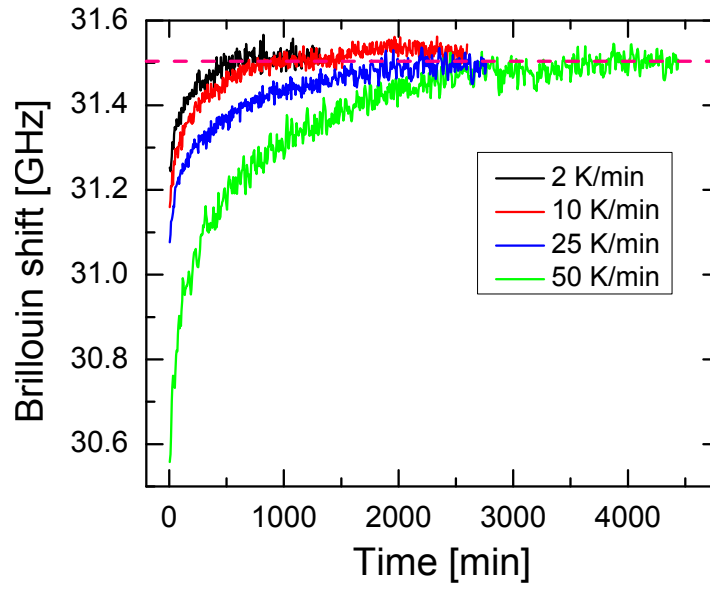
Les fréquences Brillouin $\nu_B(t = 0)$ correspondants au moment où l'échantillon arrive à la température de stabilisation T_r sont représentés dans la Figure 4.10 (b). On remarque une évolution de la fréquence Brillouin $\nu_B(t = 0)$ en fonction des vitesses de montée en température. Cela montre que la dynamique de relaxation dépend considérablement du passé thermique du verre.

Les données de relaxation ont été ajustées en utilisant une fonction de relaxation bi-exponentielle (équation ((4.2))) pour les différentes vitesses de montée : 50, 25, et 10 K / min, alors que pour une rampe de 2K/min, une seule échelle temporelle est discernée (méthode de décomposition sec.4.1.3.1), et par conséquent seulement une fonction exponentielle simple décrite dans l'équation (eq. (4.3)) a été utilisée pour ajuster les données.

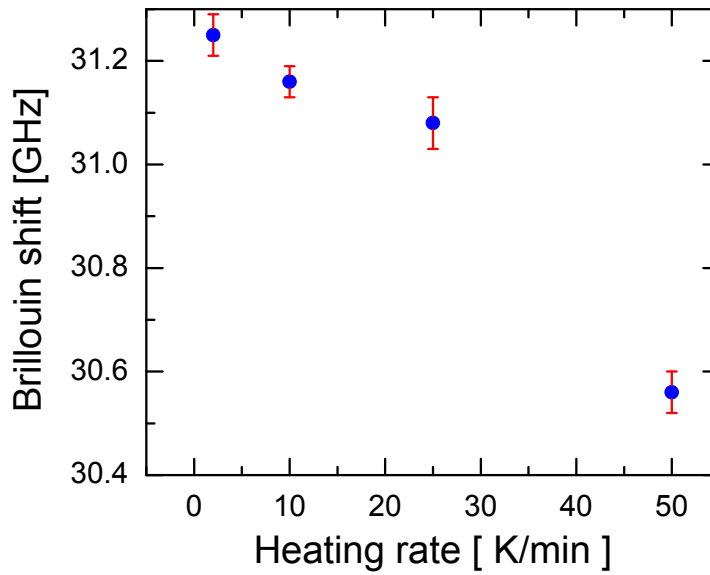
$$\nu_B(t, \dot{T} = 2K/min) = \nu_B^\infty - w_2 e^{-t/\tau_2} \quad (4.3)$$

Une fonction d'exponentielle étirée décrite dans l'équation (4.1) a également été utilisée pour ajuster les données de relaxation. Les lignes continues dans la Figure 4.9 sont les meilleurs ajustements selon l'équation (4.2). Le modèle à exponentielle étirée se superpose exactement au tracé de la bi-exponentielle.

Les temps de relaxation correspondant aux ajustements avec l'équation (4.2)) sont affichés dans la Figure 4.11 (a). Les deux échelles temporelles voient leurs temps de relaxation respectifs τ_1 et τ_2 diminuer avec la vitesse de chauffage de 50 à 2 K / min, et se rapprocher. Ce qui signale une forte diminution de l'hétérogénéité. Les valeurs de l'exposant β et le temps de relaxation τ temps de relaxation correspondant aux ajustements avec l'équation (4.1)) sont affichés dans la Figure 4.11 (b) et (c). La valeur du paramètre d'étirement β évolue linéairement avec la vitesse de chauffage. À une vitesse $\dot{T} = 50 \text{ K / min}$, τ_1 et τ_2 semblent être bien séparés par un facteur dix, alors que β est aussi faible que 0,1 suggérant une forte hétérogénéité de dynamique. Pour une vitesse de chauffage suffisamment lente $\dot{T} = 2 \text{ K / min}$, l'équilibre est rapidement atteint, τ_1 et τ_2 convergent vers un seul processus unique et une seule échelle temporelle de relaxation est observée, alors que l'exposant β se rapproche de $\sim 0,95$.



(a)



(b)

FIGURE 4.10 – (a) Fréquence Brillouin $\nu_B(t)$ tracés sur la même échelle d'ordonnée pour toutes les cinétiques. (b) Evolution des fréquences Brillouin $\nu_B(t = 0)$ correspondants au moment où l'échantillon arrive à la température de stabilisation T_r en fonction de la vitesse de montée en température.

Afin d'avoir une comparaison plus complète des données expérimentales, nous défi-

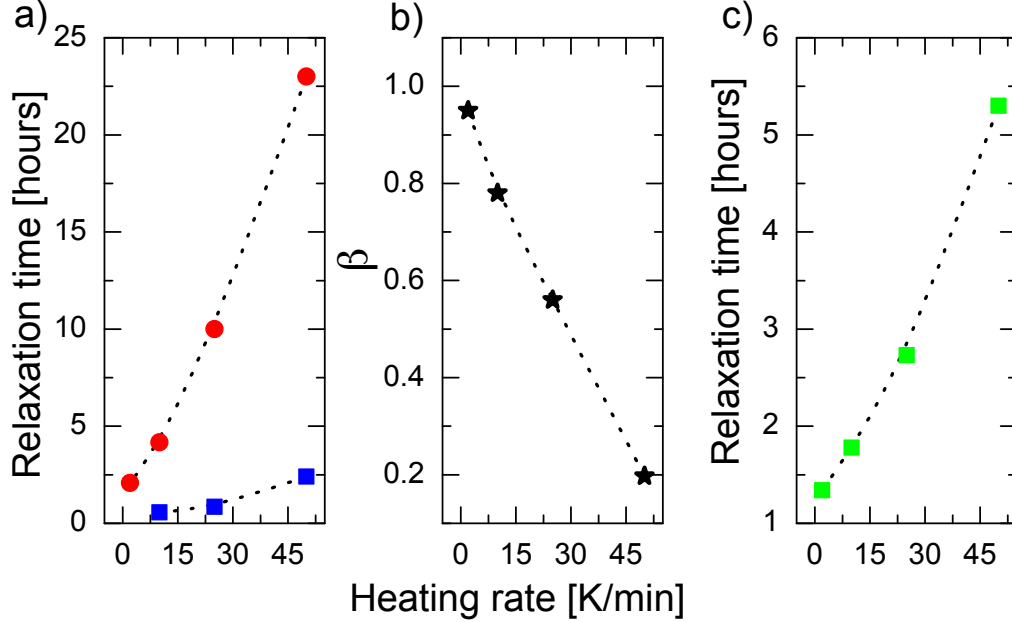


FIGURE 4.11 – L'axe des abscisses représente les vitesses de montée en température. Les axes des ordonnées représentent respectivement dans (a) les temps de relaxation τ_1 (carrés pleins bleus) et τ_2 (cercles pleins rouges) obtenus par un ajustement des données avec le modèle décrit dans (4.2). (b) la valeur de l'exposant β et (c) le temps de relaxation obtenus par un ajustement des données avec le modèle décrit dans (4.1).

nissons un nouveau paramètre, qu'on appelle temps d'équilibre, et qu'on écrit sous la forme :

$$\tau_{eq} = \tau_{relaxation} + \tau_{heat} + \tau_{thermal} \quad (4.4)$$

avec τ_{eq} est le temps d'équilibre, τ_{heat} est le temps nécessaire pour arriver à la température de recuit (693 K), définit par la vitesse de chauffage, et $\tau_{thermal}$ est le temps de thermalisation : temps nécessaire pour l'équilibre thermique. On estime ce dernier de quelques minutes (10 min pour la vitesse la plus rapide et instantané pour la vitesse la plus lente). Vue les faibles valeurs qu'il peut avoir, il est négligeable devant les deux premiers termes.

Les variations de la fréquence en fonction de la vitesse, nous laisse penser à ce que le verre relaxe pendant le chauffage. Et une fois à la température de recuit, on ne sondera que la dernière partie non relaxée du verre. Dans ce cas la, on s'attendait à ce que le temps d'équilibre soit égal pour toutes les vitesses de chauffage. Puisqu'on arrive à la même configuration structurale finale, et on fait le départ du même état initial (figé à haute température), les dynamiques de relaxation doivent s'ajouter.

Or, cette analyse nous montre le résultat tout à fait étonnant suivant : plus la montée en température est rapide, plus le temps dont le système a besoin pour atteindre son équilibre structurale est lent. Ainsi par exemple, pour une vitesse de montée en température de $\dot{T} = 50$ K/min, l'échantillon est à la température de recuit ($T = 693$ K) juste après ~ 8 minutes, admettant qu'il lui faut 10 min pour thermaliser, et l'échantillon relaxe au bout de 20 heures pour la dynamique la plus lente. Le temps d'équilibre dans ce cas là est $\equiv 20,3$ heures. Alors que pour une vitesse très faible 2 K/min, le temps d'équilibre est réduit drastiquement à $\equiv 5$ heures.

Comment comprendre d'une part que les temps de relaxation soient différents selon la vitesse avec laquelle on élève la température jusqu'au point fixe choisi, et d'autre part que les temps de relaxation soient plus courts lorsque la vitesse de montée de la température est plus faible ?

Manifestement le système bascule dans un nouvel état d'autant plus facilement lorsque l'on monte la température lentement. L'idée que l'on a alors envie d'émettre est celle d'un système structuré à plusieurs échelles, qui bascule progressivement, en commençant par les petites entités, puis par tailles grandissantes voit les entités structurales basculer les unes après les autres jusqu'à ce que ce basculement "remplisse" totalement le système. Ainsi une montée lente de la température permet le passage dans l'état nouveau de se produire rapidement, en temps « réel » en quelque sorte dans une concomitance entre la montée de la température et la montée des échelles spatiales. Le système augmente ainsi son énergie pas à pas, de façon quasi continue, en respectant un quasi équilibre thermodynamique permanent. Par contre, lorsque l'élévation de température se fait rapidement, la montée dans l'échelle de taille des "sous-systèmes" qui basculent dans le nouvel état énergétique n'a pas le temps de se faire progressivement et on assiste alors à une bousculade qui, au global, ralenti le passage dans le nouvel état (ce désordre devrait se caractériser par un élargissement des raies Brillouin et une augmentation du rapport Landau-Placzek). Ce scénario est possible et plausible par exemple dans le cas d'une structure auto-similaire. Or il se trouve que c'est ce qui a précisément été montré par A. Hodroj et al pour les verres $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ [Hodroj 2013] dans lesquelles il a été montré que la structure était fractale.

4.4 Bilan

Dans ce chapitre les expériences en temps ont permis de montrer que la dynamique de relaxation structurale évolue de façon non-Arrhénienne avec la température. Sur

une échelle à longue distance, on a identifié deux échelles temporelles : rapide et lente. Au dessous de T_g , ces deux échelles temporelles sont dans un rapport de 10, révélant une forte hétérogénéité dynamique. Au dessus de T_g , nous observons toujours deux phénomènes de relaxation distincts dont les temps caractéristiques sont beaucoup plus proches. Le modèle décrit par Tool–Narayanaswamy–Moynihan TNM ne permet pas de rendre compte de l'hétérogénéité dynamique observée dans ce verre. Cette dynamique hétérogène semble provenir de deux régions différentes existantes dans la structure du verre. Les expériences avec différentes vitesses de montée montrent que le processus hétérogène de la relaxation structurale est probablement liée à un effet de taille des "sous-systèmes" composant la structure fractale de ce verre.

Relaxation structurale à courte distance : Spectroscopie Raman

Sommaire

5.1	Spectroscopie de diffusion Raman	74
5.1.1	Effet Raman	74
5.1.2	Dispositif expérimental au CEMHTI	75
5.1.3	Spectre Raman de $(\text{Na}_2\text{O})_{0.27}\text{--}(\text{SiO}_2)_{0.73}$	77
5.1.4	Analyse des spectres Raman en composantes individuelles	78
5.2	Etude de la relaxation structurale en température	82
5.2.1	Protocole expérimental	82
5.2.2	Configuration Raman	82
5.2.3	Résultats et Discussion	84
5.3	Etude de la relaxation structurale en temps	91
5.3.1	Protocole expérimental	91
5.3.2	Rappel des modèles d'ajustement des cinétiques de relaxation	92
5.3.3	Résultats et Discussion	94
5.4	Diffusion Raman Basse fréquence	104
5.4.1	Dispositif expérimental	104
5.4.2	Modes de vibration basse fréquence	105
5.4.3	Origine du pic Boson	106
5.5	Relaxation structurale en temps : Modes basse fréquence	106
5.5.1	Protocole expérimental	106
5.5.2	Analyse des spectres Raman basse fréquence	106
5.5.3	Résultats et Discussion	108
5.6	Bilan	112

Dans ce chapitre nous allons présenter les résultats obtenus en spectroscopie Raman sur l'échantillon de silicate de sodium $(\text{Na}_2\text{O})_{0.27}\text{--}(\text{SiO}_2)_{0.73}$ présenté au chapitre 2. Le spectre haute fréquence de diffusion Raman dans les verres renseigne principalement sur la structure à courte distance.

L'objectif de cette étude est d'obtenir une information structurale sur l'origine de l'hétérogénéité de dynamique observée à une échelle spatiale longue distance (~ 200 nm) par spectroscopie Brillouin de la lumière (chapitres 3 et 4).

Nous avons conduit des expériences de diffusion Raman du verre de silicate de sodium $(\text{Na}_2\text{O})_{0.27}-(\text{SiO}_2)_{0.73}$ en température et en temps, puis analysé les spectres à l'aide d'un modèle en composantes principales (uniquement pour les expériences en temps) et en composantes individuelles (pour les deux expériences), afin de mettre en évidence une éventuelle observation de la relaxation structurale de l'échantillon à courte distance.

5.1 Spectroscopie de diffusion Raman

5.1.1 Effet Raman

La spectroscopie de diffusion Raman sonde les niveaux d'énergie vibrationnelle à partir du processus de diffusion inélastique de la lumière (Annexe D).

L'**effet Raman** est observé quand on éclaire un échantillon par une lumière monochromatique de fréquence ν_0 , cette radiation est appelée souvent radiation excitatrice et provient dans la grande majorité des cas d'une source laser. Une fraction des photons constituant cette radiation est réfléchi ou absorbée, et une fraction bien plus faible est diffusée dans toutes les directions. Parmi les photons diffusés, la plupart ont la même fréquence ν_0 que la rayonnement excitateur. Ce phénomène de diffusion sans changement de fréquence est la diffusion **Rayleigh**.

Pour moins d'un millièrme des photons diffusés, un changement de fréquence est observé et cela correspond à l'effet Raman. Soit ν_d la fréquence des photons ainsi diffusés, deux cas peuvent se présenter :

$\nu_d < \nu_0$ $\nu_d = \nu_0 - \nu_v$ c'est la diffusion **Raman Stokes** ;

$\nu_d > \nu_0$ $\nu_d = \nu_0 + \nu_v$ c'est la diffusion **Raman anti-Stokes** ;

Dans les deux cas, les écarts de fréquence ν_v sont égaux aux fréquences de vibration, actives en Raman, de la molécule considérée.

Ainsi, tout phénomène de luminescence se produisant dans l'échantillon peut venir masquer l'effet Raman. Ces phénomènes de luminescence ont des causes très diverses par exemple : présence d'éléments de transitions ou de terres rares, défauts, radicaux libres [Neuville 2013].

La spectroscopie Raman est une technique complémentaire à l'infrarouge. Elles sont basées sur la même origine physique : la vibration des liaisons entre atomes d'une molécule qui correspond à des transitions permises dans les différents niveaux d'éner-

gie vibrationnelle. La nature différente des deux processus d'interaction à l'origine de l'effet Raman et de l'infrarouge font que certaines vibrations seront seulement actives en infrarouge et d'autres seulement actives en Raman, d'autres le seront pour les deux ou, ni l'une ni l'autre. Par conséquent, pour construire une image vibrationnelle complète d'une molécule, il faudra utiliser les deux techniques, ainsi que la spectroscopie hyper-Raman [Quinet 2006].

Il est usage d'utiliser non pas la fréquence du rayonnement, mais une grandeur qui lui est proportionnelle, le nombre d'onde :

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} \quad (5.1)$$

avec c est la vitesse de la lumière et λ la longueur d'onde du rayonnement. De plus, plutôt que de repérer les raies Raman par leur nombres d'onde absolu $\bar{\nu}_d = \bar{\nu}_0 \pm \bar{\nu}_v$, on préfère mettre en évidence la grandeur $\bar{\nu}_v$, caractéristique de la molécule, et indépendante du choix de la radiation excitatrice $\bar{\nu}_0$. C'est donc cette grandeur, égale à l'écart de nombres d'onde (exprimée en cm^{-1}) entre la raie Raman et la raie Rayleigh, que l'on fait apparaître sur les spectres présentés dans ce chapitre. Par abus de langage, et pour simplifier la lecture de ce chapitre, l'écart de nombres d'onde $\bar{\nu}_v$ sera simplement appelé nombre d'onde ou fréquence Raman tout au long de ce chapitre. La théorie de la diffusion Raman est présenté en Annexe D.

5.1.2 Dispositif expérimental au CEMHTI

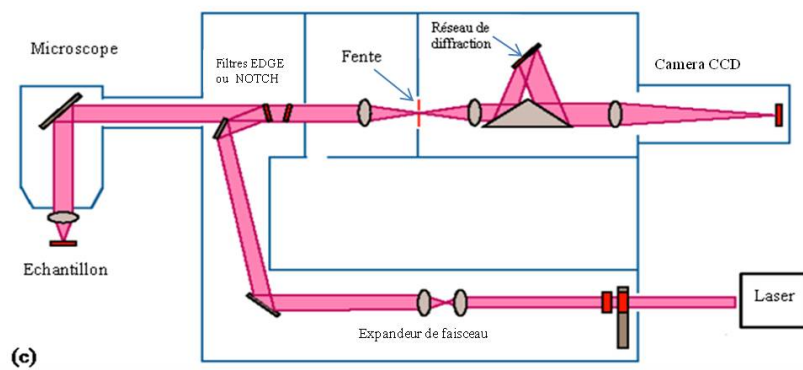


FIGURE 5.1 – Schéma optique du spectromètre Renishaw Invia Reflex

Le spectromètre Raman utilisé pour ces mesures est représenté dans la Figure 5.1. Il s'agit d'un spectromètre Renishaw Invia Reflex. Ci-dessous quelques caractéristiques de la configuration expérimentale utilisée :

Source laser : le laser fournit une radiation monochromatique de fréquence stable et connue. Au CEMHTI, il existe des sources lasers dans le visible et le proche infra rouge (NIR) selon la nature de l'échantillon à analyser et le type d'analyse effectué. Dans cette étude nous avons utilisé une source laser de longueur d'onde 514 nm.

Microscope : un microscope Leica focalise le spot laser incident sur la surface de l'échantillon, via l'objectif approprié (de x5, x20, x50 et x100), puis dirige les photons diffusés vers le spectromètre.

Filtre de réjection : un filtre de type Edge (passe-bas) est utilisé pour séparer le signal d'intérêt du signal Rayleigh beaucoup plus intense, par conséquent la limite basse fréquence avec ce système de filtrage est de 150 cm^{-1} (elle varie de 100 à 150 selon la longueur d'onde utilisée).

Monochromateur : Les photons diffusés entrent dans le monochromateur par une fente, qui permet de réaliser un filtrage spatial (type confocal). Un miroir dirige ensuite les photons sur un réseau holographique de 1800 traits/mm dispersant les photons selon leur longueur d'onde. Chaque radiation est ensuite focalisée par une lentille sur le détecteur.

Détecteur : un CCD (Charge Coupled Device), détecteur multi-canal permettant de recueillir simultanément des informations spatiales et spectrales concernant l'échantillon analysé.

Système de chauffage : un four LINKAM TS 1500 ou THMS 600 a été placé en sortie de microscope. Le choix du four est fait en fonction de la gamme de température souhaitée. Le four LINKAM THMS 600 ne permet pas de dépasser les températures plus élevées que 873 K, tandis que le four LINKAM TS 1500 peut chauffer l'échantillon jusqu'à des températures allant à 1700 K. Dans cette étude, l'accès à des températures aussi importantes n'a pas été nécessaire (Température maximale 1100 K). La Figure C.2 représente une image des fours LINKAM TS 1500 et THMS 600 utilisés pour ces mesures. Une description plus complète des systèmes de chauffage LINKAM est donnée en Annexe C.

Echantillon : un échantillon de verre de $(\text{Na}_2\text{O})_{0.27}-(\text{SiO}_2)_{0.73}$ de taille $2 \times 2 \times 0,5\text{ mm}^3$. Avant chaque expérience, l'échantillon a été poli optiquement sur les deux faces.

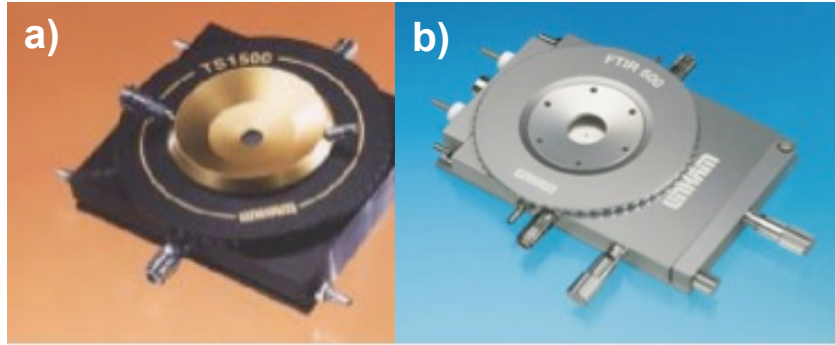


FIGURE 5.2 – Fours LINKAM : (a) le TS 1500 et (b) THMS 600

5.1.3 Spectre Raman de $(\text{Na}_2\text{O})_{0.27}\text{--}(\text{SiO}_2)_{0.73}$

La Figure 5.3 représente un spectre Raman en configuration VV (Verticale-Verticale) du verre de $(\text{Na}_2\text{O})_{0.27}\text{--}(\text{SiO}_2)_{0.73}$ à la température ambiante. Ce spectre est comparable avec ceux obtenus dans des études antérieures du système $\text{Na}_2\text{O}\text{--}\text{SiO}_2$ [Mysen 1982, Mysen 1992b, McMillan 1992, Mysen 1994, Mysen 2005, Malfait 2008b]. Dans les spectres Raman des verres de silicate de sodium $\text{Na}_2\text{O}\text{--}\text{SiO}_2$, trois grandes régions de vibrations peuvent être observées. Ces régions sont représentées sur la Figure 5.3 par des pointillés en rouge. La première correspond aux nombres d'onde compris entre 250 et 700 cm^{-1} , la seconde à la fourchette 700 - 900 cm^{-1} et la troisième entre 900 - 1300 cm^{-1} . Aucune activité Raman n'a été observée entre 1300 et 2500 cm^{-1} [Mysen 1992b, Mysen 2005, Malfait 2008b].

- La région *I* présente une large enveloppe observée de nombreuses fois dans les silicates d'alcalins et dans la silice [Mysen 1982, Mysen 1992b, McMillan 1992, Umari 2003]. Elle a été attribuée aux modes de balancement δ_{bend} (Si–O–Si) du réseau silicaté, ainsi qu'à ceux caractéristiques des structures en anneaux à quatre tétraèdres $[\text{SiO}_{4/2}]$. Un épaulement est observé à $\approx 590 \text{ cm}^{-1}$ est attribué aux anneaux à trois tétraèdres $[\text{SiO}_{3/2}]$. Ces modes sont bien connus dans la silice (quatre tétraèdres où $D_1 = 495 \text{ cm}^{-1}$ et trois tétraèdres où $D_2 = 600 \text{ cm}^{-1}$) [Giacomazzi 2009, Umari 2003] (voir chapitre 2).
Notons que dans cette région, se trouve également, à très basse fréquence le pic Boson. On discutera plus loin en détails la dynamique de ce mode dans le verre de $(\text{Na}_2\text{O})_{0.27}\text{--}(\text{SiO}_2)_{0.73}$ (section 5.5).
- La région *II* est celle des modes intertétraédriques (doublet polaire Transverse Optique - Longitudinal Optique : TO-LO pour la silice). Ces composantes diminuent rapidement en intensité en s'éloignant du pôle silice [Chailbault 2004,

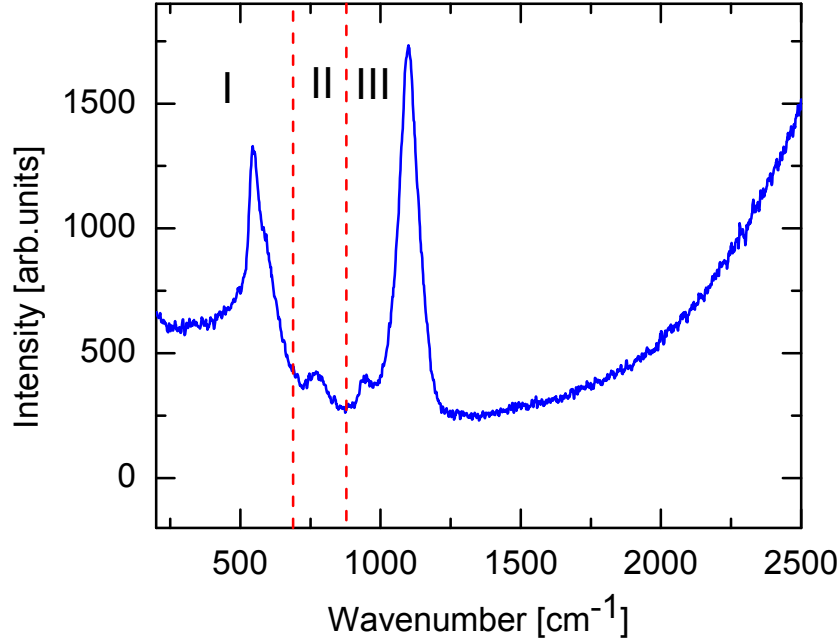


FIGURE 5.3 – Spectre Raman en polarisation VV de $(\text{Na}_2\text{O})_{0.27}-(\text{SiO}_2)_{0.73}$ à la température ambiante. Les pointillés en rouge délimitent les régions I, II, et III (voir texte de la section 5.1.3). Il s'agit de mesures absolues. Aucun traitement préalable n'a eu lieu.

Chligui 2010].

- Enfin la région III est celle des modes d'élongation internes au tétraèdre SiO_4 (ν_1 et ν_3). La réponse apparait constitué de plusieurs raies [Mysen 1992b, McMillan 1992, Mysen 2005].

5.1.4 Analyse des spectres Raman en composantes individuelles

Ici, comme nous voulons décrire la dynamique à courte distance (liaison interatomique), nous allons nous concentrer sur l'analyse de la gamme de nombres d'onde du spectre, correspondant aux vibrations d'étirements du réseau silicaté : $\bar{\nu}$ entre 900 et 1300 cm^{-1} (région III dans la Figure 5.3).

5.1.4.1 Correction de la ligne de base

Le spectre Raman représenté dans la Figure 5.3 montre une élévation forte de la ligne de base vers les hauts nombres d'onde. Avant tout ajustement des spectres

expérimentaux, une correction de la ligne de base a été appliquée selon la méthode décrite ci-dessous :

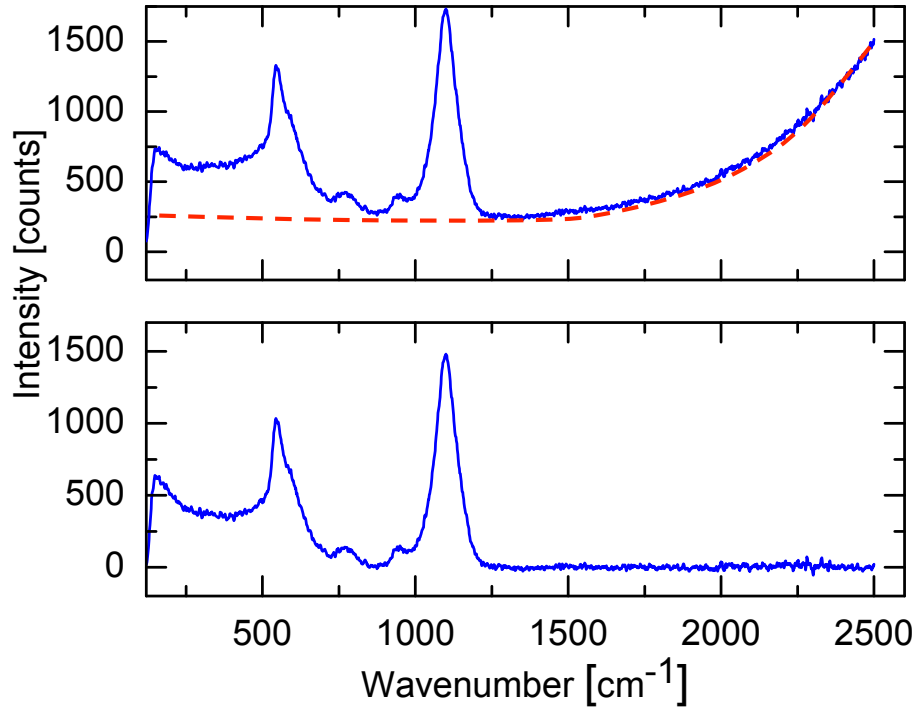


FIGURE 5.4 – Spectre Raman de $(\text{Na}_2\text{O})_{0.27}-(\text{SiO}_2)_{0.73}$ à la température ambiante. Les pointillés en rouge représentent la correction de la ligne de base. Haut : spectre Raman sans aucun traitement préalable. Bas : spectre Raman après correction de la ligne de base.

- On divise la partie spectrale entre 1250 et 2500 cm^{-1} où aucun signal Raman n'est présent en un ensemble de segments. Le point le plus bas de chaque segment est supposé appartenir à la ligne de base.
- En joignant ces points, en utilisant une fonction polynomiale d'ordre deux que nous avons extrapolée à 200 cm^{-1} . On effectue une estimation de la ligne de base. Celle-ci est ensuite soustraite des données brutes afin d'obtenir un spectre aplati.

La Figure 5.4 représente un spectre Raman à température ambiante avant et après correction de la ligne de base.

5.1.4.2 Choix de la fonction d'ajustement

Les spectres expérimentaux ont été ajustés par un modèle de fonctions Gaussiennes tenant en compte le caractère de désordre structural statique et dynamique du verre. Ainsi, les paramètres issus des ajustements sont : la fréquence $\bar{\nu}$, la largeur à mi-hauteur $\Delta\bar{\nu}$, l'intensité I (on appelle intensité, la hauteur de la bande gaussienne) et l'aire A des modes de vibrations.

Dans la gamme spectrale [250-700 cm^{-1}], le degré de recouvrement des modes de vibration au signal Raman et le manque de connaissances sur la section efficace Raman rendent difficile une déconvolution robuste. En conséquence, la quantification des modes dans cette région (région I) n'a pas été tentée par un ajustement des fonctions Gaussiennes. Par ailleurs, dans la gamme spectrale de 900 à 1300 cm^{-1} , quatre bandes Gaussiennes, ont été nécessaires pour reconstruire les spectres expérimentaux.

5.1.4.3 Correction de l'effet de la température

Pour comparer les spectres Raman acquis à différentes températures et avec la même longueur d'onde excitatrice, il est nécessaire de les corriger de T . Tous les spectres ont été traités en intégrant le facteur de Bose-Einstein (eq. (5.2)) dans les formes des raies individuelles selon la méthode décrite dans la référence [Gregora 2003].

$$n(\bar{\nu}_k) = (e^{\frac{hc\bar{\nu}_k}{k_B T}} - 1)^{-1} \quad (5.2)$$

avec h , c , $\bar{\nu}_k$ et k_B étant respectivement la constante de Planck, la vitesse de la lumière, les nombres d'onde et la constante de Boltzmann.

5.1.4.4 Attribution des modes

La Figure 5.5 représente la déconvolution du spectre Raman à température ambiante :

- Le mode P1 se situant aux alentours de 950 cm^{-1} est attribué au mode d'étirement Si-O⁻ dans les entités structurales Q² (NBO/Si = 2) [Mysen 1982, Mysen 1992b, McMillan 1992].
- Le mode P3 centré vers 1100 cm^{-1} est attribué au mode d'étirement Si-O⁻ dans les entités structurales Q³ (NBO/Si = 1) [Mysen 1982, Mysen 1992b, McMillan 1992].
- Le mode P4 localisé vers 1150 cm^{-1} est attribué au mode de vibration des entités Si-O dans les entités structurales Q⁴ [Mysen 1982, Mysen 1992b, McMillan 1992].

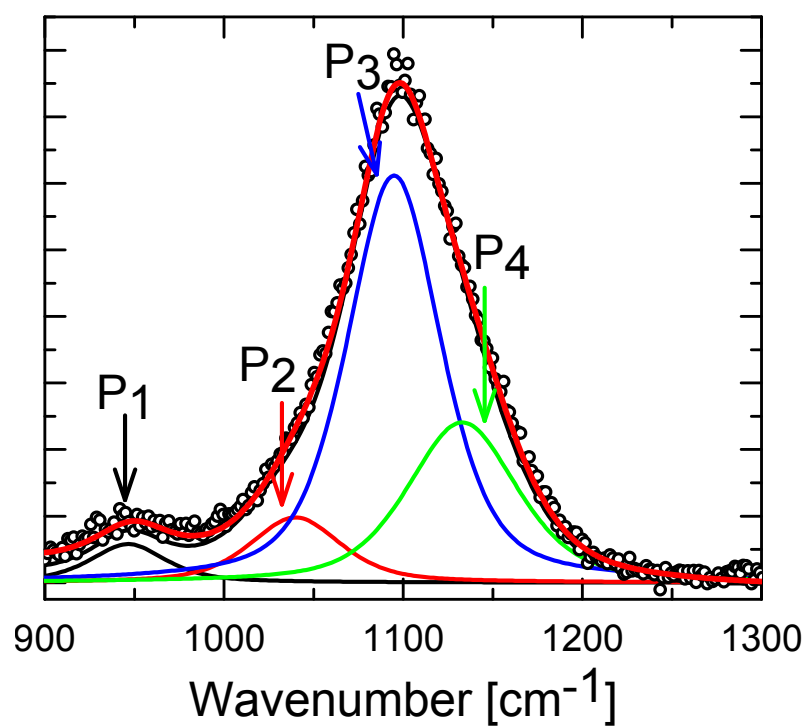


FIGURE 5.5 – Exemple de la déconvolution du signal Raman dans la gamme spectrale de 900 à 1500 cm^{-1} .

- L’attribution du mode P2 se situant aux alentours de 1050 cm^{-1} est quelque peu controversée. Son existence a été signalé par différents auteurs [Mysen 1982, Matson 1983, Revesz 1983, Fukumi 1990, McMillan 1992]. Mysen et al. ont signalé la présence d’un mode dans cette région sur une large gamme de compositions en alcalins [Mysen 1982]. Sur des études précédentes menées au CEMHTI sur les systèmes $\text{Rb}_2\text{O-SiO}_2$ et $\text{Cs}_2\text{O-SiO}_2$ M. Chligui a aussi signalé l’existence de ce mode, dont l’intensité varie faiblement avec la concentration en alcalins (5% à 35%) [Chligui 2010]. Cette bande a été attribuée à une vibration Si–O des oxygènes pontants, qui ne sont pas nécessairement dans les unités structurales entièrement polymérisés [Chligui 2010]. Même si son attribution reste incertaine, on a à signaler que l’existence de ce mode est nécessaire pour la reproduction du massif centré à 1050 cm^{-1} .

5.2 Etude de la relaxation structurale en température

5.2.1 Protocole expérimental

Les spectres Raman ont été enregistrés pendant une montée puis une descente en température de la température ambiante jusqu’à $T = 1054\text{ K}$. La vitesse de chauffage est de $\dot{T} = 5\text{ K/min}$. On a choisi une vitesse de descente $\dot{T} = 2\text{ K/min}$ suffisamment lente afin de permettre au verre de relaxer pendant le temps de l’expérience. L’échantillon de verre est appelé pendant la montée : échantillon non-recuit (aQ), et pendant la descente : échantillon recuit (A, en référence à un verre totalement relaxé). La Figure 5.6 représente la procédure expérimentale suivie lors de l’acquisition des spectres Raman.

5.2.2 Configuration Raman

Dans les études en température, on a utilisé le dispositif expérimental décrit dans la section 5.1.2 avec un objectif de grossissement x20 ayant une grande distance de travail et un four LINKAM TS 1500. Pour chaque acquisition des accumulations de 2x30 s ont été effectuées, afin d’éviter la saturation du détecteur. Le spot laser est focalisé à une profondeur $\approx 100\text{ }\mu\text{m}$ au dessous de la surface de l’échantillon. Le volume sondé est ainsi plus important, on obtient ainsi un bon rapport signal/bruit, et on s’affranchit des problèmes de focalisation induits par la dilatation de l’échantillon.

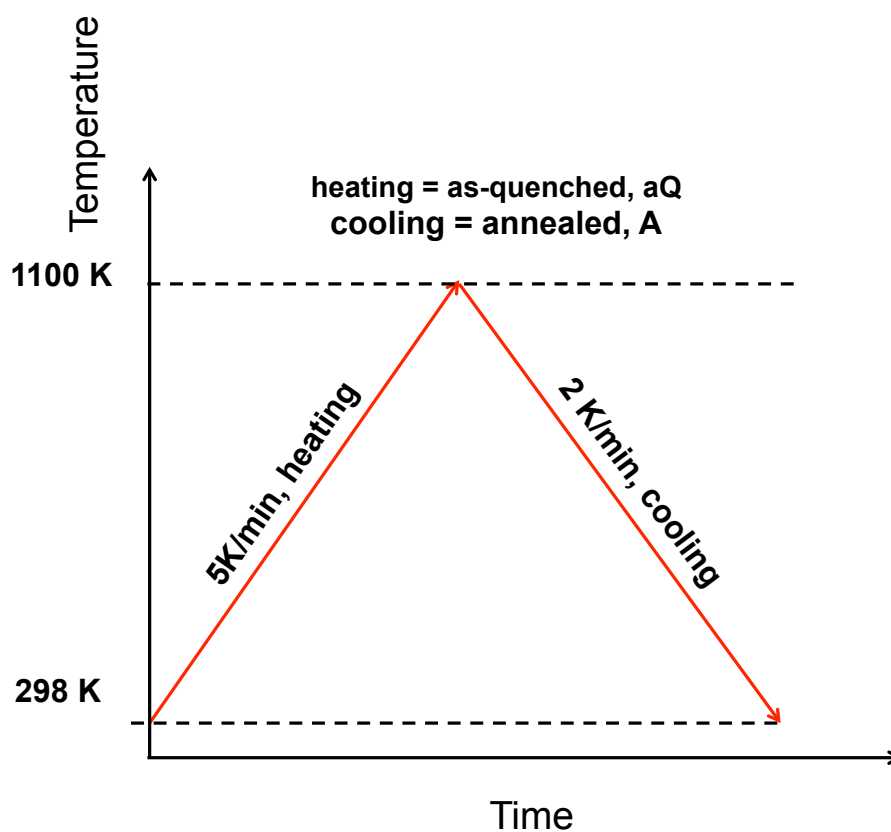


FIGURE 5.6 – Procédure expérimentale suivie lors de l'acquisition des spectres Raman pendant la montée jusqu'à 1054 K à 5 K/min puis la descente jusqu'à la température ambiante à 2 K/min. Les flèches indiquent la montée puis la descente en température. L'échantillon de verre est appelé pendant la montée : échantillon non-recuit (aQ), et pendant la descente : échantillon recuit (A).

5.2.3 Résultats et Discussion

5.2.3.1 Comparaison des spectres Raman en température

La Figure 5.7(a)–(b) représente les vues en 3D de l'ensemble des spectres Raman bruts enregistrés pendant la montée puis la descente en température. L'axe des ordonnées correspond à la température, l'axe des abscisses représente le nombre d'onde et le jeu de couleur (du bleu au rouge) correspond à l'intensité Raman. Chaque Intensité Raman est affectée à une couleur (bleu, vert, rouge). Ce type de tracé permet une visualisation immédiate et synthétique des spectres bruts. Les spectres Raman tracés dans cette figure ont été corrigés de T , selon la formule suivante :

$$I = I_{exp} \cdot \left[\frac{1}{n(\bar{\nu}_k) + 1} \right] \quad (5.3)$$

où $n(\bar{\nu})$ est décrit dans l'équation (5.2).

La première remarque au vu de ces données est que la montée et la descente en température semblent asymétriques. Deuxièmement, on remarque une modification évidente des spectres Raman pendant la montée puis la descente dans les intervalles de température entre ≈ 550 – 800 K (Figure 5.7(a) et (b)). Il s'agit ici de l'intervalle de la température de transition vitreuse T_g . Autour de cet intervalle de température, on constate aussi une augmentation de l'intensité de la bande vers 950 cm^{-1} correspondant aux vibrations des entités Q^2 . Sur la Figure 5.7(a), on observe une apparition de la luminescence vers 1200 – 1400 cm^{-1} qui augmente jusque 780 K pendant la montée, puis disparaît presque complètement au dessus de cette température. Cette luminescence est plus étendue en température pendant le refroidissement (voir Figure 5.7(b)). A noter que la vitesse de refroidissement est plus lente que celle de la montée. Deux causes peuvent être à l'origine de cette apparition–disparition : (i) le passage à l'équilibre autour de la transition vitreuse s'accompagne par un changement de l'environnement chimique de centres luminescents ce qui entraîne leur désexcitation, (ii) la température contribue à une probabilité de désexcitation. A ce stade, on ne peut pas séparer les deux causes possibles. On affirmera plus tard que le passage de la structure vers l'équilibre s'accompagne d'une désexcitation des centres luminescents.

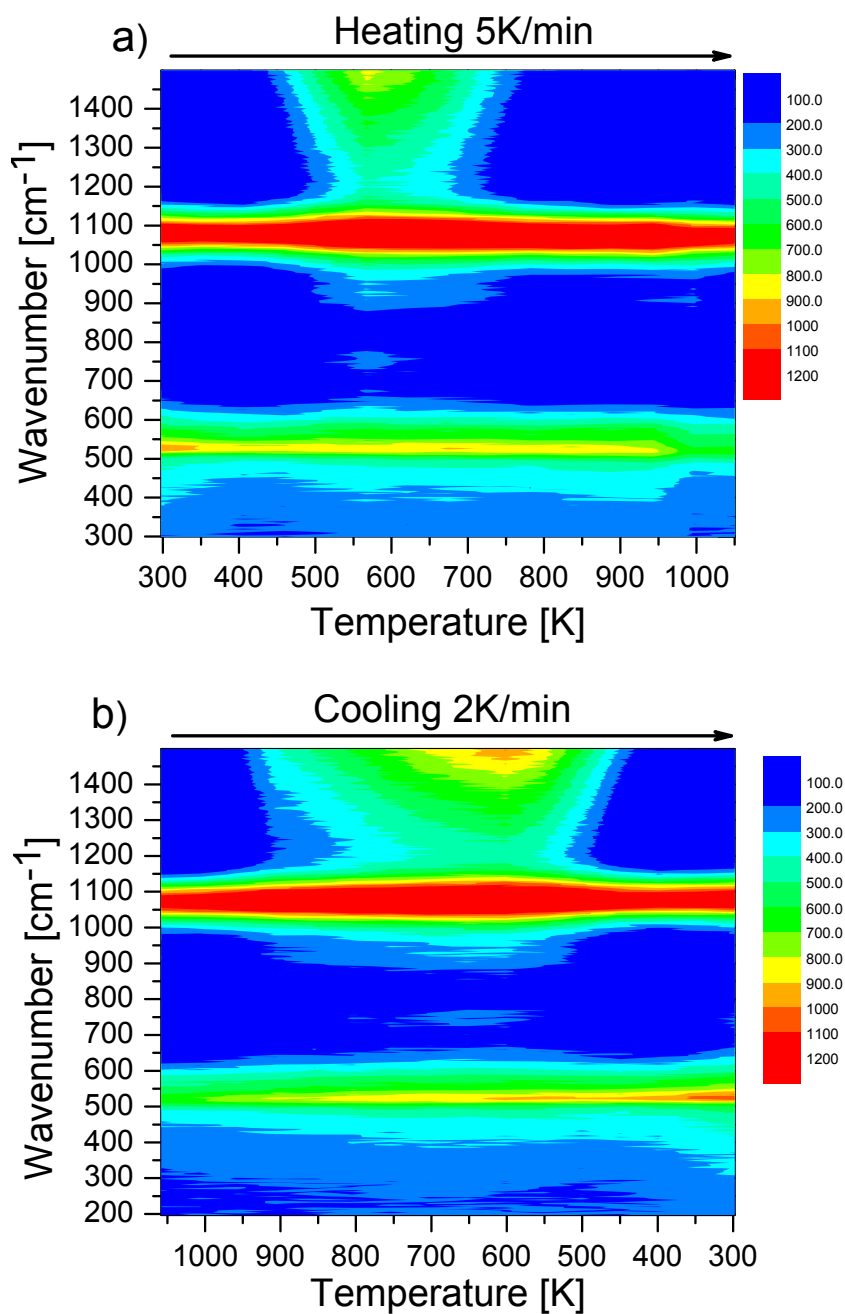


FIGURE 5.7 – Cartes en 3D de l'ensemble des spectres Raman enregistrés pendant la montée puis la descente en température. L'axe des abscisses correspond à la température, l'axe des ordonnées représente les nombres d'onde et le jeu de couleur (du bleu au rouge) correspond à l'intensité Raman.

5.2.3.2 Evolution des paramètres d'ajustement des spectres Raman

Les paramètres issus des ajustements des spectres Raman du verre recuit et non recuit selon la méthode décrite dans la section 5.1.4 sont représentés sur la Figure 5.8.

Le verre recuit et non recuit présentent le même type d'évolution en fonction de la température. Les courbes d'évolution des paramètres d'ajustement : fréquence ($\bar{\nu}$), largeur à mi-hauteur ($\Delta\bar{\nu}$), Intensité (I) et Aire en fonction de la température sont en accord avec les données précédemment reportées dans la littérature [Mysen 1982, Mysen 1992b, McMillan 1992]. Sur la Figure 5.8(a), la fréquence des différents modes P1, P3 et P4 attribués respectivement aux vibrations internes des liaisons Si-O dans les entités structurales Q^2 , Q^3 , Q^4 ainsi que le mode P2 affecté à la vibration (Si-O-Si) décroît linéairement lorsque la température augmente. Cette observation est valable pour les deux verres (A, aQ). Cette décroissance avec l'augmentation de la température est de l'ordre de $(1/\nu_i)(\delta\nu_i/\delta T) \sim 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Ces valeurs sont comparable à celle reportés par P. McMillan et al. [McMillan 1984, McMillan 1992] et B. O. Mysen [Mysen 1992b]. Cela est la signature d'une anharmonicité dans le verre de silicate de sodium déjà observée sur les fréquences des modes de vibrations acoustiques étudiés par diffusion Brillouin (voir chapitre 3). La largeur à mi-hauteur des bandes Gaussiennes est quasiment constante en dessous 700 K ($< 5 \text{ cm}^{-1}$), puis croît au passage de cette température (Figure 5.8 (b)). Cette croissance peut être attribuée à une augmentation du désordre structurale. L'intensité et l'aire des différents modes (Figure 5.8 (c) et (d)) présentent le même comportement que la largeur à mi-hauteur : leur évolution est quasi-constante en dessous de 700 K, et augmente pour les modes P1 et P3, tandis qu'elle diminue pour le mode P4. L'intensité et l'aire du mode P2 présentent une très faible croissance avec la température au dessus de 700 K. Aucune différence significative n'est observée entre le verre non recuit et celui recuit.

Notons que dans le modèle binaire, l'évolution des différentes entités Q^4 , Q^3 , Q^2 en fonction de la température est décrite par l'équilibre suivant :

$$2Q^n \rightleftharpoons Q^{n+1} + Q^{n-1} \quad (5.4)$$

Malheureusement, une analyse quantitative des aires Raman nécessite une connaissance de la section efficace Raman pour chaque entité structurale dans ce verre ainsi que son évolution avec la température. Ici nous nous sommes intéressés à l'effet de la relaxation structurale sur la structure de silicate de sodium à courte échelle spatiale. De nombreux travaux de quantification de l'évolution des espèces Q^n en fonction

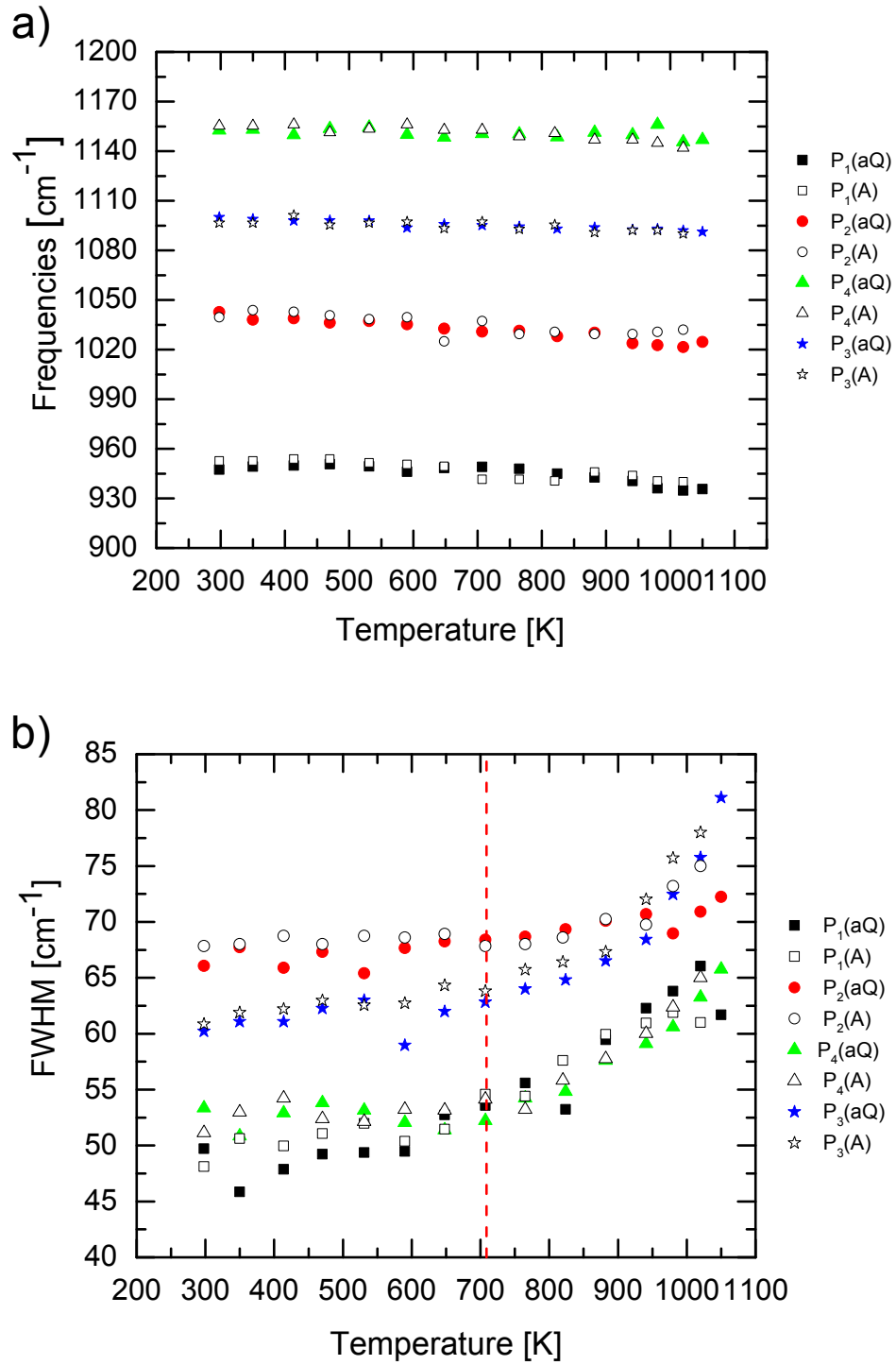


FIGURE 5.8 – Paramètres d'ajustement des différents modes de vibration dans la région de nombre d'onde entre $900 - 1300 \text{ cm}^{-1}$. Les paramètres des spectres du verre non-recuit sont représentés par les symboles pleins et ceux du verre par les symboles ouverts.

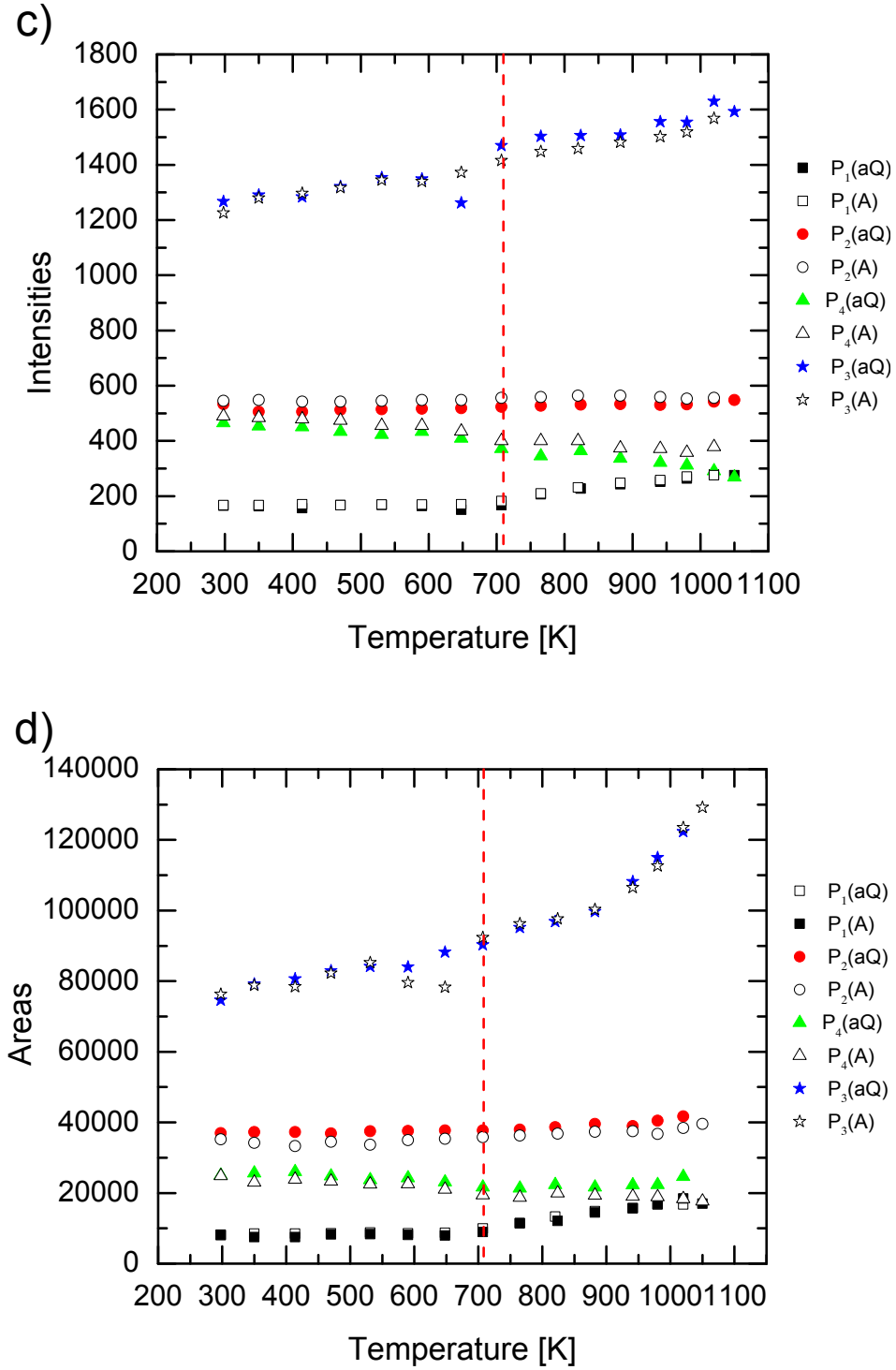


FIGURE 5.8 – (continue) Paramètres d'ajustement des différents modes de vibration dans la région de nombre d'onde entre $900 - 1300 \text{ cm}^{-1}$. Les paramètres des spectres du verre non-recuit sont représentés par les symboles pleins et ceux du verre par les symboles ouverts.

de la température par spectroscopie Raman ont été menés par ailleurs (voir par exemple [Mysen 1994, Malfait 2007, Malfait 2009]).

5.2.3.3 La transition vitreuse

L'ensemble des paramètres reportés sur la Figure 5.8, reste constants en dessous de $T \sim 700$ K. Puis, s'amorcent les changements. Le passage à cette température est accompagné par des modifications de tout le spectre Raman (pointillé dans la Figure 5.7(a)–(b)). Il s'agit bien sur ici de la température de transition vitreuse T_g . Nous devons cependant reconnaître que les changements de régime dans l'évolution des paramètres montrés dans cette figure sont beaucoup moins nets que ceux que nous avons observés en diffusion Brillouin de la lumière. Et cela implique donc que la valeur de la température de transition vitreuse de 700 K est entachée d'une incertitude que nous évaluons au moins à une cinquantaine de degrés. Nous pouvons infirmer que ce phénomène de transition vitreuse dans ce verre étant détecté ici par la diffusion Raman dont les temps caractéristiques sont de l'ordre de 10^{-14} s, a une contribution due à des phénomènes de relaxation dont le temps caractéristiques est du même ordre de grandeur.

5.2.3.4 Effet du recuit

Afin de s'affranchir de tout effet instrumental (focalisation, dilatation de l'échantillon, fluctuation de laser...etc), pouvant masquer la comparaison entre le verre non recuit et le verre recuit nous avons tracé l'évolution de l'intensité relative du mode $P1(Q^2)$ par rapport au mode $P3(Q^3)$ en fonction de la température (voir Figure 5.9). On constate que le verre recuit (Annealed, carrés vides) obtenu après une descente lente en température (2K/min), présente une intensité relative plus faible que le verre non recuit (as-Quenched, cercles pleins) sur tout le domaine de température au-dessous de T_g . La transition vitreuse est bien marquée par un changement de régime de l'intensité relative Raman ($T_g \approx 700$ K). Aucune différence n'a été observé dans l'évolution de l'intensité relative du mode P4 ($I(P4)/I(P3)$) entre un verre recuit et non recuit. Cela peut être expliquer par le recouvrement fort entre les deux bandes P3 et P4.

Pourquoi on a une différence dans l'évolution de l'intensité relative du mode P1 pour le verre recuit et celui non recuit ?

Le verre non recuit est obtenu par un refroidissement rapide du liquide à haute température. Quand le refroidissement est rapide (verre non recuit, aQ) et à l'ap-

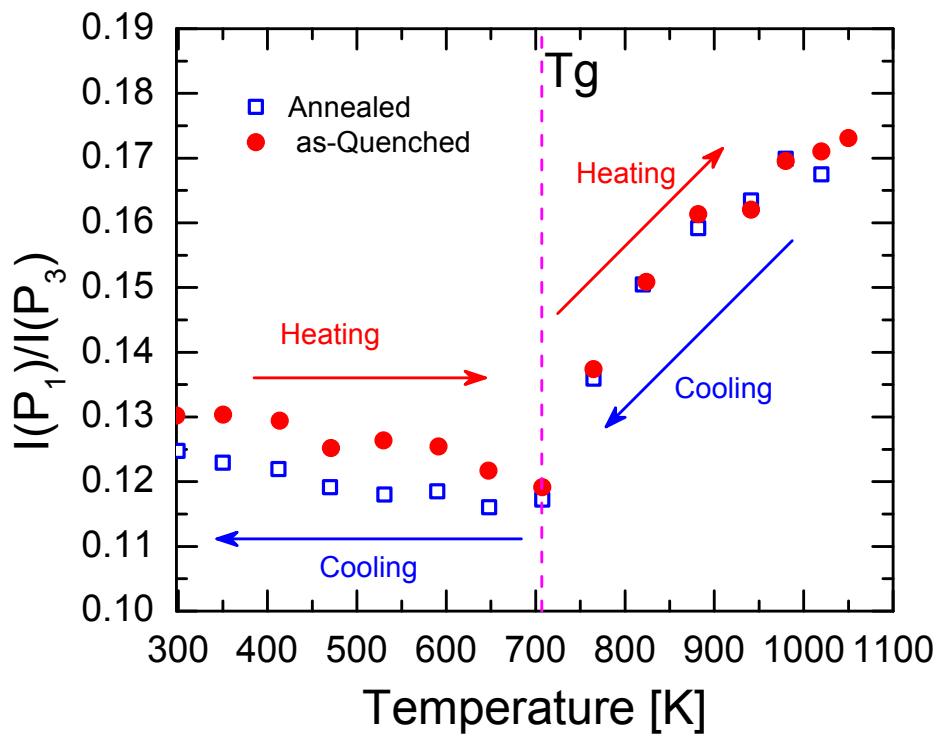


FIGURE 5.9 – Intensité relative du mode $P1$ (des Q^2) par rapport au mode $P3$ (des Q^3) en fonction de la température pendant la montée puis la descente en température. L'échantillon de verre est appelé pendant la montée : échantillon non-recuit (aQ, cercles pleins), et pendant la descente : échantillon recuit (A, carrés vides).

proche de T_g , le temps de relaxation est plus élevé que le temps de l'expérience, le verre ne peut donc pas changer de configurations pendant le temps disponible, et se trouve figé dans un état structurale non-relaxé. En revanche, quand la vitesse de refroidissement est lente (ici 2K/min pour le verre recuit, A) le temps de relaxation est plus petit devant le temps d'expérience. Le verre a donc suffisamment de temps pour changer de configurations et se trouve donc à l'équilibre. A courte échelle de distance, la configuration structurale du verre recuit est différente de celle non recuit (aQ), et le mode de la bande P1 peut servir donc comme sonde de la relaxation structurale au dessous de T_g .

5.3 Etude de la relaxation structurale en temps

5.3.1 Protocole expérimental

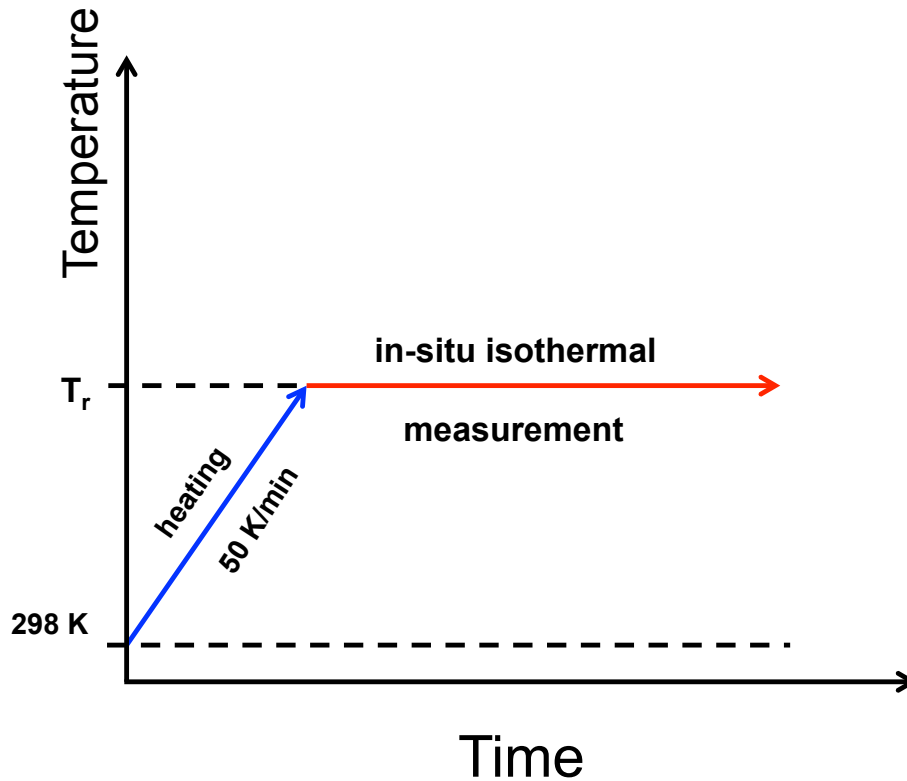


FIGURE 5.10 – Procédure expérimentale suivie lors de l'acquisition des spectres Raman pendant une cinétique à température T_r . Les flèches indiquent la montée en température et le recuit à température constante T_r .

Dans cette série d'expériences Raman, les spectres ont été enregistrés à une tem-

TABLE 5.1 – Température et temps de recuit pour les différentes expériences de recuit

Température (K)	686	693	700	720	728
Temps (h)	78	72	70	25	10

pérature constante en fonction du temps, après une montée rapide en température (~ 50 K/min) à partir de la température ambiante jusqu'à la température de stabilisation T_r (voir tableau 5.1). Pour chaque expérience, un nouvel échantillon de verre non recuit (aQ) a été utilisé. Le temps d'acquisition de chaque spectre est de ~ 3 minutes avec un délai d'attente de 3 secondes entre deux spectres consécutifs. Jusqu'à 1000 spectres ont été enregistrés pendant de longues expériences, afin d'améliorer considérablement les statistiques. La Figure 5.10 représente la procédure expérimentale suivie lors de l'acquisition des spectres Raman.

La stabilité du spectromètre et du laser pendant ces longues durées d'expérience a été vérifiée par l'enregistrement d'un spectre Raman du silicium avant et après chaque expérience. La Figure 5.11 montre le spectre Raman du silicium avant et après une expérience de relaxation en temps. Contrairement aux verres, la raie Raman du silicium située à $\bar{\nu} = 520,5$ cm^{-1} est ajustée par une fonction Lorentzienne. Une fonction Lorentzienne est choisi afin de rendre compte de l'état structural ordonné du silicium. Les paramètres de cette fonction : Aire, largeur à mi-hauteur et position n'ont pas changé avant et après l'expérience de recuit. Confirmant ainsi la parfaite stabilité du spectromètre pendant toute l'expérience.

5.3.2 Rappel des modèles d'ajustement des cinétiques de relaxation

Comme dans le cas des cinétiques de relaxation obtenues par spectroscopie Brillouin (chapitre 4), toutes les cinétiques Raman présentées dans la suite de ce chapitre sont ajustées soit par (i) un modèle d'exponentielle étirée (eq.(5.5)) ou (ii) un modèle d'exponentielle simple (eq.(5.6)), ou parfois les deux.

$$Y(t) = Y^\infty - w \exp[-(t/\tau)^\beta] \quad (5.5)$$

$$Y(t) = Y^\infty - w \exp[-(t/\tau)] \quad (5.6)$$

avec Y est la propriété mesurée, τ est le temps de relaxation et l'exposant β varie entre $0 < \beta \leq 1$. Quand $\beta = 1$, la relaxation est dite homogène (*i.e* un seul processus de relaxation), et quand il se rapproche de 0, la relaxation est dite hétérogène (*i.e*

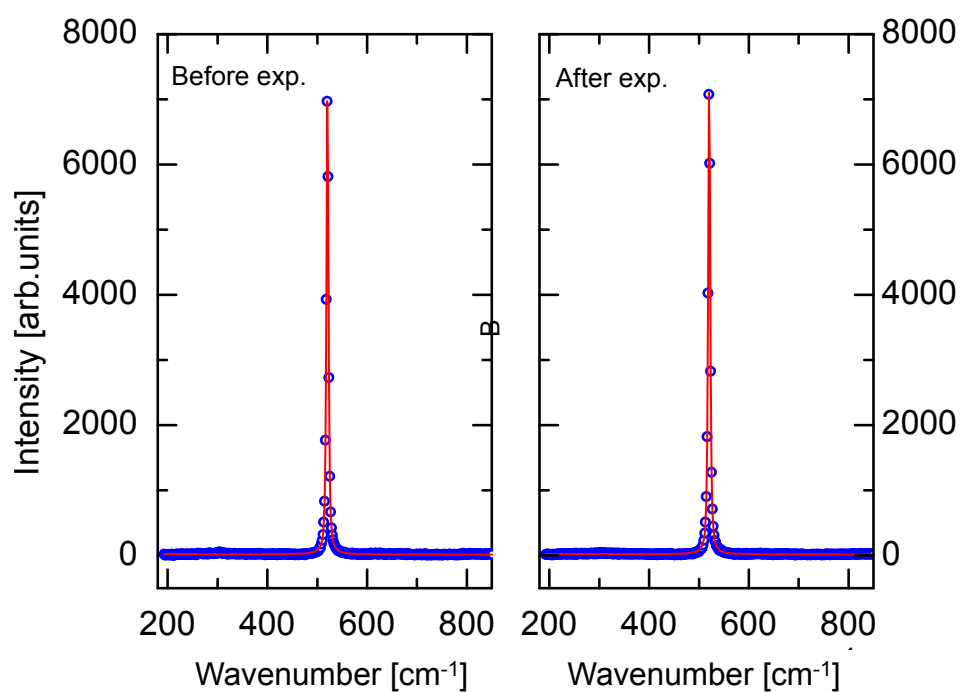


FIGURE 5.11 – Spectres Raman du silicium enregistrés (à gauche) avant et (à droite) après une expérience de recuit. Les lignes rouges continues correspondent aux meilleurs ajustements avec un modèle de fonction Lorentzienne.

plusieurs processus de relaxation).

5.3.3 Résultats et Discussion

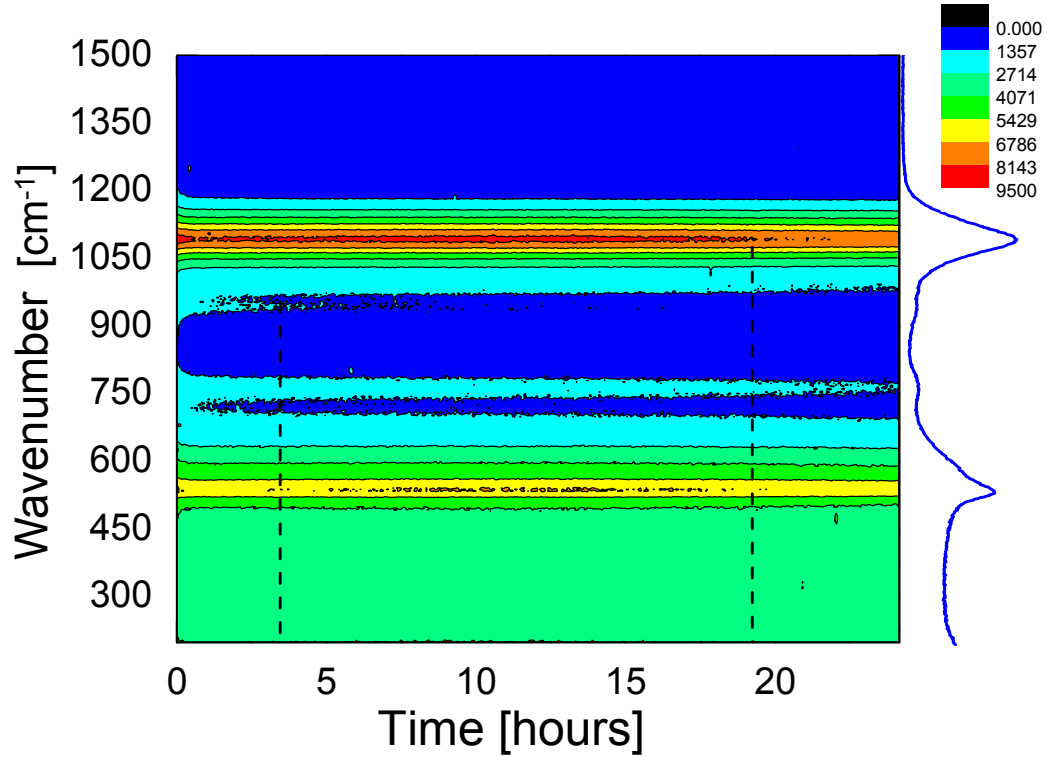


FIGURE 5.12 – Carte en 3D de l'ensemble des spectres Raman enregistrés pendant la cinétique de relaxation à 720 K. L'axe des abscisses (axe x) correspond au temps de l'expérience, l'axe des ordonnées (axe y) représente les nombres d'onde et le jeu de couleur (du bleu au rouge) correspond à l'intensité Raman (axe z). Les pointillés représentent les variations des bandes à 950 cm^{-1} et 1100 cm^{-1} . Un spectre Raman correspondant au début (spectre à la 10ème minute) de la cinétique est tracé à droite de la figure. Cela est une coupe suivant le plan y - z .

La Figure 5.12 représente un tracé typique en 3D de l'intensité Raman (échelle de couleurs en intensité croissante du bleu au rouge) en fonction du temps de recuit (abscisses) et en fonction des nombres d'onde (échelle des ordonnées) pendant un traitement thermique isotherme d'un échantillon de verre non recuit (aQ) à 720 K. Sur la Figure 5.12 nous avons ajouté un spectre typique sur le côté, qui est une coupe suivant le plan y - z (spectre à la 10ème minute, début du recuit).

Comme nous ne nous intéressons qu'aux évolutions temporelles à température constante (température de recuit), nous ne corrigerons pas les spectres par le facteur de po-

pulation thermique de Bose–Einstein (eq. (5.2)). A ce niveau les spectres n’ont subi aucun traitement préalable, mise à part la correction des raies cosmiques.

On observe pour l’ensemble des expériences une évolution globale très faible du spectre pendant le recuit. Contrairement à la silice, où la relaxation structurale affecte majoritairement les modes de vibrations D_1 et D_2 [Dutreilh-Colas 2011], ici dans le silicate de sodium on voit que la gamme spectrale de $[900\text{--}1200\text{ cm}^{-1}]$ correspondant aux vibrations d’étirement des bandes Si–O dans les différentes entités structurales Q^n est aussi affectée. Les modifications structurales touchent principalement la bande à 950 cm^{-1} (Q^2) et 1100 cm^{-1} (Q^3). Le changement de couleur (trait en pointillé) indique les différentes évolutions. On constate également une diminution progressive de l’intensité du mode centré vers 750 cm^{-1} . La juxtaposition de nombreux spectres, grâce à la statistique, permet de voir cette évolution douce mais évidente.

Dans la suite nous appliquons une analyse en composantes principales (ACP) afin d’extraire les sources des signaux spectroscopiques décorréliées [Canizarès 2012] [Guimbretière 2011, Guimbretière 2012a].

5.3.3.1 Analyse Multivariées des cinétiques

Comme on a vu au début de ce chapitre, une analyse en composantes décomposition individuelles met l’accent sur la variation d’un seul paramètre, par exemple la variation de la fréquence, l’intensité ou la largeur à mi-hauteur et traite simultanément l’information contenue sur toute la gamme spectrale. Pourtant, une autre approche est possible en combinaison des méthodes d’analyse multivariées avec la décomposition individuelle des spectres.

Avant de décrire la méthode d’analyse des spectres, je veux introduire le principe de la méthode d’analyse en composantes principales.

Dans une cinétique de recuit, l’Analyse en Composantes Principales est effectuée dans l’espace de nombres d’onde (fréquences Raman), où chaque nombre d’onde dans un spectre définit un axe de coordonnées. Or, la représentation d’un spectre à " n " nombres d’onde est un point dans un espace à " n " dimensions. L’ensemble des spectres collectés tout au long du recuit sur le même échantillon sont représentés dans un sous-espace de dimensionalité bien inférieure à " n ". Ce sous-espace est défini par des variables latentes qui sont des combinaisons linéaires de nombres d’onde. Un type particulier de variable latente est la composante principale qui est utilisée dans l’analyse ACP. La première composante décrit le maximum de variance des données.

Approche Mathématique : L'intensité du signal de tous les spectres des différentes cinétiques à toutes les nombres d'onde peut être écrite sous forme matricielle et sera appelée tout au long de ce document, la "matrice du signal Raman"

$$A = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1j} \\ a_{21} & \dots & \dots & a_{2j} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{i1} & \dots & \dots & a_{ij} \end{bmatrix}$$

où j représente le $j^{\text{ème}}$ nombre d'onde et i le numéro de spectre (temps de recuit). Une collection de spectres Raman, R (I spectres $\times$ j nombres d'onde) peut donc être approchée par l'ensemble des ses composantes principales :

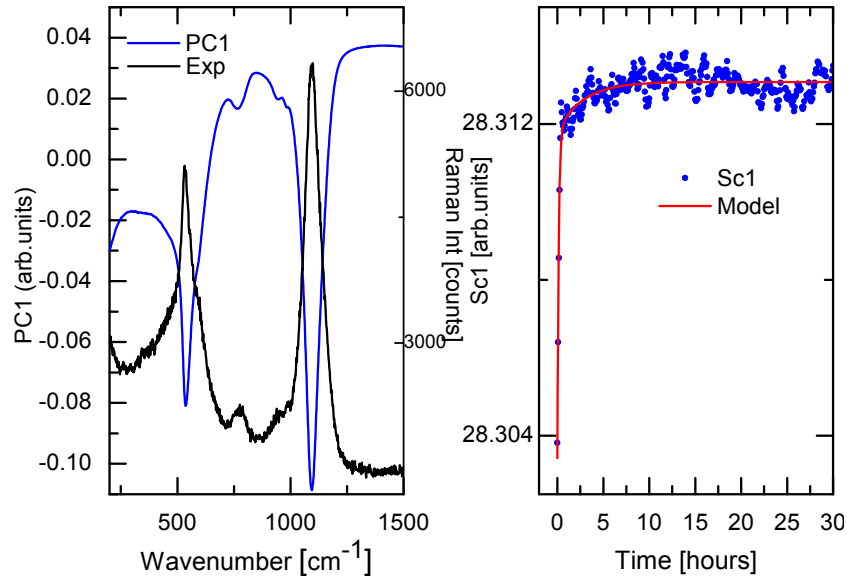
$$R_{ij} = S_{ik} \cdot \varepsilon_{kj} \quad (5.7)$$

où i, j, k sont respectivement le numéro de spectres (temps de recuit), de nombres d'onde et l'indice de la composante principale. ε est la composante principale, *i.e.*, le signal Raman partiel contenant le maximum d'information et S appelé parfois "Score" est la concentration du signal Raman partiel.

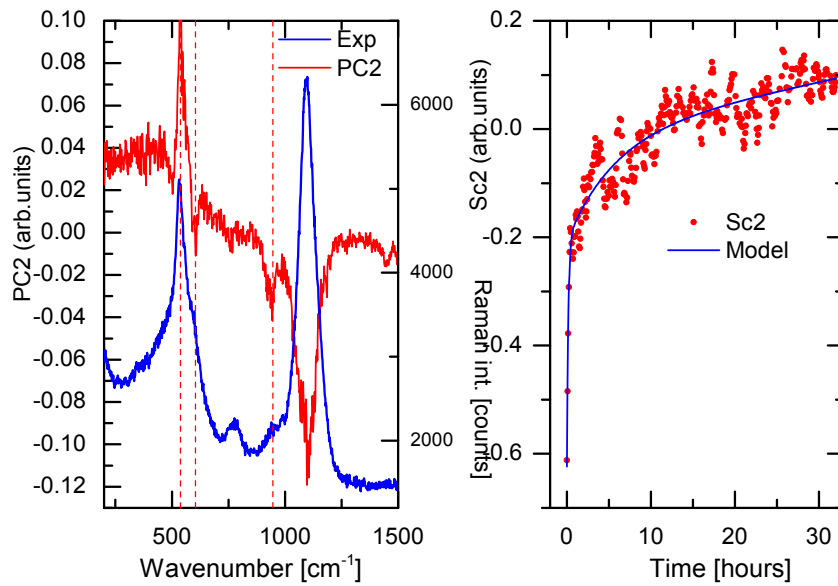
L'avantage de l'approche ACP est qu'on n'a besoin d'aucun spectre de référence, et qu'aucun choix n'est fait sur le nombre et la forme des raies. L'inconvénient est que ces composantes principales sont différentes de spectres physiques (une CP peut être positive ou négative, et contenir plusieurs raies ; son score peut également être positif ou négatif). Les composantes principales PC sont non corrélées (mathématiquement, elles correspondent à des dimensions orthogonales), stationnaires, et sont ordonnées par fraction de l'information totale que chacune contient, des plus significatives au moins significatives.

5.3.3.2 Application de l'analyse en composante principale

L'approche statistique ACP a permis de mettre en évidence deux composantes principales significatives pour toutes les cinétiques (les autres composantes relèvent du bruit). Leurs scores évoluent en temps avec deux dynamiques très différentes. La Figure 5.13 (a)-(b) représente les deux composantes principales significatives ainsi que leurs cinétiques pour deux expériences de recuit à 686 et 700K. La première composante principale (PC1) correspond à un spectre moyen, très proche des spectres



(a)



(b)

FIGURE 5.13 – (a) à gauche Première composante principales PC1 (ligne continue bleue) et un spectre Raman expérimentale correspondant au début de la cinétique de recuit à 700K (ligne continue noire). à droite Cinétique de la pondération de PC1 (cercles pleins) ainsi que le meilleur ajustement avec un modèle d'exponentielle étirée (ligne continue rouge). (b) (a) à gauche PC2 (ligne continue rouge) et un spectre Raman expérimental (ligne continue bleue). à droite Cinétique de la pondération de PC2 (cercles pleins) ainsi que le meilleur ajustement avec un modèle d'exponentielle étirée (ligne continue bleue).

expérimentaux. Elle est identique pour toutes les cinétiques de recuit. L'évolution de son score décroît très rapidement en fonction du temps de recuit (PC1 est de signe opposée, son score (Sc1) est donc de signe opposé).

On a ajusté un modèle d'exponentielle étirée (équation (5.5)) à cette cinétique de relaxation avec un exposant β qui varie entre 0,16 et 0,18 et un temps $\tau = 7-49$ minutes (voir tableau 5.2).

La deuxième composante principale (PC2) représente des signatures spectrale très fine vers 560, 950, 1100 et 1150 cm^{-1} . Ces signatures sont caractéristiques des vibrations des anneaux et des entités structurales Q^2 , Q^3 et Q^4 . La cinétique de la composante principale (PC2) décroît suivant une loi d'exponentielle étirée (équation (5.5)) ou β varie entre 0,3 et 0,46 et un temps de relaxation τ qui varie aussi entre 1,4 minutes et 3,1 heures.

Il est évident d'après le tableau 5.2 que les deux composantes principales (PC1

TABLE 5.2 – Paramètres d'ajustement des scores de PC1 et PC2

PC1		PC2		
Température (K)	Temps (τ , heures)	β	Temps (τ , heures)	β
686	0.81	0.18	3.1	0.3
693	0.53	0.16	2.7	0.38
700	0.27	0.18	2.4	0.42
720	0.15	0.18	1.22	0.42
728	0.11	0.18	1.4	0.46

et PC2) présentent deux dynamiques différentes. Une dynamique associée à PC1, ou tout le signal moyen Raman décroît très rapidement avec un temps de quelques dizaines de minutes pour la dynamique la plus lente et une dynamique associée à PC2 ou le signal Raman caractérisé par les signatures des anneaux et des entités structurales Q^2 , Q^3 et Q^4 décroît selon une loi non-exponentielle, ainsi montrant l'existence de plusieurs processus de relaxation. Nous allons voir plus loin que ce processus révélé par PC1 correspond à un processus de relaxation de fond continu qui a lieu à des temps courts de quelques minutes. Tandis que le deuxième processus est attribué à un processus de relaxation structurale du verre. La Figure 5.16 représente l'évolution des valeurs de temps de relaxation τ et β pour les composantes principales PC1 et PC2.

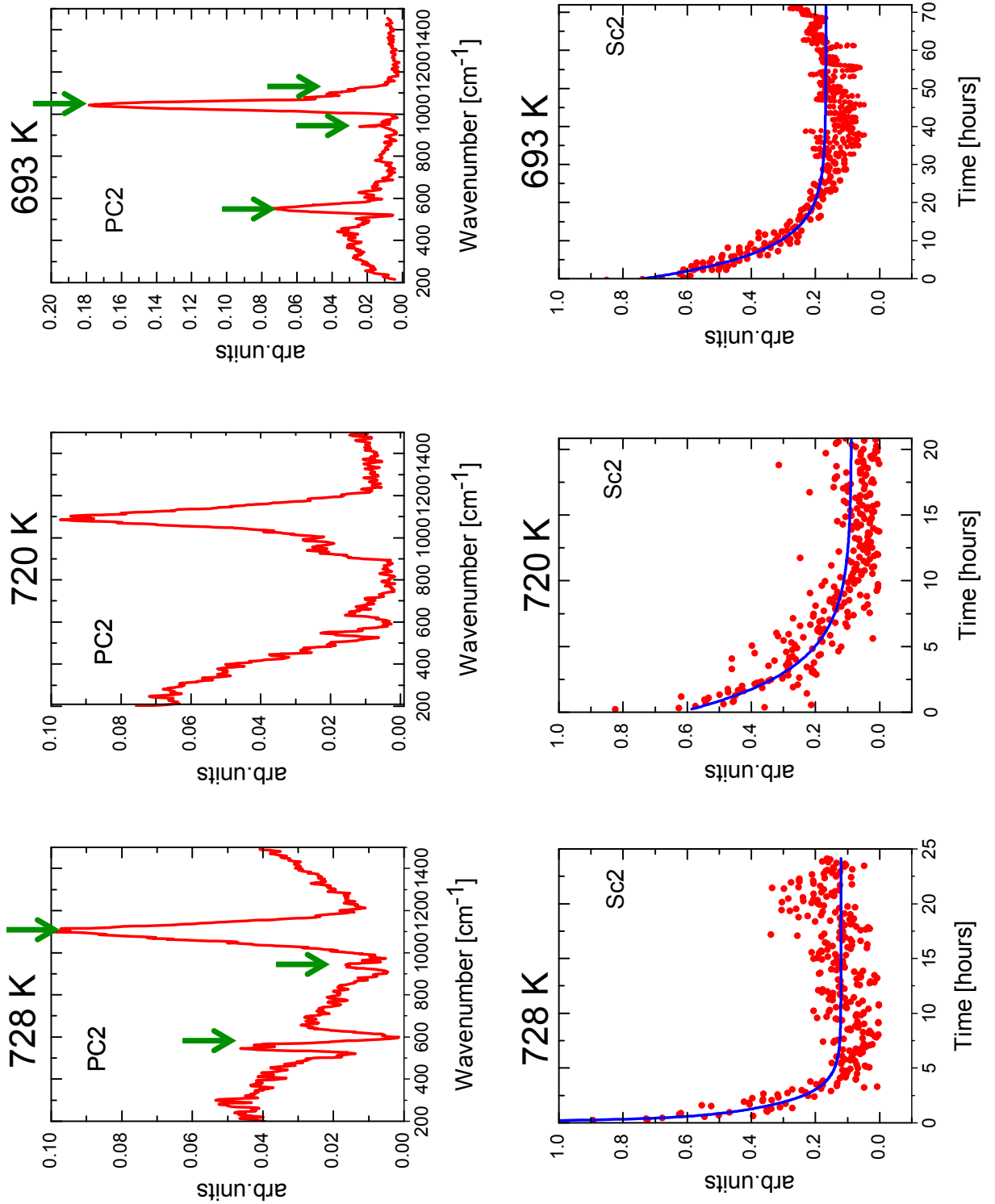


FIGURE 5.14 – Deuxième composante principale (PC2) (figures en haut) et sa pondération (Sc2) au cours du temps de recuit (figures en bas) ainsi que le meilleur ajustement obtenu selon le modèle d'exponentielle étirée (lignes continus en bleu). Les flèches vertes montrent la signature des entités structurales caractéristiques du verre.

5.3.3.3 Analyse en composante individuelle

Traitement de la ligne de base : fond continu Afin de traiter les spectres obtenus lors des cinétiques, on a effectué une analyse en composantes individuelles. Il est impératif de signaler qu'on a constaté une évolution du fond continu avec le temps de recuit. L'évaluation de la cinétique du fond continu a été obtenue en intégrant le signal Raman correspondant à la partie spectrale entre 1250 et 2000 cm^{-1} où aucun signal Raman n'est présent. La Figure 5.15 représente la cinétique de la ligne de base pour les différentes cinétiques.

La cinétique du fond continu décroît très rapidement avec le temps de l'expérience.

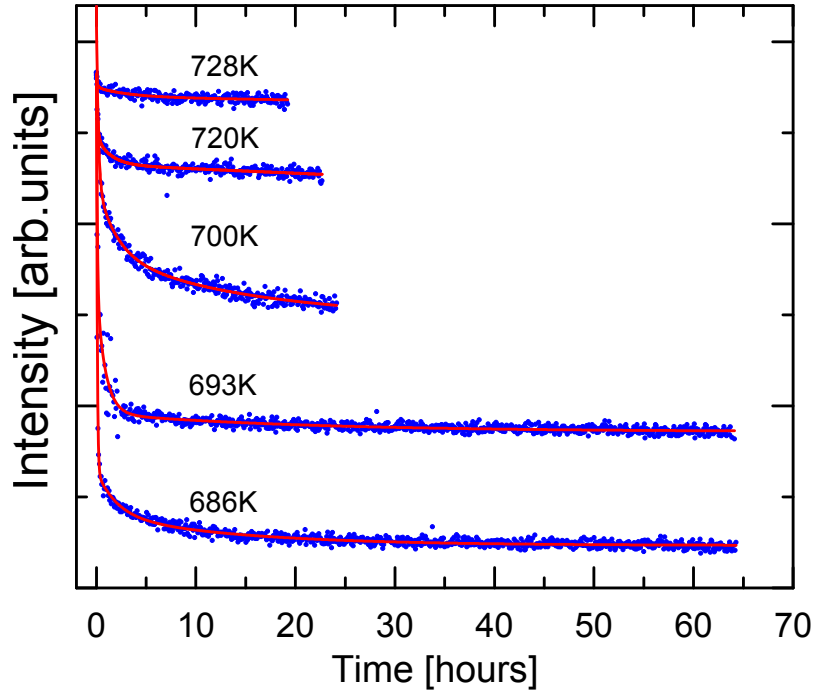


FIGURE 5.15 – Dynamique de la ligne de base pour les différentes cinétiques. Les cercles pleins bleus représentent les données expérimentales et lignes solides rouges correspondent aux meilleurs ajustement selon le modèle de fonction exponentielle étirée.

On a ajusté un modèle décrit par une fonction d'exponentielle étirée (eq.(5.5)) où β varie entre 0,1 et 0,18 et un temps de relaxation τ qui varie aussi entre 0,2 - 1,8 heures. Le tableau 5.3 regroupe les paramètres d'ajustement selon le modèle décrit dans l'équation (5.5).

TABLE 5.3 – Paramètres d'ajustement des cinétiques du fond continu

Température (K)	Temps (τ , heures)	β
686	1,8	0,1
693	1,2	0,1
700	0,94	0,12
720	0,8	0,18
728	0,2	0,18

D'après la lecture du tableau 5.3, on remarque que la dynamique de relaxation du fond continu est très proche de celle de la première composante principale (PC1). Par conséquent, on a attribué la composante principale PC1 à une signature du fond continu.

Décomposition des spectres Raman : Au niveau du traitement, on a appliqué une correction de ligne de base systématique pour tout les spectres de chaque cinétique, puis chaque spectre est normalisé par rapport à la bande intense située à 1100 cm^{-1} afin de corriger les oscillations d'intensité occasionnées par la perte de focalisation (surtout pendant l'étape de chauffage) et quelques possibles fluctuations de la température de la salle. Ensuite, on a ajusté quatre fonctions Gaussiennes pour reproduire le massif situé entre 900 et 1200 cm^{-1} correspondant aux vibrations Si–O intratétrahédriques dans les entités structurales Q^n .

La Figure 5.17 illustre l'évolution de l'intensité relative de la bande à 950 cm^{-1} en fonction du temps de recuit pour quatre températures au-dessous de T_g . De première vue, on a des profils de relaxation, ayant atteint un plateau d'équilibre après un long recuit.

Pour identifier le nombre de cinétiques relaxationnelles présentes dans ces données de relaxation, on a appliqué la méthode de décomposition exponentielle décrite précédemment (chapitre 4, section 4.1.3.1). On n'a pu discerner qu'une seule échelle temporelle. Par conséquent, les données de relaxation ont été reproduites en utilisant une fonction de relaxation d'exponentielle simple (eq. (5.6)).

Les différents paramètres obtenus à partir de l'ajustement des données avec l'équation (eq.(5.6)) sont affichés dans le tableau 5.4. Les ajustements ont été effectués avec un algorithme Marquardt–Levenberg des moindres carrés. Les incertitudes $\Delta\tau$ ont été obtenues à partir des éléments diagonaux de l'inverse de la matrice hessienne χ^2 .

Les temps de relaxation obtenus sont présentés dans la Figure 5.16 (étoiles pleines

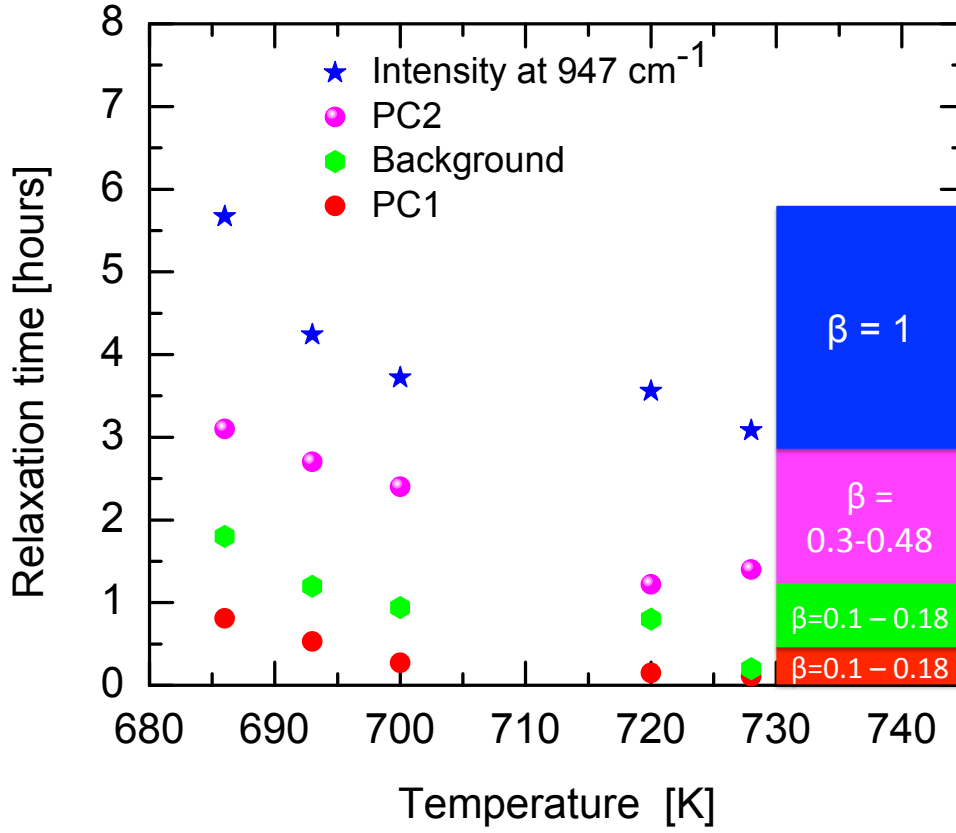


FIGURE 5.16 – Représentation des différents paramètres de relaxation identifiés dans cette étude. L'échelle des abscisses correspond à la température de recuit, l'axe des ordonnées au temps de relaxation et les rectangles en couleur aux valeurs de l'exposant β , les cercles pleins rouges sont les temps de relaxation de PC1, les hexagones pleins verts sont les temps de relaxation de l'évolution du fond continu, les cercles pleins roses sont les temps de relaxation de PC2, les étoiles pleines bleues sont les temps de relaxation de l'intensité relative des entités Q^2 . Les valeurs de l'exposant β (exponentielle étirée) sont regroupées dans des rectangles (à droite) de même couleur que les symboles des processus correspondants.

TABLE 5.4 – Meilleures valeurs obtenus de l'ajustement des données avec le modèle décrit en eq.(5.6)

Température (K)	τ (heures)	$\Delta\tau$ (heures)	w
686	5,67	0,48	0,13
693	4,24	0,32	0,15
700	3,72	0,24	0,20
720	3,56	0,12	0,24
728	3,08	0,34	0,18

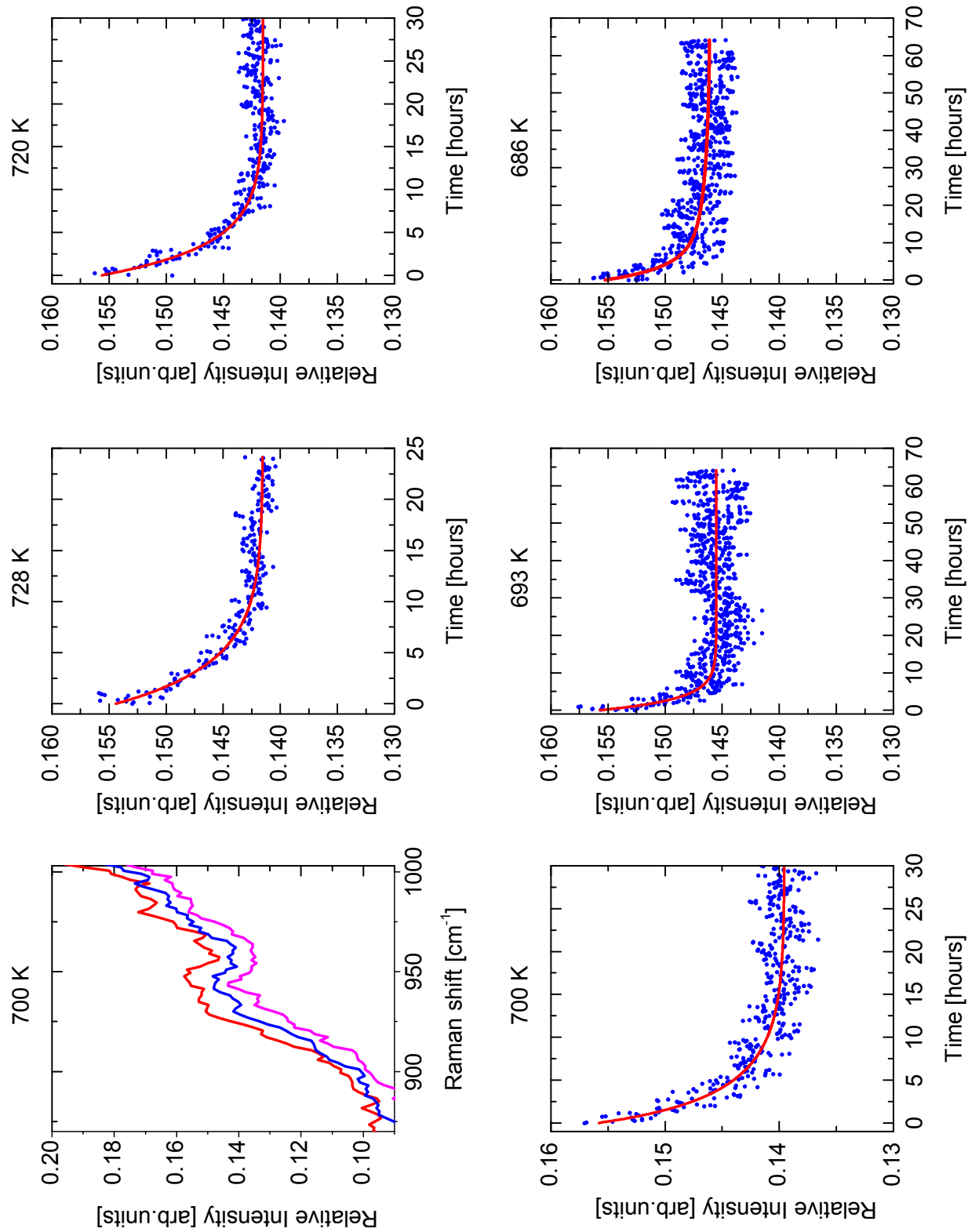


FIGURE 5.17 – Dynamiques d'évolution de l'intensité relative de la bande situé à 950 cm^{-1} en fonction du temps de recuit à différentes températures T_r . Les cercles pleins correspondent aux données expérimentales. Les lignes solides bleus sont les ajustements selon le modèle (eq. (4.1)). En haut à gauche Représentation de l'évolution des spectres Raman au début (ligne rouge) après 5 heures (ligne bleue) et à la fin de la cinétique (ligne rose).

bleus). La dynamique de relaxation évolue de façon non-Arrhénienne avec la température. De plus, l'analyse de nos résultats expérimentaux selon le protocole analytique décrit dans le chapitre 4, section 4.1.3.1 atteste de l'homogénéité de la relaxation à courte échelle spatiale, dans ce verre de silicate de sodium.

Les temps de relaxation sont de l'ordre de 6 heures pour la cinétique à 686 K et 3 heures pour celle à 728 K. En comparant ces temps avec ceux obtenus par spectroscopie Brillouin, on constate que la dynamique à courte échelle spatiale (résultats Raman) est du même ordre de grandeur que la dynamique rapide identifiée à longue distance (résultats Brillouin).

L'évolution du mode P1 attribué aux vibrations des entités Q^2 , montre que la relaxation structurale affecte principalement les entités situés sur les bords des canaux de diffusion de sodium. Dans son étude de relaxation structurale du système K_2O-SiO_2 à 29 et 33 % molaire en K_2O , Malfait et al. [Malfait 2008a] ont signalé le même comportement d'évolution des entités Q^2 . Ces auteurs ont obtenu un temps de relaxation comparable au notre (de 1,7 heures) à température relative $T/T_g \approx 0,9$. L'accord entre ces temps de relaxation mesurés pour un silicate de sodium (cette étude) et celui d'un silicate de potassium [Malfait 2008a], nous laisse penser que ce processus est découplé du mouvement ionique du cation, et donc indépendant de la taille de cation.

5.4 Diffusion Raman Basse fréquence

Le spectre haute fréquence de diffusion Raman dans les verres renseigne principalement sur la structure à distance courte et intermédiaire du verre. En revanche aux basses fréquences, différents modes peuvent contribuer à la diffusion.

5.4.1 Dispositif expérimental

Les mesures de diffusion Raman basses fréquences ont été effectuées au laboratoire CEMHTI en utilisant un spectromètre Jobin Yvon T64000.

La Figure 5.18 présente l'appareil Jobin Yvon T64000 ainsi qu'un schéma descriptif de ces différents étages dont voici quelques caractéristiques :

Le prémonochromateur et le spectrographe : le double prémonochromateur joue un rôle de filtre passe-bande pour la réjection de la diffusion Rayleigh (montage triple soustractif). L'avantage de ce montage est d'obtenir des in-

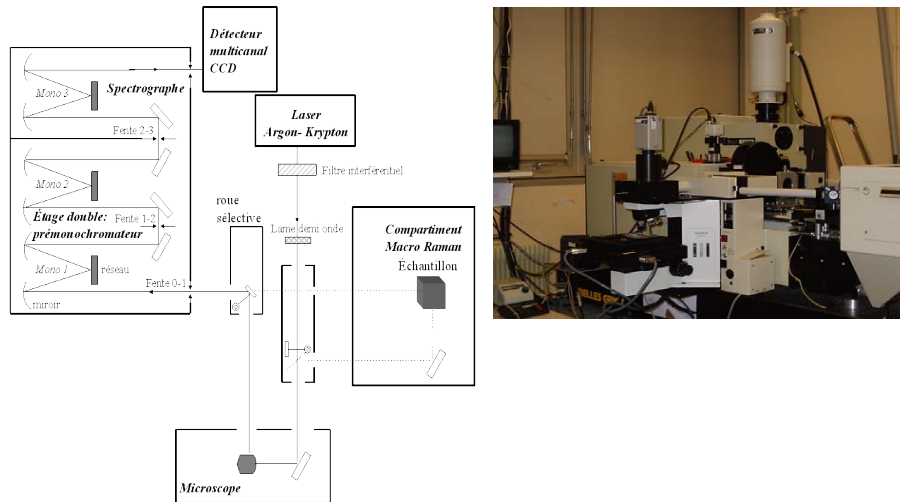


FIGURE 5.18 – Schéma du dispositif expérimental du spectromètre Jobin Yvon T 64000.

formations près de l'excitatrice, quelle qu'elle soit. Le spectrographe permet d'obtenir le spectre de diffusion Raman.

Le détecteur : le détecteur est constitué d'une CCD (Charge Coupled Device) refroidie à 77 K.

Au cours de cette étude, les spectres Raman ont été obtenus en micro Raman (géométrie de diffusion à 180°) utilisant un microscope Olympus 20x. Une configuration "triple soustractive" avec trois réseaux de 1800 traits/mm afin d'obtenir une gamme spectrale de 9 cm^{-1} jusqu'à 650 cm^{-1} (mode triple soustractif). Un four LINKAM THMS 600 a été utilisé en sortie de microscope.

5.4.2 Modes de vibration basse fréquence

La diffusion Raman basses fréquences des verres contient deux caractéristiques de l'ordre à moyenne distance :

Au dessous de 10 cm^{-1} , l'intensité est deux fois plus importante que celle prédites pour les ailes de la diffusion Rayleigh, il s'agit là de diffusion quasi-élastique (QES) [Sokolov 1997].

Entre 10 cm^{-1} et 100 cm^{-1} , apparaît une bande très large bien modélisée par une loi log-normale. Il s'agit du pic de Boson. Il est appelé pic Boson car son intensité varie avec la température comme le facteur de Bose-Einstein (eq. (5.2)).

5.4.3 Origine du pic Boson

Dans les verres, la densité d'états $g(\omega)$ excède donc la prédiction du modèle de Debye [Kittel 1996], caractérisant un milieu homogène isotrope. Cet excès de modes apparait dans le spectre Raman basse fréquences sous la forme d'une bande large situé en dessous de 100 cm^{-1} . Il a été vu pour la première fois par Krishnan en 1953 [Krishnan 1953]. Il est visible en diffusion des rayons X et neutrons [Buchenau 1984], en diffusion Raman [Duval 1986] et hyper-Raman [Hehlen 2000, Hehlen 2002]. La nature exacte des modes qui le constituent est encore sujette à débat. Différents modèles ont été proposés tout au long des dernières années, par exemple Hehlen [Hehlen 2000, Hehlen 2002], attribue ce mode dans le cas de la silice à des mouvements de libration d'unités rigides mettant en jeux plusieurs tétraèdres SiO_4 .

5.5 Relaxation structurale en temps : Modes basse fréquence

5.5.1 Protocole expérimental

Les spectres ont été enregistrés à une température fixe en fonction du temps, après une montée rapide en température ($\sim 50 \text{ K/min}$) à partir de la température ambiante jusqu'à la température de recuit $T_r = 700 \text{ K}$. Le temps d'acquisition de chaque spectre est de 5 minutes, avec un délai de 10 minutes entre deux spectres. Le temps de recuit est de 24 heures.

5.5.2 Analyse des spectres Raman basse fréquence

La Figure 5.19 présente un spectre Raman du verre $(\text{Na}_2\text{O})_{0.27}-(\text{SiO}_2)_{0.73}$ à 700 K après 5 minutes de recuit. Ce spectre asymétrique semble également universel pour tous les verres [Duval 1986]. En dessous de 100 cm^{-1} on trouve la contribution des QES (ailes de la Raileigh) et du pic boson. Sa forme peut être représentée par une loi log-normale eq. (5.8).

$$I = \frac{A}{\sqrt{2\pi}w\omega} \cdot \exp \left[-\frac{\left(\ln \frac{\omega}{x_{BP}} \right)^2}{2w^2} \right] \quad (5.8)$$

Où A est un facteur d'amplitude, x_{BP} est la position du pic et w la déviation standard qui détermine sa largeur.

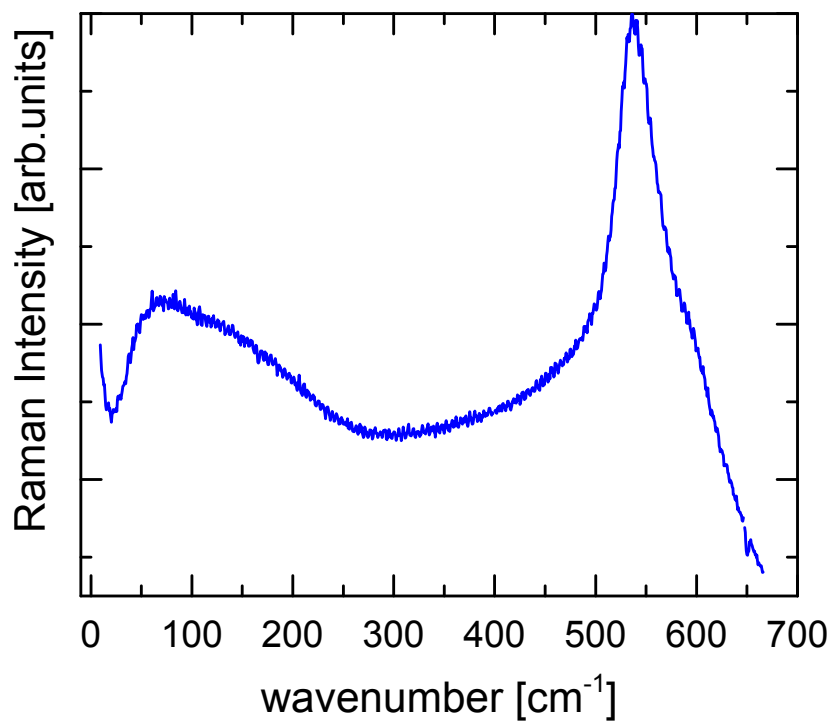


FIGURE 5.19 – *Spectre Raman aux plus faibles nombres d'onde d'un échantillon non recuit du verre $(\text{Na}_2\text{O})_{0.27}-(\text{SiO}_2)_{0.73}$ non recuit à 700 K après 5 minutes de recuit.*

La Figure 5.20 montre l'ajustement du spectre Raman à faible nombre d'onde par

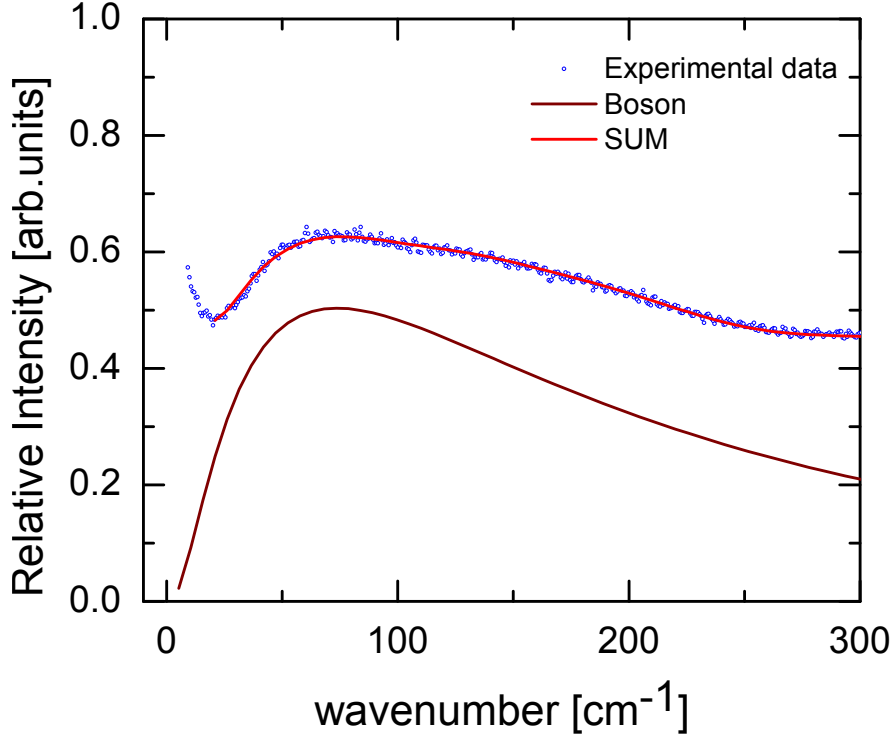


FIGURE 5.20 – Ajustement du spectre Raman à faible nombre d'onde. Les cercles ouverts bleus correspondent au spectre expérimental, la ligne continue rouge à l'ajustement selon le modèle décrit par l'équation (eq. (5.8)).

le modèle décrit dans (eq. (5.8)).

5.5.3 Résultats et Discussion

La Figure 5.21 représente l'évolution du pic boson au début et à la fin du recuit (après 20 heures). On constate un déplacement très faible du maximum du pic x_{BP} : on trouve environ 2 cm^{-1} entre les deux extrêmes (Figure 5.22). L'intensité de ce pic augmente progressivement en fonction du temps de recuit (Figure 5.23), jusqu'à une stabilisation après 9 heures de recuit (Figure 5.21).

Certains travaux ont démontré une sensibilité du pic de Boson de la silice à l'histoire thermique et la densification [Arai 1999]. Les résultats de Chemarin [Chemarin 1998] ont démontré un déplacement du pic de boson de la silice Suprasil (1200 ppm OH) vers les hautes fréquences avec l'augmentation de la température fictive, tandis que le pic boson dans les silicates se déplacent vers les basses fréquences [Chemarin 1998]

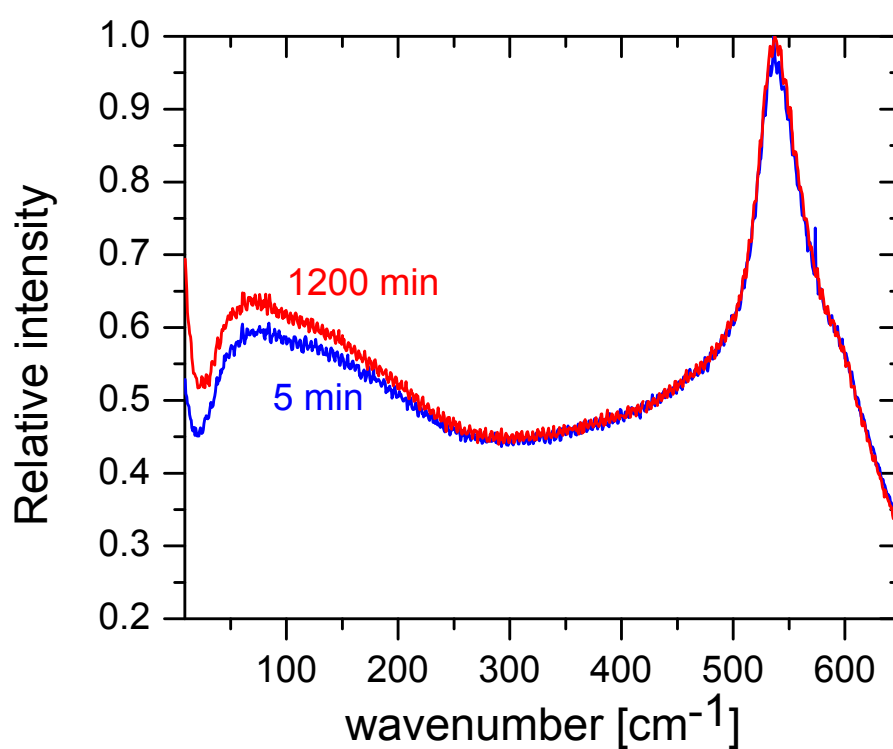


FIGURE 5.21 – Spectres Raman aux faibles nombres d'onde au début et la fin du recuit à 700 K.

quand la température fictive augmente.

Ici, on observe une augmentation du maximum de pic boson, ce qui correspond à une diminution de la température fictive (la structure du verre est figée à haute température).

La dynamique du déplacement du pic Boson suit une loi exponentielle simple avec un temps de relaxation de l'ordre de 6,4 heures. Cette échelle temporelle est entre les deux échelles courte et lente relevée par spectroscopies Brillouin et Raman.

La Figure 5.24 montre l'évolution du mode quasi-élastique (QES) en fonction du

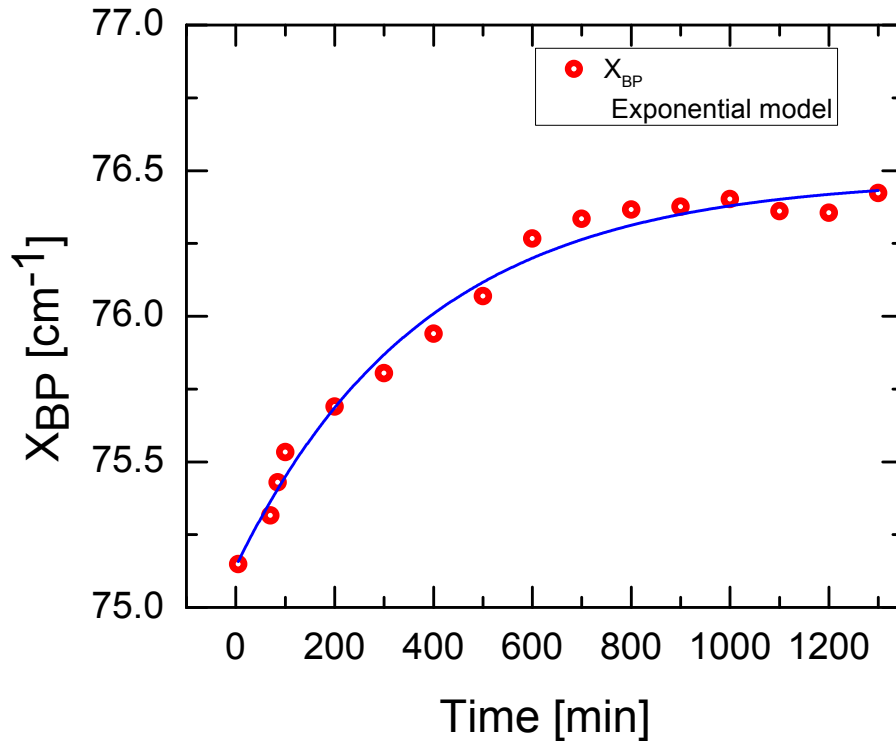


FIGURE 5.22 – Evolution du maximum de pic boson x_{BP} en fonction du temps de recuit ($T = 700$ K). Les cercles pleins représentent les données expérimentales, la ligne solide est l'ajustement avec un modèle exponentiel simple.

temps de recuit. Le déplacement vers les hautes fréquences du minimum du signal traduit une augmentation de la contribution de la diffusion quasi-élastique avec la durée de recuit (aux fréquences < 20 cm⁻¹).

Takahashi [Takahashi 2012] a démontré également une augmentation de l'intensité du mode de diffusion quasi-élastique pendant le processus de relaxation α et la cristallisation d'un verre de niobate. Dans cette étude, nous avons constaté un déplacement très faible de la position du pic boson avec une évolution du mode diffusion

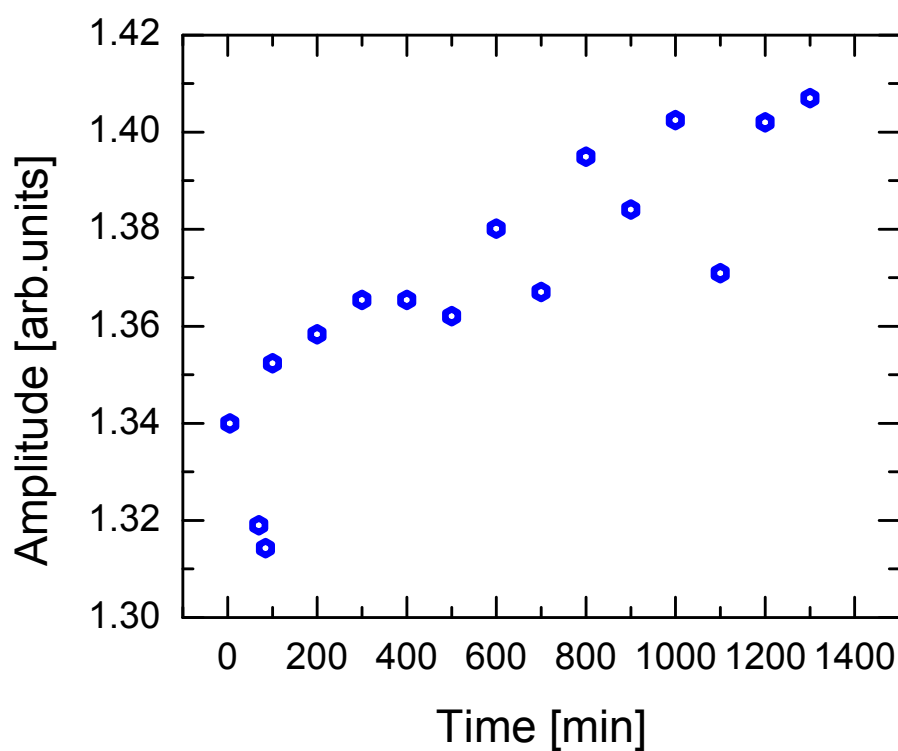


FIGURE 5.23 – Evolution de l'intensité de pic boson I_{BP} en fonction du temps de recuit ($T = 700$ K). Les cercles ouverts représentent les données expérimentales.

quasi-élastique en fonction du recuit. L'augmentation de la contribution du mode responsable de la diffusion quasi-élastique (QES) montre une réorganisation de la structure vers un état plus ordonné, induite par le processus de relaxation structurale à T_g .

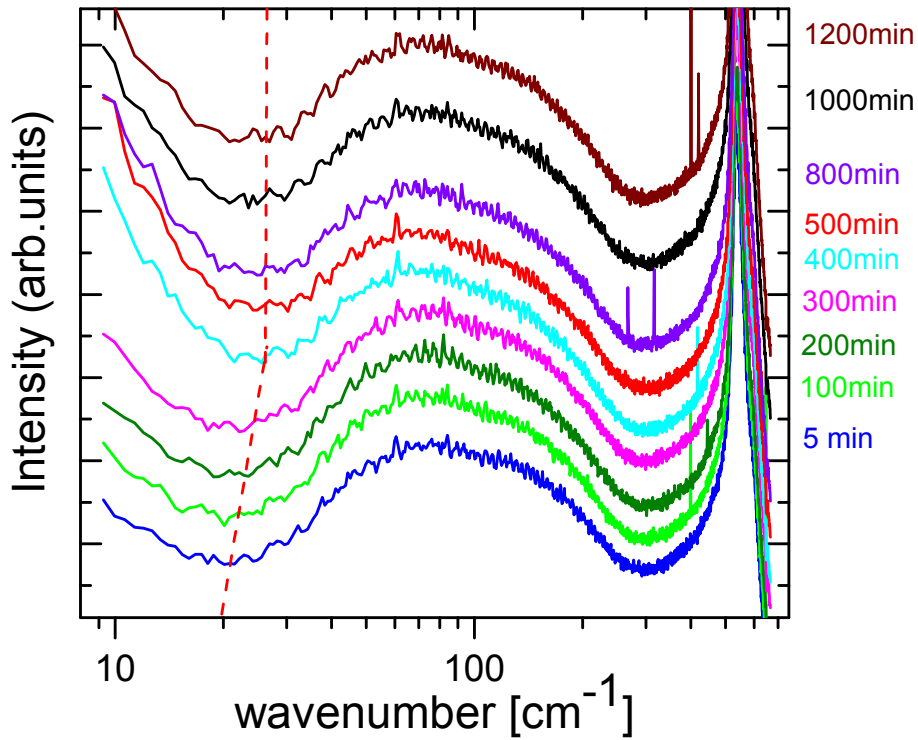


FIGURE 5.24 – Evolution du mode de diffusion quasi-élastique ($< 20 \text{ cm}^{-1}$) QES en fonction du temps de recuit ($T = 700 \text{ K}$). Les pointillés montrent le minimum d'intensité. L'axe des abscisses est en échelle logarithmique.

5.6 Bilan

Dans cette étude par spectroscopie Raman en température et en temps, nous avons utilisés la sensibilité de la spectroscopie Raman pour le suivi de la relaxation structurale dans l'intervalle de la transition vitreuse. La Figure 5.16 regroupe les différents temps de relaxation tirés de différentes analyses : analyse en composantes principales et individuelles. Nous soulignons que grâce à l'analyse en composantes principales couplé à l'analyse en composantes individuelles (ajustement des spectres par des bandes gaussiennes), nous avons obtenu des informations plus complètes concernant

les phénomènes de relaxation dans ce verre.

Le traitement des données expérimentales nous a permis d'identifier deux processus : (i) Un processus rapide qui correspond à la relaxation du fond continu (Figure 5.16, cercles rouges (PC1) et hexagones verts (fond continu)). L'ajustement d'un modèle d'exponentielle étirée à la dynamique de relaxation de ce dernier donne des valeurs de β très faible (0,1-0,18). Cela suggère l'existence de plusieurs sous-processus éloignés en temps. Avec ces mesures Raman on ne peut pas remonter à l'origine structurale de cette relaxation. (ii) Un processus lent qui correspond à la relaxation structurale. Comme les modes P1 et P3 correspondent aux vibrations de la liaison Si-NBO dans les entités Q^2 et Q^3 , le processus de relaxation structurale correspond donc à une réorganisation locale des entités Q^n proche des canaux de diffusion de sodium, principalement les entités Q^2 . De plus, l'analyse en composante principale ACP montre des variations des bandes de vibrations à basse fréquence (caractéristique des structures en anneaux), ceci montre qu'en plus de la relaxation homogène à courte distance (évolutions des entités Q^2), l'ordre à moyenne distance est aussi affecté par la relaxation structurale. Les valeurs de β proche de 0,5 de la PC2 prouve une augmentation de l'hétérogénéité de la dynamique avec la distance. La relaxation structurale affecte également les modes Raman basse fréquences. Le pic Boson et le mode quasi-élastique évoluent en fonction du temps de recuit. La position du pic boson décroît pendant la relaxation, ce qui montre une diminution de la température fictive du verre. La dynamique de relaxation du pic Boson est entre les deux échelles courte et lente relevée par spectroscopies Brillouin et Raman.

Relaxation structurale à courte distance : Emissivité Infrarouge

Sommaire

6.1	Spéctroscopie d'emissivité Infrarouge	115
6.2	Dispositif de mesure au CEMHTI	116
6.2.1	Spectre d'emissivité du verre $(\text{Na}_2\text{O})_{0.27}-(\text{SiO}_2)_{0.73}$	117
6.2.2	Analyse des spectres	120
6.3	Etude de la relaxation structurale en temps	122
6.3.1	Protocole expérimental	122
6.3.2	Résultats et discussion	124
6.3.3	Relaxation structurale à haute température	125
6.3.4	Relaxation structurale à l'état liquide	127
6.4	Etude quantitative en temps	132
6.5	Discussion	136
6.6	Bilan	139

Suite aux résultats obtenus sur l'étude de la relaxation structurale du silicate de sodium à courte échelle spatiale par spectroscopie Raman, nous avons souhaité élargir le domaine de température et nous affranchir des effets de relaxation du fond continu. Pour cela nous avons réalisé des études similaires en émission infrarouge, méthode complémentaire à la diffusion Raman et qui permet de remonter à la fonction diélectrique.

6.1 Spéctroscopie d'emissivité Infrarouge

La fonction diélectrique complexe d'un matériau est une grandeur particulièrement riche en informations dans le domaine de l'infrarouge. En effet, elle permet de quantifier la réponse d'un matériau soumis à l'action d'un champ électromagnétique

extérieur. Elle caractérise donc la dynamique vibrationnelle de ce matériau et permet de déterminer l'ensemble des autres fonctions optiques, par exemple l'indice de réfraction complexe [Moller 1988].

L'analyse de l'évolution de la fonction diélectrique en fonction de la fréquence, la température et du temps permet d'obtenir des informations pertinentes sur les propriétés microscopiques des matériaux, notamment sur leur réorganisation structurale à courte distance.

Dans cette étude, nous nous proposons de mesurer les variations de l'émissivité spectrale du verre de silicate de sodium $(\text{Na}_2\text{O})_{0.27}-(\text{SiO}_2)_{0.73}$ en fonction de la température et du temps, puis de simuler ces spectres à l'aide d'un modèle de la fonction diélectrique, afin de suivre la relaxation structurale de l'échantillon à courte échelle spatiale.

En théorie, l'émissivité spectrale est calculée à partir du rapport entre la luminance spectrale directionnelle du verre $L(\sigma, T, \theta)$ et celle du corps noir $L^0(\sigma, T)$ (voir eq. (6.1)) pour une même température T [Brun 2003].

$$E = \frac{L(\sigma, T, \theta)}{L^0(\sigma, T)} \quad (6.1)$$

Cette relation est extrêmement importante puisqu'elle est à l'origine de la méthode directe de mesure de l'émissivité et c'est sur elle que repose le dispositif de mesure développé au laboratoire [Brun 2003].

6.2 Dispositif de mesure au CEMHTI

Le spectromètre d'émission infrarouge utilisé pour ces mesures est représenté dans la Figure 6.1. Le banc de mesure intègre deux spectromètres Bruker, un Vertex 70 travaillant sous air purgé et un Bruker vertex 80v travaillant sous vide. Le couplage des deux spectromètres permet de réaliser des mesures d'émittance sur une gamme spectrale allant de l'infrarouge lointain jusqu'au visible ($50\text{-}17000\text{ cm}^{-1}$). Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé le spectromètre Bruker vertex 80v. Les données sont enregistrées entre $400\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ en utilisant un détecteur DTGS, avec une résolution de 4 cm^{-1} . Les spectres infrarouges sont enregistrés en incidence quasi-normale, et par conséquent seuls les modes transverses optiques (TO) sont excités. L'instrument est aussi équipé d'une référence corps noir. Il s'agit d'un four Pyrox PY8 constitué d'une cavité cylindrique en chromite de lanthane (LaCrO_3). Son ouverture est de 8 mm de diamètre et il est capable de travailler jusqu'à des températures de 1800 K.

Le chauffage est obtenu avec une platine résistive qui permet d'atteindre des températures très élevées allant jusqu'à ~ 1600 K et de garantir une bonne homogénéité de la température de l'échantillon. La température est contrôlée par un dispositif électrique qui délivre des puissances en temps. La température de mesure est atteinte au bout d'une vingtaine de minutes. Il faut signaler que le chauffage instantané par laser CO_2 disponible sur notre appareil n'est pas adapté à ce type de mesures, à cause de la variation de la puissance du laser en fonction du temps. Les fluctuations de la température lors d'un chauffage par laser CO_2 sont estimées à environ 30 K mesurés sur une durée de cinq minutes. Comme le temps de relaxation décroît de façon exponentielle avec l'augmentation de la température, une variation en température de 30 K risquait donc de modifier l'état structurale du verre au voisinage de T_g .

L'échantillon de verre (poli optiquement des deux faces, $10 \times 5 \times 0,5$ mm) et la référence corps noir sont placés à l'intérieur d'une enceinte purgée à l'air sec. Cette atmosphère contrôlée permet de minimiser l'absorption du rayonnement parasite due aux molécules de H_2O et CO_2 . Le four corps noir est chauffé jusqu'à 1280 K, et pour des raisons de stabilité il est maintenu à cette température pendant toute la durée des mesures. La Figure 6.1 représente un schéma du dispositif utilisé.

6.2.1 Spectre d'émissivité du verre $(\text{Na}_2\text{O})_{0.27}-(\text{SiO}_2)_{0.73}$

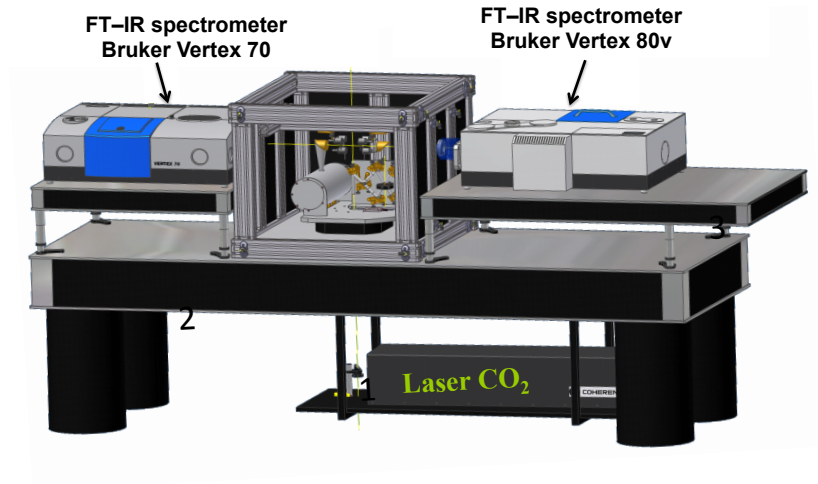
Pour obtenir l'émissivité à partir des spectres, on applique l'équation suivante :

$$E(\sigma, T_s) = \frac{FT[I_s(T_s) - I_a(T_a)]}{FT[I_{bb}(T_{bb}) - I_a(T_a)]} \times \frac{P(\sigma, T_{bb}) - P(\sigma, T_a)}{P(\sigma, T_s) - P(\sigma, T_a)} E_{bb(\sigma)} \quad (6.2)$$

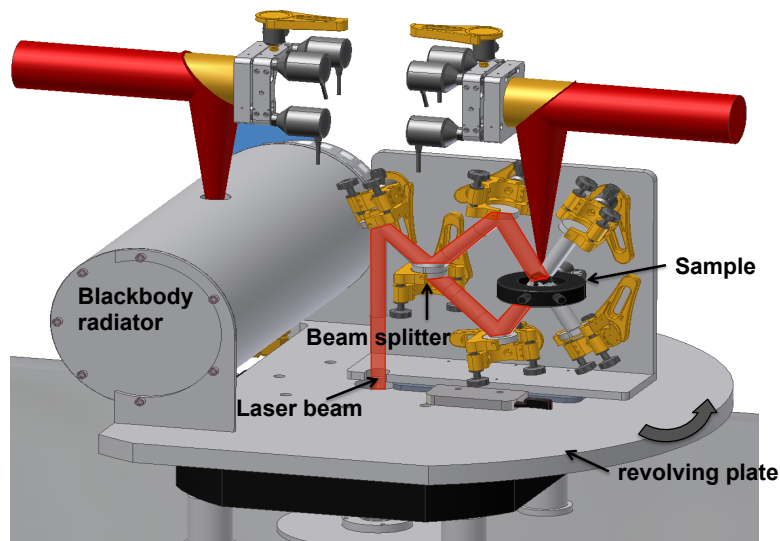
où les indices s, bb, et a ont été utilisés pour désigner respectivement l'échantillon du verre, le corps noir, et la température ambiante. Dans l'équation (eq. 6.2), FT signifie la transformée de Fourier, I_i désigne l'interférogramme, σ est le nombre d'onde, P est utilisé pour représenter la loi de Planck à la température $T_{bb} = 1280$ K et $T_a = 295$ K. E_{bb} est l'émissivité spectrale du corps noir. Toutes les grandeurs sont spectrales et dépendent de la température de l'échantillon.

Pour obtenir la température de la surface de l'échantillon, nous utilisons le point de Christiansen. Sur l'équation (eq. (6.2)), la seule inconnue étant la température de l'échantillon, on fait varier cette dernière jusqu'à ce que l'émissivité au point de Christiansen soit égale à un.

La Figure 6.2 représente un spectre d'émissivité du verre $(\text{Na}_2\text{O})_{0.27}-(\text{SiO}_2)_{0.73}$ enregistré à 864 K.



(a)



(b)

FIGURE 6.1 – a) Dispositif expérimental utilisé pour mesurer l'émissivité spectrale en fonction de la température. (b) Vue de côté de la chambre purgée de l'échantillon.

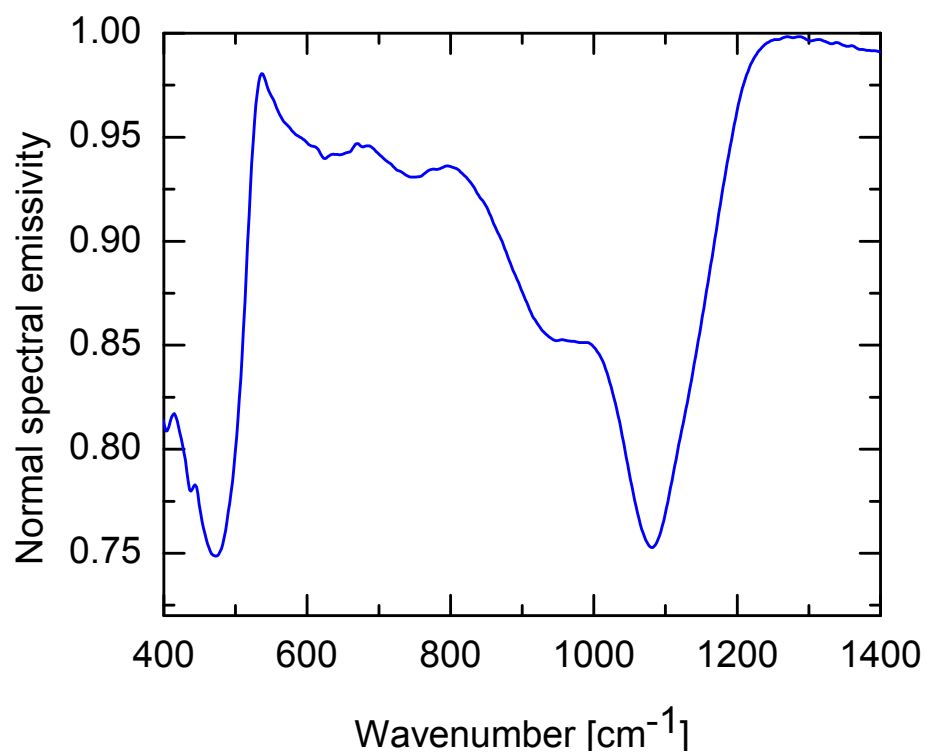


FIGURE 6.2 – Spectre d'émissivité du verre $(\text{Na}_2\text{O})_{0.27}-(\text{SiO}_2)_{0.73}$ enregistré à 864 K.

Dans un spectre du verre de silicate d'alcalin, la région située entre 400-750 cm^{-1} correspond aux modes de flexion "bending" des liaisons O-Si-O du réseau silicaté. Alors que la partie faible nombres d'onde 25-350 cm^{-1} inclue les modes de vibration du cation modificateur (alcalin) dans son polyèdre de coordination [De Sousa Meneses 2006b, De Sousa Meneses 2006a, Dussauze 2010].

Ici, comme nous voulons décrire la dynamique à courte distance (liaison interatomique), nous allons nous concentrer sur l'analyse de la gamme de nombres d'onde du spectre, correspondant aux mouvements d'étirement du réseau silicaté. Dans cette gamme, les vibrations des liaisons Si-O-Si se trouvent autour de 760 à 850 cm^{-1} , et les vibrations des liaisons Si-BO/Si-NBO (BO et NBO désignent oxygène pontant et oxygène non-pontant, respectivement) dans les entités structurales Q^n sont situées entre 850-1200 cm^{-1} [De Sousa Meneses 2006b, De Sousa Meneses 2006a, Dussauze 2010].

6.2.2 Analyse des spectres

Les spectres expérimentaux ont été ajustés à l'aide d'un modèle de fonction diélectrique. Dans la région opaque des verres (transmittance nulle), la seconde loi de Kirchhoff et les relations de Fresnel permettent d'écrire la relation suivante :

$$E(\sigma) = 1 - \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2 \quad (6.3)$$

où ε est la fonction diélectrique du verre. De Sousa Meneses [De Sousa Meneses 2006b, De Sousa Meneses 2006a, De Sousa Meneses 2013] a proposé un modèle (eq. (6.4)) constitué par des fonctions gaussiennes causales qui tiennent compte de l'élargissement inhomogène des modes de vibration dus au désordre structurale :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_j (g_j^{kkg}(\omega) + ig_j(\omega)) \quad (6.4)$$

où ε_∞ est la constante diélectrique à haute fréquence qui prend en compte les contributions électroniques, $g_j(\omega)$ est la fonction gaussienne causale et $g_j^{kkg}(\omega)$ sa transformée de Kramers-Kronig. La procédure d'ajustement permet de calculer la fonction diélectrique, et donc d'obtenir l'ensemble des fonctions optiques du verre. Ce modèle a été intégré dans le logiciel Focus [De Sousa Meneses 2006a] où la réflectivité et le spectre d'émissivité sont analysés en utilisant la même fonction diélectrique.

La Figure 6.3, représente un exemple de simulation d'un spectre enregistré à 864 K après 62 minutes de recuit. En accord avec les travaux réalisés sur la simulation de

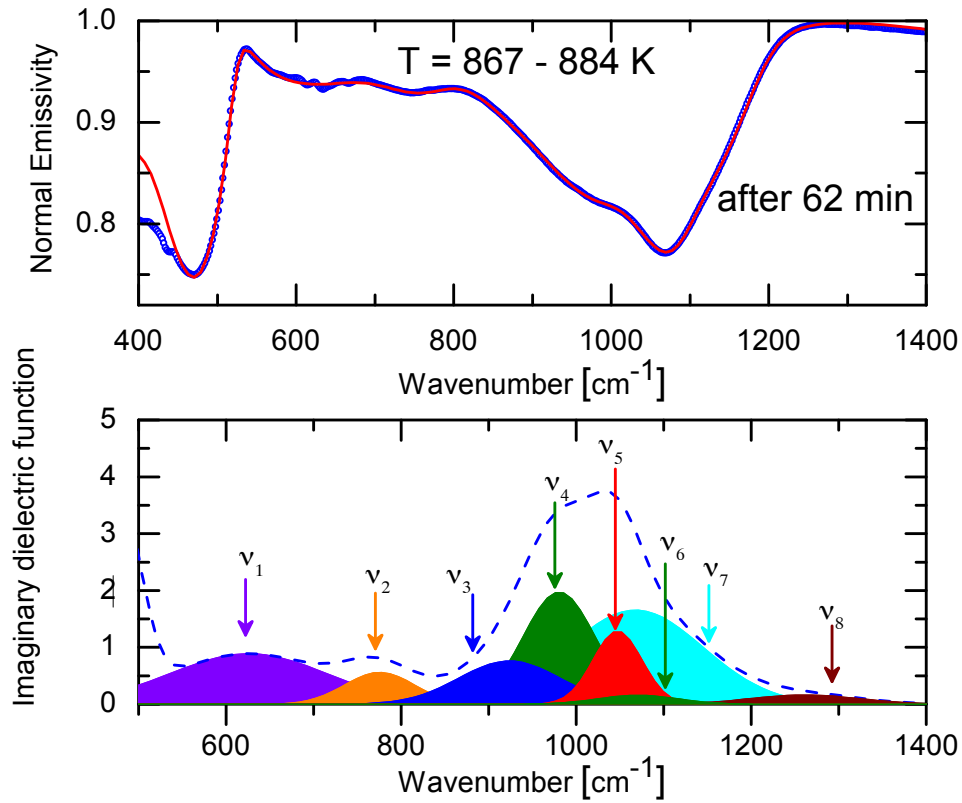


FIGURE 6.3 – Haut : Spectre d'émissivité expérimentale (symboles) enregistré à 864 K après 62 minutes de recuit et simulation (lignes continues) à partir du modèle décrit dans l'équation (eq. (6.4)). Bas : La partie imaginaire de la fonction diélectrique et déconvolution des bandes gaussiennes.

spectres de la silice et du système K_2O-SiO_2 [De Sousa Meneses 2013], nous avons assigné huit composantes gaussiennes pour simuler les spectres d'émissivité.

Nous attribuons ces gaussiennes de la manière suivante :

- ν_1 : mode de flexion de la liaison O-Si-O.
- ν_2 : mode d'étirement porté par la liaison Si-O-Si.
- ν_3 : mode d'étirement de la liaison Si-NBO (NBO : non-bridging oxygen) dans un tétraèdre Q^2 .
- ν_4 : mode d'étirement de la liaison Si-NBO dans un tétraèdre Q^3 .
- ν_5 : mode d'étirement localisé sur la liaison Si-BO (bridging oxygen) dans un tétraèdre Q^4 .
- ν_6 : mode d'étirement de la liaison Si-O-Si dans un environnement possédant un ordre à moyenne distance.
- ν_7 : mode d'étirement localisé sur les liaisons Si-BO impacté par la dynamique de basse fréquence (floppy modes) (contribution des Si-BO des unités : Q^2 , Q^3 et Q^4).
- ν_8 : ce mode est aussi présent dans la forme cristalline α -quartz de la silice.

6.3 Etude de la relaxation structurale en temps

6.3.1 Protocole expérimental

On commence par chauffer le four corps noir, et on attend que sa température soit stable. On enregistre le spectre d'émission du corps noir, et celui du rayonnement ambiant. Ensuite on chauffe l'échantillon à la température de mesure, et on lance en simultané une série d'acquisitions, on aura un spectre toutes les 2 minutes (temps suffisamment faible par rapport au temps de relaxation structurale). Pour chaque série, on enregistre plusieurs spectres jusqu'à ce que aucun changement ne soit observé. A la fin de chaque série de mesures, on ré-enregistre un spectre d'émission du corps noir et un du rayonnement ambiant, afin de prendre en compte une éventuelle dérive du spectromètre. On relance ensuite une deuxième série à température plus élevée. Vu qu'au dessus de T_g , les propriétés structurales ne dépendent plus du passé thermique du verre, on a donc gardé le même échantillon de verre. Le tableau 6.1 regroupe les trois séries de mesures (Numéro de série, température, temps) et la Figure 6.4 représente un schéma de la procédure expérimentale suivie.

TABLE 6.1 – Séries de mesures des spectres d'émissivité à différentes températures. Avec les faibles fluctuations de la température de la platine, on indique une plage de températures

Série n°	Temp (K)	temps (heures)
Série I	696 – 729	1
Série II	864 – 883	2
Série III	925 – 934	2

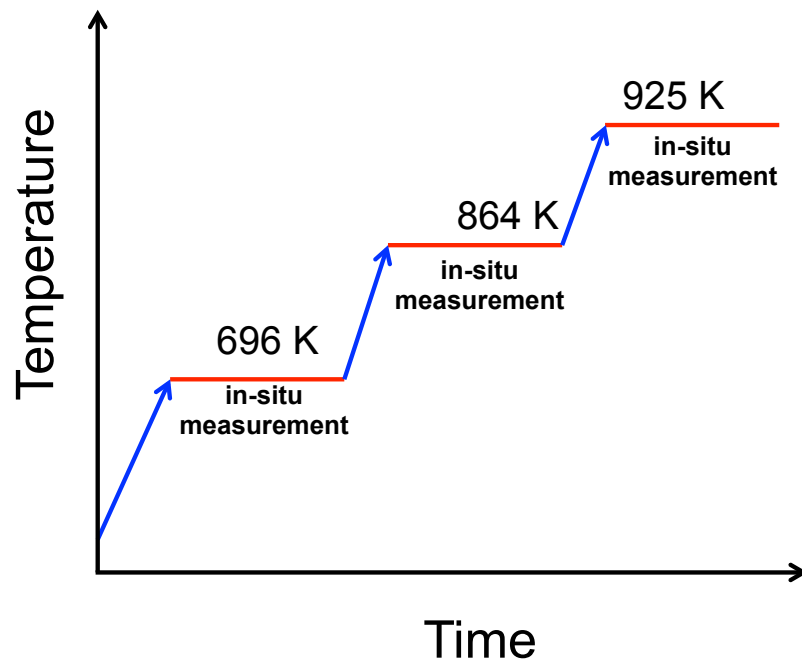


FIGURE 6.4 – Procédure expérimentale suivie lors de l'acquisition des spectres d'émissivité infrarouge à différentes températures. Le temps pour chaque plateau est donné dans le tableau 6.1. Les flèches montrent une montée en température.

6.3.2 Résultats et discussion

Nous avons commencé par un recuit à environ 696 K. Comme évoqué précédemment, nous chauffons au moyen d'une platine. Comme tout dispositif de chauffage, la température est régulée avec un correcteur PID (Proportionnelle, Intégrale, et Dérivée). Les spectres d'émissivité obtenus lors de la première série de mesures sont représentés dans la Figure 6.5. On observe que les bandes d'absorption liées aux modes de déformation O-Si-O (autour de 480 cm^{-1}), de vibration des liaisons Si-O-Si ($760\text{ à }850\text{ cm}^{-1}$), et d'étirements Si-BO/NBO ($850\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$) des entités Q^n n'évoluent pas au cours du recuit.

Pour ce dispositif de chauffage, les coefficients PID sont optimisés pour fonction-

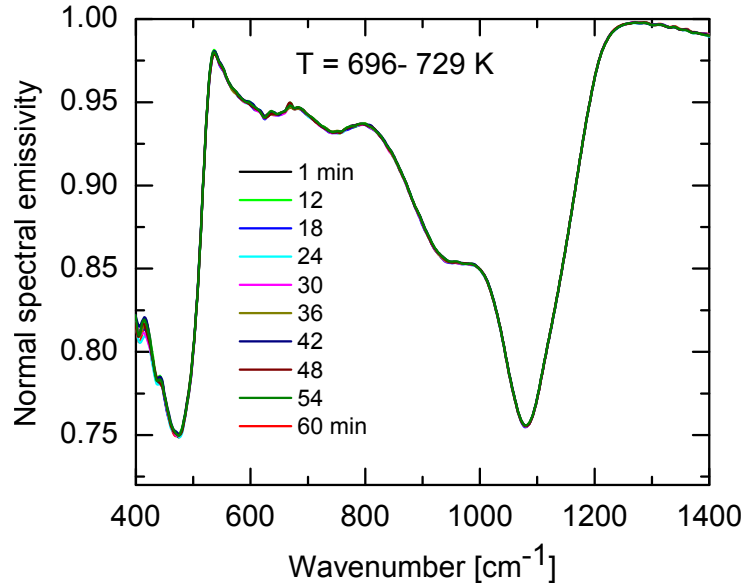


FIGURE 6.5 – Spectres d'émissivité de $(\text{Na}_2\text{O})_{0.27}-(\text{SiO}_2)_{0.73}$ durant le recuit à 696 K. La température à la surface d'échantillon calculée par la méthode de Christiansen varie entre 696 et 729 K.

ner de façon optimal à haute température (au dessus de T_g). La température a été calculée par la méthode du point de Christiansen. On a mesuré un dépassement de la consigne "overshoot" de l'ordre de 27 K et un temps d'établissement de régime stationnaire de l'ordre de 10 minutes (Figure 6.6). La vitesse de montée en température et la variation de température de quelques degrés au voisinage de la T_g , jouent un rôle essentiel dans la modification de l'histoire thermique du verre et donc dans la dynamique de relaxation. Les résultats Brillouin et Raman (chapitres 4 et 8) ont révélé une relaxation structurale à cette température avec des temps de relaxation

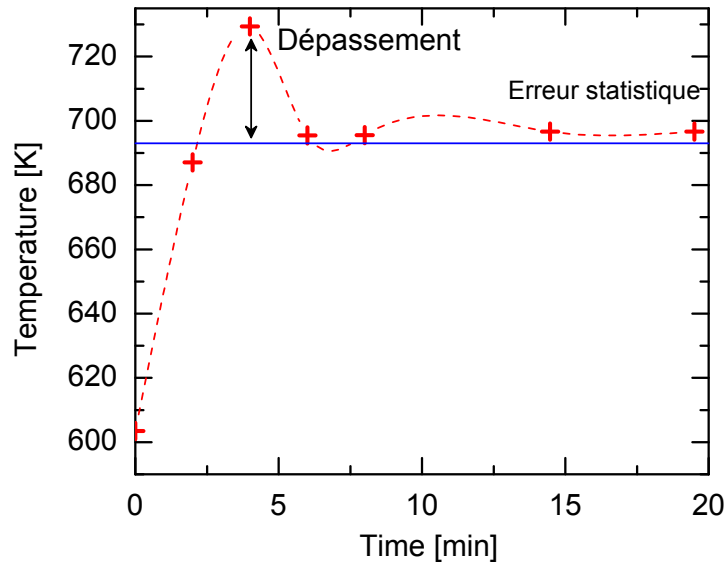


FIGURE 6.6 – Evolution de la température de l'échantillon durant le recuit à 696 K. La température est calculée par la méthode de Christiansen. La ligne bleue indique la température de consigne (696 K).

court *i.e.* moins de 5 heures (Raman et Brillouin) et long *i.e.* environ 20 heures (Brillouin). Nous pensons que l'absence d'un changement structurale pendant la première heure d'expérience est probablement due (i) au dépassement important de la température de recuit, qui a sans doute provoqué un changement de la structure du verre et par conséquent cela change sa dynamique de relaxation ou (ii) au temps de recuit (1 heure) trop court devant le temps de relaxation à cette température, et par conséquent aucune relaxation n'a probablement eu lieu.

6.3.3 Relaxation structurale à haute température

Nous avons ensuite réalisé des mesures à des températures élevées (voir tableau 6.1 et Figure 6.4) afin de pouvoir explorer les dynamiques de relaxation et les changements structuraux à haute température. Comme lors de l'expérience précédente, la température de l'échantillon est déterminée grâce au point de Christiansen.

Sur la Figure 6.7 qui montre les spectres d'émissivité enregistrés pendant le recuit à 864 K (série II), on observe en première approximation que l'amplitude des bandes d'absorption reliées aux modes de vibration d'étirements (autour de 950 cm^{-1}) des tétraèdres SiO_4 augmentent alors que le mode centré vers 1100 cm^{-1} se décale lé-

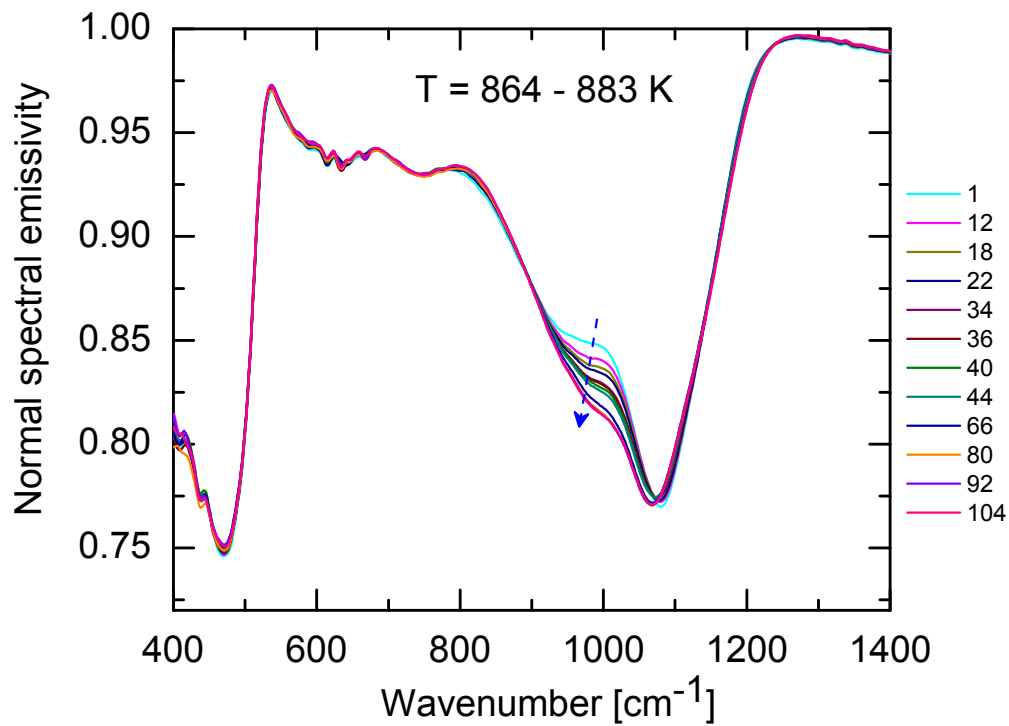


FIGURE 6.7 – Spectres d'émissivité de $(\text{Na}_2\text{O})_{0.27}-(\text{SiO}_2)_{0.73}$ durant le recuit à 864 K. La notation utilisée en légende indique le temps de recuit en minutes. La température à la surface d'échantillon calculée par la méthode de Christiansen varie entre 864 et 883 K.

gèrement vers les faibles nombres d'onde.

Le traitement de ces spectres est effectué selon la méthode illustrée Figure 6.3. Cette dernière reproduit un spectre d'émissivité spectrale simulé à partir du modèle de fonction diélectrique décrit dans l'équation (eq. (6.4)). La partie imaginaire de la fonction diélectrique est composée par huit bandes gaussiennes dont les évolutions des paramètres : fréquence (position du maximum de la bande), largeur à mi-hauteur, amplitude et aire en fonction du temps, sont regroupées dans la Figure 6.8. Pour cette cinétique à 864 K, on observe pendant les premières quarante minutes que les largeurs à mi-hauteur, les amplitudes et les aires des modes (ν_3 - ν_7) évoluent quasi-linéairement. Puis s'amorcent des changements. On observe que les fréquences des modes ν_3 , ν_4 et ν_5 ont des variations comparables, avec une légère augmentation de l'amplitude et de l'aire du mode ν_4 et une faible diminution de celles des deux modes ν_3 et ν_5 . Les différents modes atteignent un plateau après 100 minutes de recuit. Ces évolutions correspondent à des profils de relaxation. On aurait donc une réorganisation structurale à plus courte distance accompagnée d'un changement de spéciation des entités Q^n .

6.3.4 Relaxation structurale à l'état liquide

Après cette deuxième série d'expériences, on a ensuite augmenté la température jusqu'à 925 K, et de la même manière on a enregistré les spectres d'émissivité en fonction du temps de recuit (voir Figure 6.4).

Sur la Figure 6.9(a) – (b) qui montre les spectres d'émissivité enregistrés pendant le recuit à 925 K, on observe un comportement inverse de celui observé pour la cinétique à 864 K, avec deux dynamiques différentes, *i.e.*, dans la Figure 6.9(a) les bandes situées vers 950 cm^{-1} et 1100 cm^{-1} décroissent avec une dynamique lente, tandis que dans la Figure 6.9(b) la même bande centrée vers 950 cm^{-1} décroît et se décale vers les petits nombres d'onde plus rapidement alors que celle localisée vers 1100 cm^{-1} croît et devient plus étroite. Ce comportement est typique de la cristallisation.

Comme décrit précédemment (Figure 6.9), l'évolution spectrale suggère un processus de cristallisation qui s'est mis en route à l'état liquide. Afin de reproduire les spectres expérimentaux, l'ajout d'un mode centré vers 1057 cm^{-1} a été indispensable pour l'ajustement des données (Figure 6.10 (b)). Ce mode ν_5^* présente une largeur à mi-hauteur très faible (25 cm^{-1}) comparé à celle trouvée habituellement dans les verres (65 cm^{-1}). Il est attribué aux vibrations d'étirements de Si-BO dans

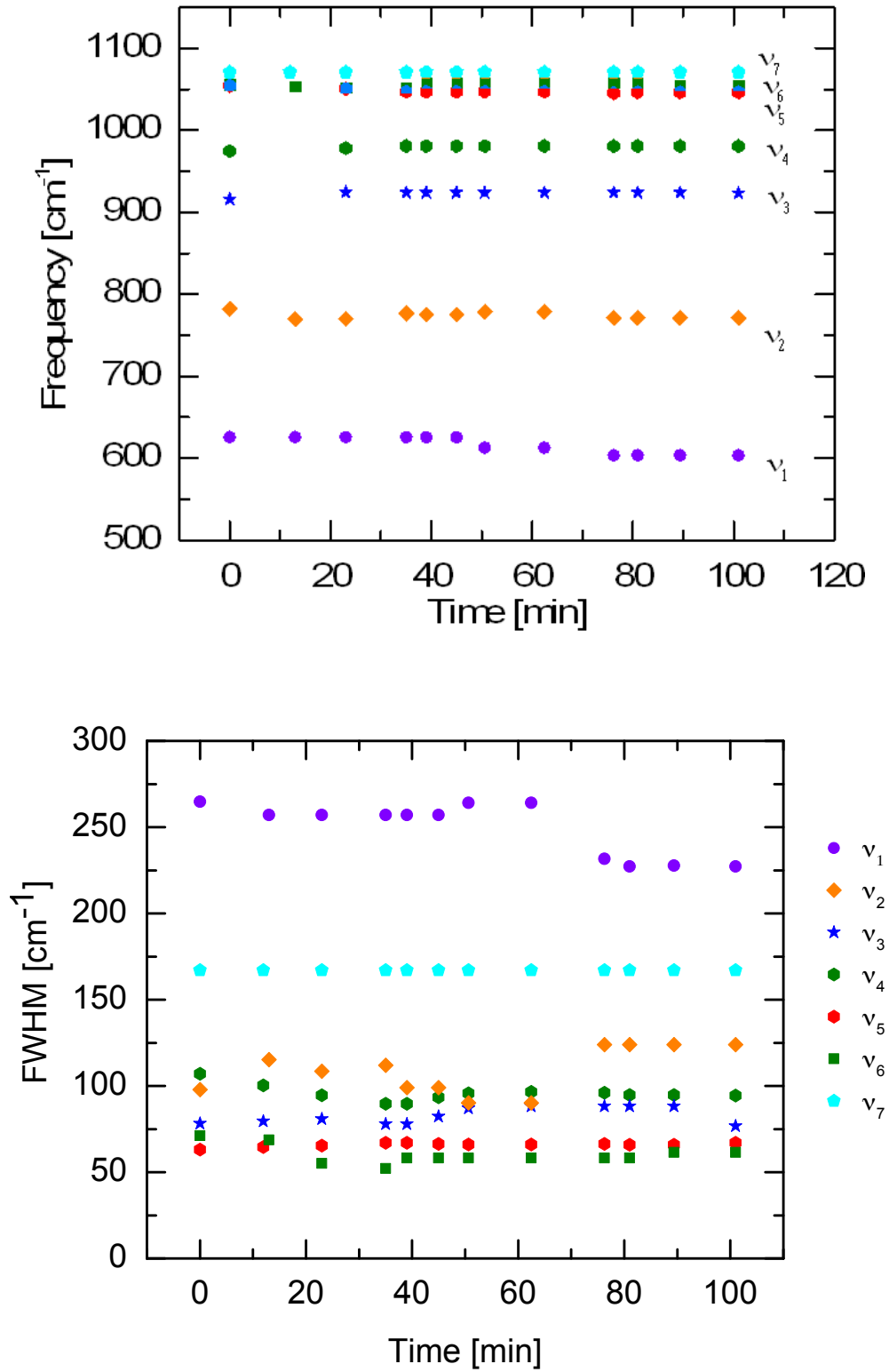


FIGURE 6.8 – Paramètres des profils gaussiens (symboles) en fonction du temps pendant un recuit à 864 K : Fréquence, Largeur à-mi-hauteur.

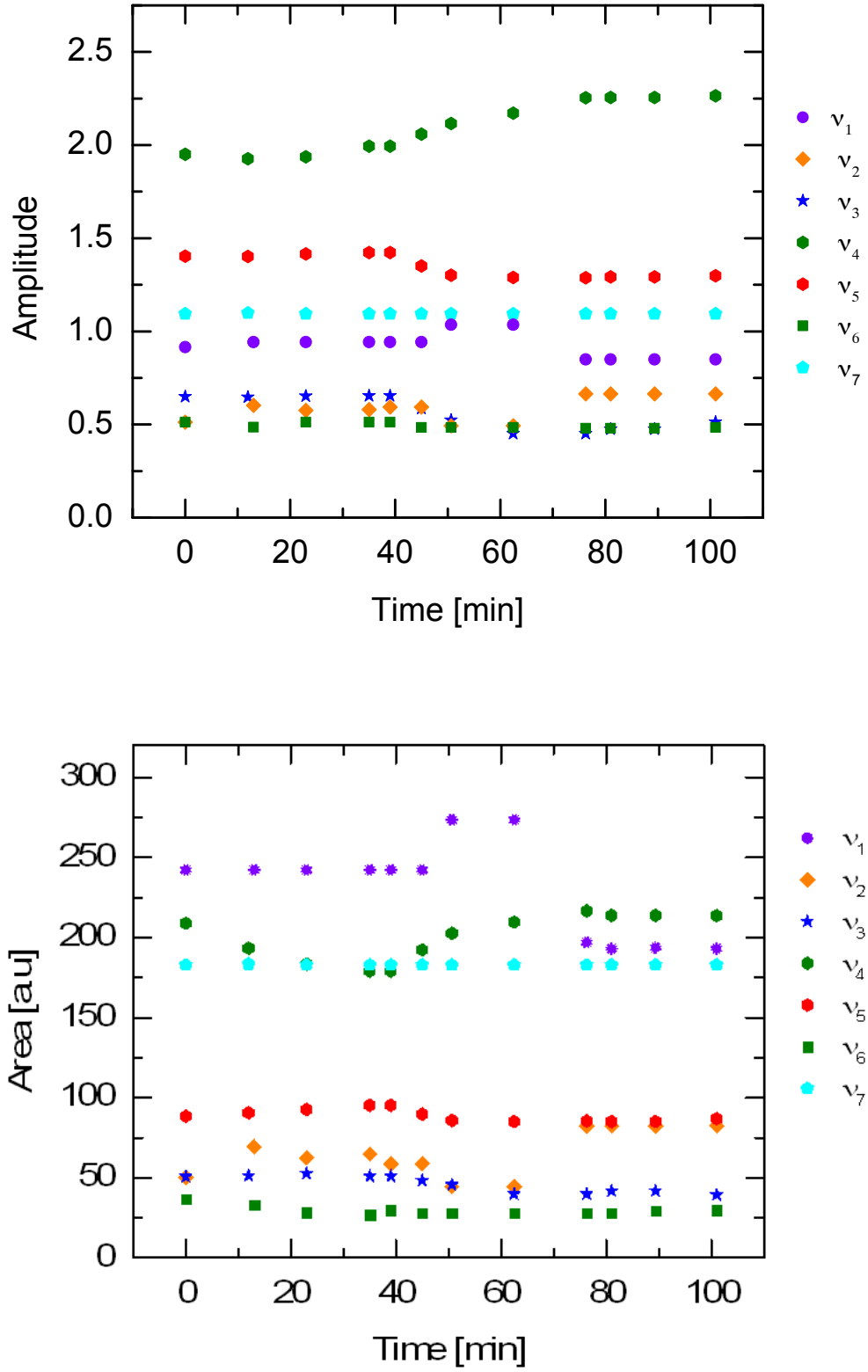
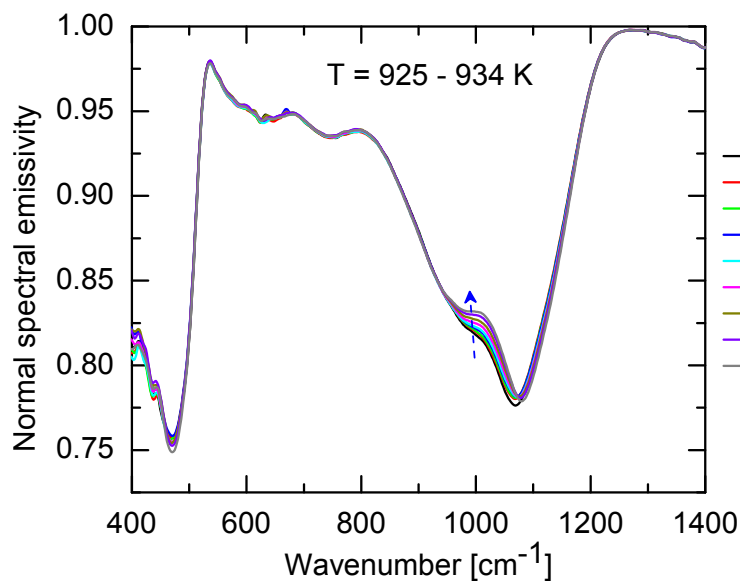
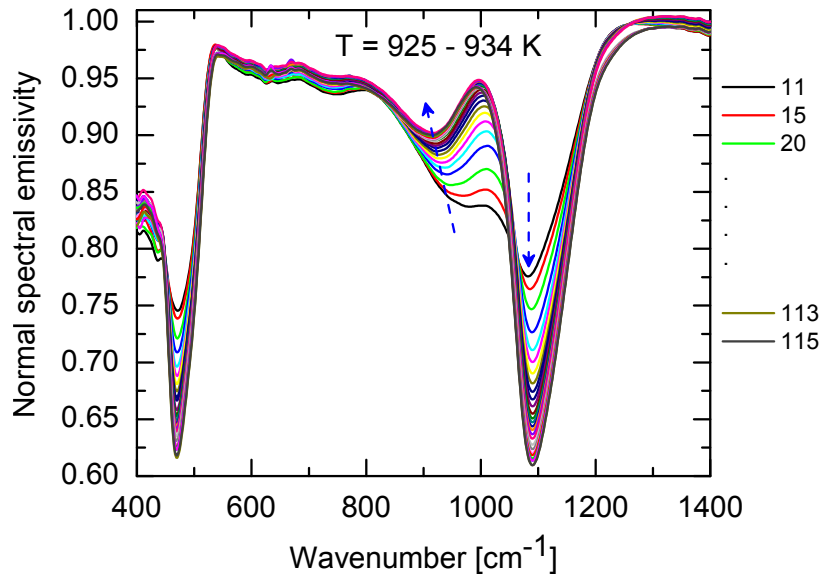


FIGURE 6.8 – (continu) Paramètres des profils gaussiens en fonction du temps pendant un recuit à 864 K : Amplitude, Aire.



(a)



(b)

FIGURE 6.9 – Spectres d'émissivité de $(\text{Na}_2\text{O})_{0.27}-(\text{SiO}_2)_{0.73}$ durant le recuit à 925 K pendant (a) 1 à 9 minutes et (b) 11 à 115 minutes de recuit. La notation utilisée en légende indique le temps de recuit en minutes. La température à la surface d'échantillon calculée par la méthode de Christiansen varie entre 925 et 934 K .

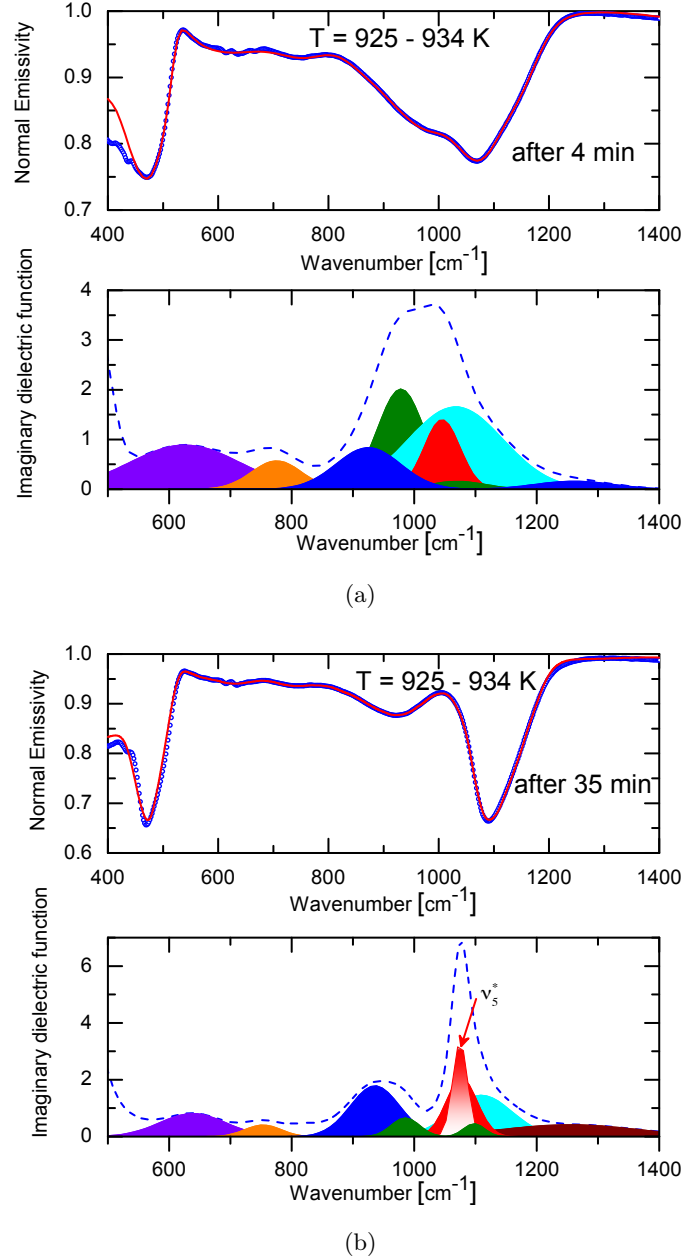


FIGURE 6.10 – (a) (haut) Spectre d'émissivité expérimental à 925 K (cercles ouverts) après 4 minutes de recuit et simulation (lignes continues) à partir du modèle décrit dans l'équation (eq. (6.4)), bas La partie imaginaire de la fonction diélectrique et déconvolution des bandes gaussiennes. (b) haut Spectre d'émissivité à 925 K après 35 minutes de recuit et sa simulation, bas partie imaginaire de la fonction diélectrique et déconvolution des bandes gaussiennes. A noter l'apparition du mode ν_5^* attribué aux vibrations Si-BO dans un environnement ordonné.

un environnement très ordonné.

Sur l'ensemble des paramètres des ajustements (Figure 6.11) obtenus par la simulation des spectres d'émissivité par le modèle (eq. (6.4)), on observe pendant la première dizaine de minutes une faible évolution de la largeur à mi-hauteur, l'amplitude et aire du mode ν_3 . Puis s'amorcent les changements, on observe que les fréquences des modes ν_3 – ν_7 se déplacent vers des fréquences plus élevées. Les amplitudes et aires des modes ν_3 , ν_5 et ν_5^* augmentent puis atteignent un plateau à longue durée, tandis que celles du mode ν_4 décroît.

6.4 Etude quantitative en temps

Afin d'avoir une idée sur le nombre des entités structurales Q^n impliquées dans le processus de relaxation et cristallisation, nous avons calculé leurs distributions à partir des résultats d'émissivité infrarouge à l'aide d'un modèle proche du modèle binaire [De Sousa Meneses 2013]. Comme on l'a déjà vu, un réseau de silice entièrement polymérisé devient progressivement dépolymérisé lors de l'addition d'un oxyde alcalin tel que Na_2O . Si l'on considère que chaque alcalin agit uniquement en tant que modificateur du réseau, le nombre d'atomes d'oxygène est calculé comme suit :

$$\begin{aligned} n(\text{NBO}) &= 2x \\ n(\text{BO}) &= 2 - 3x \\ n(\text{O}) &= 2 - x \end{aligned} \tag{6.5}$$

où $n(\text{O})$ est le nombre total d'oxygènes, et $x = 0,27$ est défini dans la formulation chimique du verre $(\text{Na}_2\text{O})_x-(\text{SiO}_2)_{1-x}$. La quantification des espèces Q^n et leurs évolution en temps, sont déduites à partir des équations (eq. (6.5)) et par application des règles suivantes :

- i) les entités Q^2 participent avec deux liaisons Si-NBO au mode ν_3 et deux liaisons Si-BO au mode dynamique ν_7 .
- ii) les entités Q^3 participent avec une liaison Si-NBO au mode ν_4 et trois liaisons Si-BO au mode dynamique ν_7 .
- iii) les entités Q^4 avec $4(1-\delta)/2$ Si-BO au mode ν_5 et 2δ Si-BO au mode ν_7 .

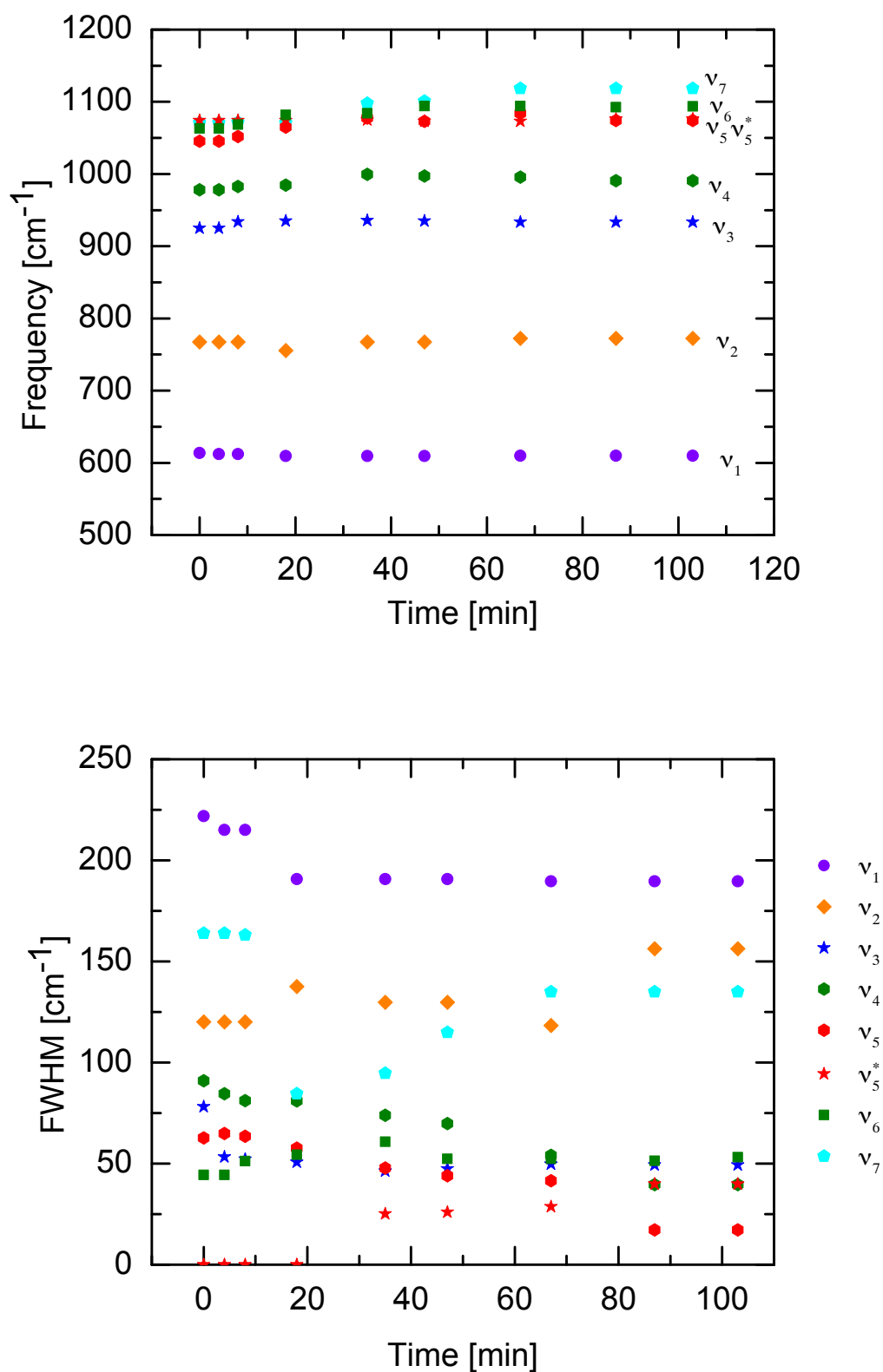


FIGURE 6.11 – Paramètres des profils gaussiens (symboles) en fonction du temps pendant un recuit à 925 K : Fréquence, Largeur-à-mi-hauteur.

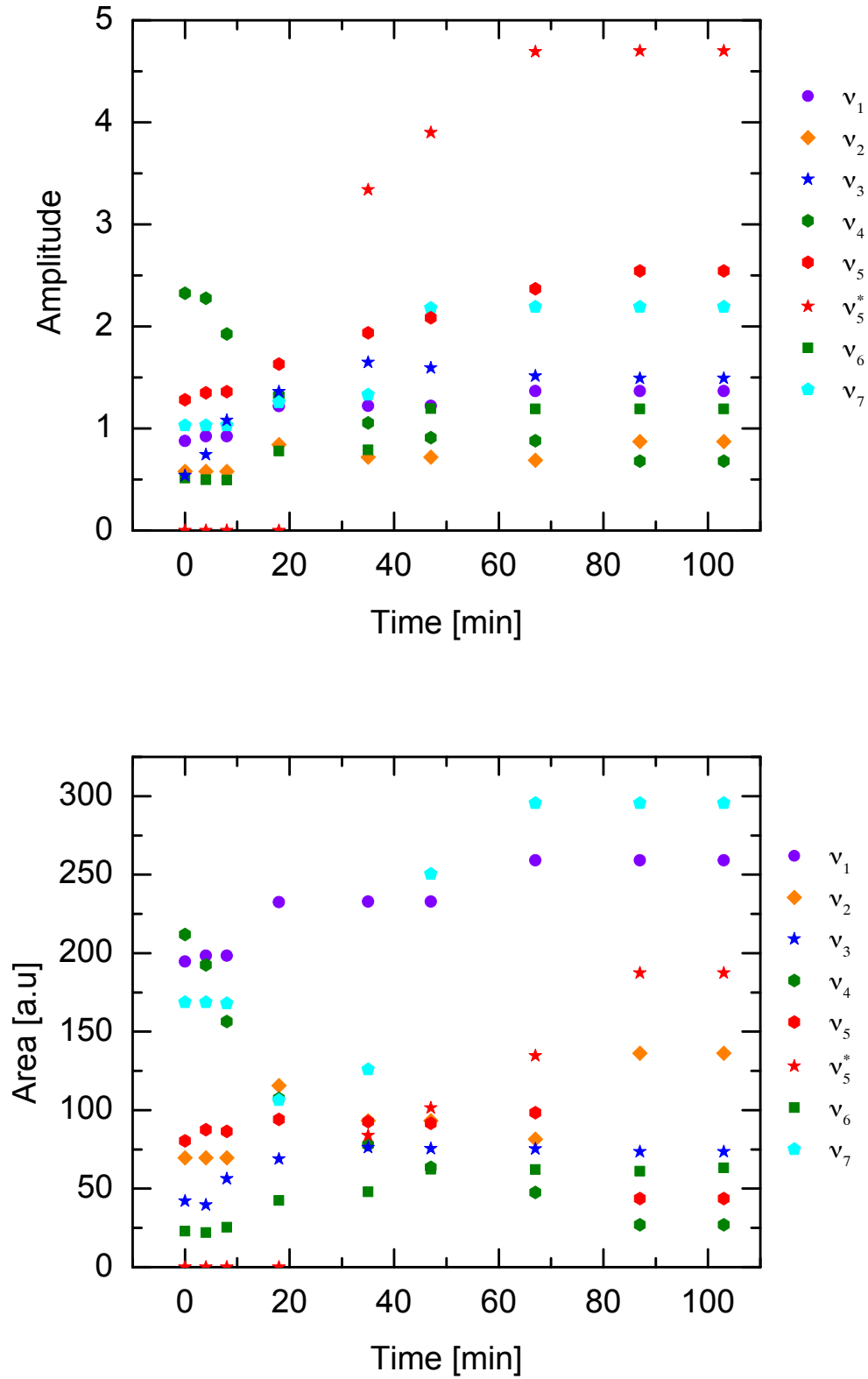


FIGURE 6.11 – Paramètres des profils gaussiens (symboles) en fonction du temps pendant un recuit à 925 K : Amplitude, Aire.

Le paramètre δ est défini comme la fraction d'oxygènes pontants dans Q^4 participant au désordre dynamique. Par conséquent, basée sur ces règles, on écrit que :

$$\begin{aligned}
 t(\nu_3) + t(\nu_4) &= t(Q^2) + t(Q^3) = 2n(Q^2) + n(Q^3) = n(NBO) = 2x \\
 t(\nu_5) &= t(Q^4) = 2(1 - \delta)n(Q^4) \\
 t(\nu_7) &= 2\delta n(Q^4) + \frac{3}{2}n(Q^3) + n(Q^2) \\
 t(\nu_5) + t(\nu_7) &= 2(1 - \delta)n(Q^4) + 2\delta n(Q^4) + \frac{3}{2}n(Q^3) + n(Q^2) = n(BO) = 2 - 3x \\
 t(\nu_3) + t(\nu_4) + t(\nu_5) + t(\nu_7) &= n(NBO) + n(BO) = n(O) = 2 - x
 \end{aligned} \tag{6.6}$$

Dans la silice pure SiO_2 , le désordre dynamique a été attribué aux rotations en opposition de phase des différents anneaux [De Sousa Meneses 2013]. Le paramètre δ a été calculé à partir du rapport du mode ν_5 correspondant aux vibrations de Si-BO sur ν_7 attribué au désordre dynamique. Pour la silice cette valeur est proche de 0,15 [De Sousa Meneses 2013]. Dans cette étude, on a pris une valeur de $\delta = 0,18$ qui est en parfait accord avec des travaux antérieurs au CEMHTI sur des verres de silicates. Avant de quantifier l'évolution des différentes espèces, il faut noter que l'aire des différents modes ν_3 , ν_4 et ν_5 n'est pas directement liée au nombre des entités structurales. En effet, l'activité infrarouge α de la liaison Si-BO et la liaison Si-NBO doit être prise en compte. Tilocca et Leeuw [Tilocca 2006] ont montré par calcul de dynamique moléculaire (DM) que, dans un verre de silicate de sodium et de calcium, la liaison Si-NBO a un caractère ionique plus élevé que la liaison Si-BO. Pour le système $Li_2Si_2O_5$, les calculs de dynamique moléculaire ont abouti à des valeurs d'activité infrarouge α égal à 1,23 et 1,26 respectivement pour le cristal et le verre. Conformément à ces résultats, nous définissons ici le rapport entre les activités infrarouges des mouvements d'étirement de Si-NBO et Si-BO à $\alpha = 1,2$. Par conséquent, les équations ci-dessus ont été renormalisées comme suit :

$$\begin{aligned}
 r(\nu_3) &= r(Q^2) = \frac{A(\nu_3)}{2\alpha_{BO}^{NBO}C} = \frac{n(Q^2)}{C} \\
 r(\nu_4) &= r(Q^3) = \frac{A(\nu_4)}{\alpha_{BO}^{NBO}C} = \frac{n(Q^3)}{C} \\
 r(\nu_5) &= r(Q^4) = \frac{A(\nu_5)}{2(1 - \delta)C} = \frac{n(Q^4)}{C} \\
 r(\nu_7) &= r(Q^7) \\
 n(O) &= r(\nu_3) + r(\nu_4) + r(\nu_5) + r(\nu_7) = 2 - x \\
 n(NBO) &= 2r(\nu_3) + r(\nu_4) \\
 n(BO) &= r(\nu_5) + r(\nu_7) = 2 - 3x
 \end{aligned} \tag{6.7}$$

avec C est une constante de normalisation. Ainsi, en utilisant les équations (eq. (6.7)) nous avons calculé le nombre des entités Q^n et leur évolutions en fonction du temps pour les deux séries d'expériences (série II et III). La Figure 6.12 représente le nombre des entités structurales calculés à partir du modèle décrit ci-dessus. Le nombre des entités structurales Q^n calculé est en parfait accord avec les résultats trouvés par résonance magnétique nucléaire [Olivier 2001].

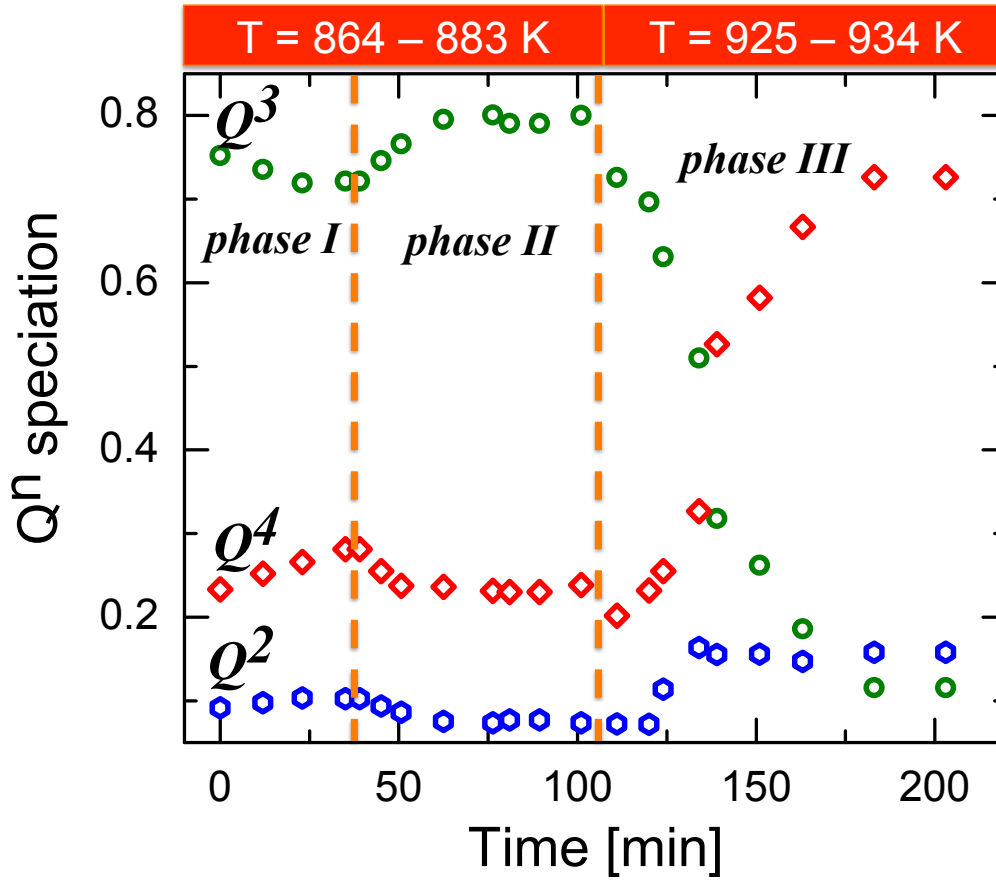


FIGURE 6.12 – Evolution des entités structurales Q^n durant le processus de relaxation et de cristallisation.

6.5 Discussion

Un certain nombre d'études de la structure des silicates en fonction de la température - de l'ambiante jusqu'à l'état liquide - ont été menées [McMillan 1984, Mysen 1994]. L'ordre à courte distance et la distribution des entités spectrales Q^n en fonction de la température et la composition en alcalin ont souvent été étudiés par spectroscopie

Raman [McMillan 1984, Malfait 2007, Malfait 2008b, Malfait 2009] . D'autres techniques telle que la résonance magnétique nucléaire ne sont pas adaptées à l'étude quantitative de la structure du verre au-dessus de sa transition vitreuse, quand le temps de relaxation devient très court. Par spectroscopie Raman à haute température, l'émission thermique devient importante et il est difficile d'en extraire le signal Raman.

Dans ce chapitre, nous soulignons que grâce à la simulation de la fonction diélectrique, nous avons obtenu des informations beaucoup plus complètes concernant les phénomènes de relaxation structurale à haute température et à courte échelle spatiale.

Comme on vient de le voir dans la section précédente (sec 6.4), l'analyse de l'évolution des populations Q^n montre l'existence de trois comportements différents durant le processus de relaxation à 886 K et de la cristallisation à 925 K.

Sur la Figure 6.12, pendant les premières quarante minutes du processus de relaxation à 864 K (Figure 6.12, phase I), on a identifié une réorganisation locale qui prépare le réseau silicaté à une relaxation à plus grande distance. Cette réorganisation se traduit par un déplacement de l'équilibre chimique (équation (6.8)) vers la droite, *i.e.*, une consommation de $2Q^3$ et une augmentation des entités Q^2 et Q^4 . Cela permet au système de créer plus d'espèces moins contraintes (Q^2) et donc se réorganiser plus rapidement durant le processus de relaxation.



Après cette réorganisation, le système réduit son énergie et retrouve son état d'équilibre initial (Figure 6.12, phase II entre 40 et 60 minutes). Cela se traduit par : (i) la cassure des liaisons Si–O des entités Q^4 – Q^4 fortement contraintes, (ii) la migration des cations de Na^+ et la consommation des entités Q^2 (ii) puis finalement la recréation de $2Q^3$ (déplacement d'équilibre vers la gauche). Il faut noter qu'au bout de 50 minutes de recuit, on retrouve ainsi la distribution de Q^n qui existait au tout début de recuit à $t = 0$ (se reporter à la Figure 6.12).

La Figure 6.13 représente les cinétiques de relaxation des données expérimentales (nombre d'entités Q^n). On a simulé ces données par une courbe exponentielle simple. La Figure 6.13 représente les données expérimentales et les courbes simulées. Le tableau 6.2 rassemble les différents paramètres d'ajustement.

A l'état liquide, le système continue à évoluer avec temps vers un état plus stable. Cette évolution se traduit par la cassure et la formation des liaisons Si–O du réseau silicaté. Il apparaît un mode de vibration supplémentaire ν_5^* , très fin, attribué à la

TABLE 6.2 – Paramètres d'ajustement des données de la cinétique à 864 K. τ temps de relaxation et $\Delta\tau$ son incertitude.

Q^n	τ , minutes	$\Delta\tau$ (minutes)
Q^2	8,92	2,45
Q^3	12,44	4,26
Q^4	10,28	0,87

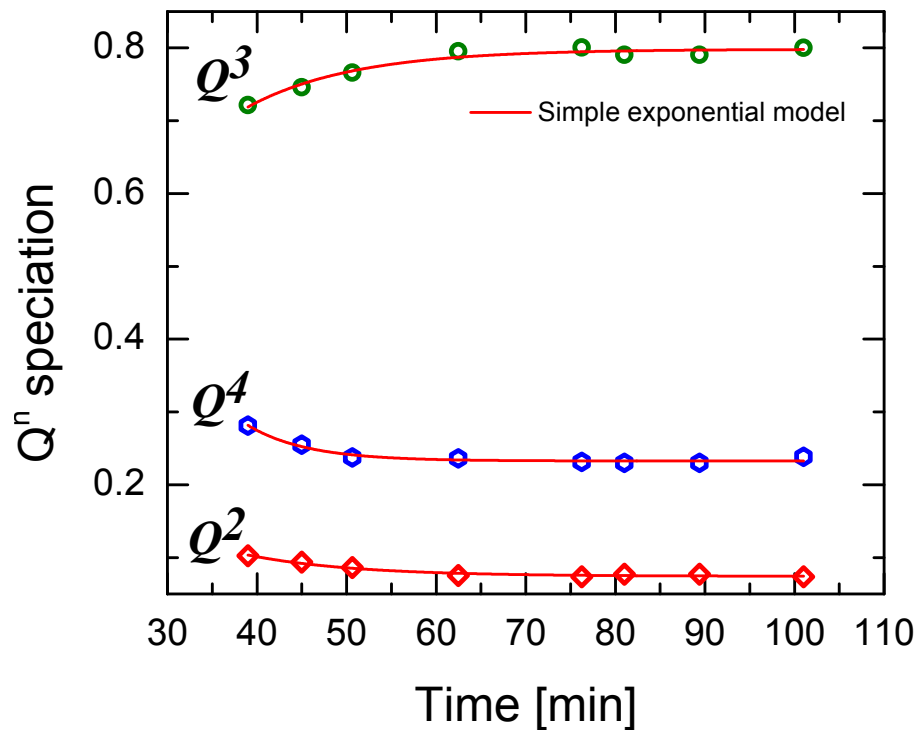


FIGURE 6.13 – Cinétiques de relaxation à 864 K (symboles). Les lignes continues correspondent aux courbes simulées selon une fonction d'exponentielle simple.

vibration de Si-BO dans la phase cristalline SiO₂-quartz. Des études antérieures basées sur des expériences de diffraction de rayon X ont montré que le recuit d'un verre sodo-calcique Na₂O-CaO-SiO₂ au-dessus de sa température de transition vitreuse T_g , conduit à la formation de la phase SiO₂ quartz et devitrite [Aboud 2005]. Cela révèle la formation d'une seconde phase cristalline riche en entités Q⁴. Les bandes caractéristiques des vibrations Si-NBO/BO des entités Qⁿ dans le verre de silicate de sodium deviennent plus étroites. Cela montre que le verre se réorganise vers un état plus ordonné probablement très proche de l'état cristallin. La phase de croissance cristalline se traduit par une consommation de 2Q³ et une formation des entités Q² et Q⁴.

Par ailleurs, Takahashi [Takahashi 2012] a montré que le processus α de relaxation structurale correspond à des réarrangements de molécules dans des régions plus ordonnées. Comme la relaxation structurale consiste à amener le verre vers un état d'équilibre thermodynamique plus stable *i.e.* état cristallin, on peut doré et déjà dire, que le processus de cristallisation est déclenché par la relaxation structurale.

6.6 Bilan

Dans cette étude par spectroscopie d'émissivité infrarouge en température et en temps, nous avons utilisés la sensibilité de cette dernière pour le suivi de la relaxation structurale au dessus de la température de transition vitreuse et à l'état liquide. A l'aide d'un modèle de fonction diélectrique nous avons simulé les spectres d'émissivité infrarouge. La simulation des spectres avec un modèle qui tient en compte le désordre statique et dynamique du verre, nous avons réussi à quantifier les variations des entités structurales Qⁿ avec le temps. Le processus de relaxation au dessus de T_g est accompagné par un réarrangement à une échelle locale des espèces Q², Q³ et Q⁴. Le temps de relaxation est de l'ordre d'une dizaine de minutes. A l'état liquide, une restructuration du réseau silicaté est mise en route avec la formation d'une phase cristalline riche en silice et une phase de silicate de sodium. Les paramètres des ajustements et l'évolution des bandes d'émissivité révèlent un processus de cristallisation.

Analyse Complémentaire : conductivité ionique

Sommaire

7.1	Rappels théoriques	141
7.2	Dispositif expérimental au CEMHTI	142
7.3	Protocole expérimental	144
7.4	Résultats et discussion	144

Lors de ce travail de thèse, plusieurs techniques ont été utilisées pour sonder la relaxation structurale au dessous et au dessus de la température de transition vitreuse à différentes échelles.

Dans le temps imparti pour cette thèse nous n'avons pu obtenir que quelques résultats sur la conductivité ionique qui bien que peu nombreux n'en sont pas moins intéressants pour la cohérence à la quelle ils contribuent avec les résultats des autres techniques.

7.1 Rappels théoriques

De façon générale, dans un matériau à un seul type de porteurs de charge, la conductivité σ_{dc} s'exprime par le produit :

$$\sigma_{dc} = Zec\mu \quad (7.1)$$

où Ze est la charge ionique, c la concentration en ions mobiles et μ leur mobilité. La concentration c en porteurs mobiles peut être thermiquement activée. Dans ce cas, elle est donnée par la relation :

$$c = C \exp\left(-\frac{E_c}{kT}\right) \quad (7.2)$$

avec E_c l'énergie de création d'un porteur mobile, C la concentration totale en porteurs de charge, k la constante de Boltzmann et T la température. La mobilité, reliée au coefficient de diffusion D de l'ion par la loi de Nernst-Einstein, peut s'exprimer par la relation :

$$\mu = \frac{Ze}{kT}D = \frac{Ze}{kT}\gamma\lambda^2\omega_m \quad (7.3)$$

avec γ le nombre de possibilités pour le saut suivant, λ la distance moyenne de saut entre deux sites et ω_m la fréquence de saut de l'ion mobile qui peut également être thermiquement activée. Si ω_0 est la fréquence moyenne de vibration de l'ion autour de sa position d'équilibre et E_m l'énergie de migration de l'ion, ω_m est alors donnée par :

$$\omega_m = \omega_0 \exp\left(\frac{-E_m}{kT}\right) \quad (7.4)$$

Ainsi, en combinant les équations (7.1) à (7.4), la conductivité σ_{dc} d'un conducteur ionique peut être exprimée par :

$$\sigma_{dc} = \frac{CZe}{kT}\gamma\lambda^2\omega_0 \exp\left(-\frac{E_m + E_c}{kT}\right) \quad (7.5)$$

Cette expression est en accord avec la loi d'Arrhenius, observée expérimentalement, pour traduire l'évolution de la conductivité en fonction de la température :

$$\sigma_{dc} = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{E_\sigma}{kT}\right) \quad (7.6)$$

où σ_0 est un facteur pré-exponentiel, et E_σ l'énergie d'activation macroscopique mesurée.

7.2 Dispositif expérimental au CEMHTI

Pour les mesures de conductivité électrique à l'état solide, les échantillons se présentent sous la forme d'un disque d'épaisseur e voisine de 1mm et d'une surface S voisine de 1 cm². Les deux faces planes de l'échantillon sont métallisées au platine et raccordées à l'impédancemètre de mesure représenté dans la Figure 7.1.

La résistivité $\rho(T, \omega)$ traduit l'aptitude du matériau à résister au passage du courant électrique. Si on suppose que le matériau est uniquement résistif, son impédance se réduit alors à sa résistance $R(T, \omega)$ en fonction de la température T et de la fréquence ω . Cette résistance est reliée à la résistivité par la relation (7.7) :

$$R(T, \omega) = \frac{e}{S}\rho(T, \omega) \quad (7.7)$$

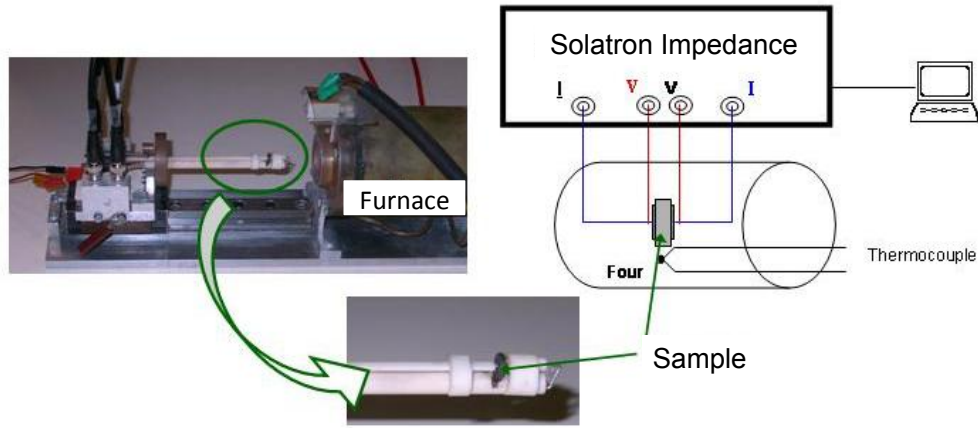


FIGURE 7.1 – Dispositif expérimental pour la mesure de la conductivité électrique à l'état solide.

D'autre part, la conductivité électrique $\sigma(T, \omega)$ est définie comme l'inverse de la résistivité. Ce qui donne :

$$\sigma(T, \omega) = \frac{e}{S} \frac{1}{R(T, \omega)} \quad (7.8)$$

En réalité, l'impédance de l'échantillon est une quantité complexe. La partie réelle tient compte des phénomènes résistifs tandis que la partie imaginaire est due aux phénomènes capacitifs et inductifs. Cette impédance complexe peut être explicitée par la relation

$$Z^*(T, \omega) = R(T, \omega) + jX(T, \omega) \quad (7.9)$$

De la même manière, la conductivité s'écrit sous la forme d'un nombre complexe :

$$\sigma^*(T, \omega) = \sigma'(T, \omega) - j\sigma''(T, \omega) \quad (7.10)$$

Elle est reliée à l'impédance complexe mesurée par la relation simple :

$$\sigma^*(T, \omega) = \frac{e}{S} \frac{1}{Z^*(T, \omega)} \quad (7.11)$$

Après identification, on obtient la partie réelle et la partie imaginaire de la conductivité :

$$\begin{aligned} \sigma' &= \frac{e}{S} \frac{R}{R^2 + X^2} \\ \sigma'' &= \frac{e}{S} \frac{X}{R^2 + X^2} \end{aligned} \quad (7.12)$$

La quantité $\frac{e}{S}$ est appelée facteur géométrique de l'échantillon. La mesure de la conductivité s'effectue avec un impédancemètre Solartron SI1260 et celle de la température à l'aide d'un thermocouple Pt/Pt-10%Rh placé à proximité de l'échantillon.

Le système permet la mesure de la conductivité de l'échantillon pour des fréquences variant de 1 Hz à 1 MHz dans une gamme de température allant de l'ambiante jusqu'à $T_g + 50$ K. Au-delà cette limite, on peut assister au ramollissement de l'échantillon (ce qui modifie le facteur géométrique) et/ou à une éventuelle cristallisation du verre étudié. L'acquisition des données (impédance, fréquence, température) s'effectue de façon automatique, toutes les deux minutes, et l'évolution de la résistance en fonction de la température (à une fréquence choisie) est affichée à l'écran en temps réel, ce qui permet de s'assurer du bon déroulement de l'expérience.

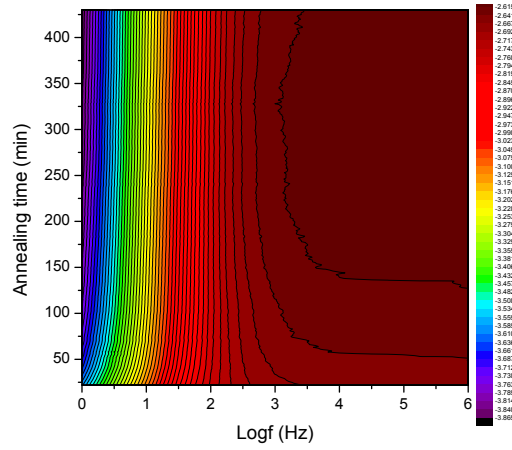
7.3 Protocole expérimental

Les données expérimentales ont été enregistrées à une température fixe en fonction du temps, après une montée rapide en température (~ 50 K/min) à partir de la température ambiante jusqu'à la température de recuit $T_r = 720$ K. Le temps d'acquisition de chaque spectre est de 1 minute. Le temps de recuit est de 5 heures.

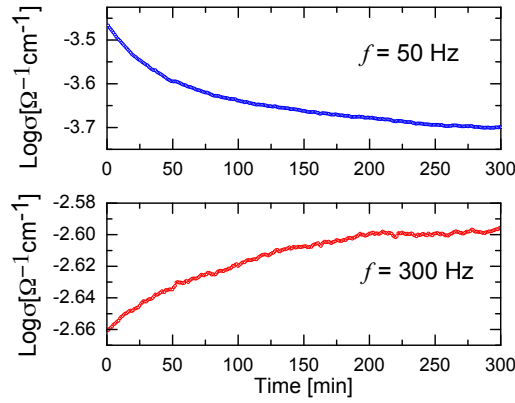
7.4 Résultats et discussion

La Figure 7.2 montre l'évolution de la conductivité $\sigma(\omega)$ en fonction de la fréquence et du temps de recuit. L'axe des abscisses correspond au logarithme de la fréquence en Hz, l'axe des ordonnées est le temps de recuit en minutes et la variation de couleur correspond au logarithme de la conductivité $\sigma(\omega)$. L'évolution de la conductivité en fonction du temps montre deux comportements différents selon la fréquence. Au-dessous d'une fréquence $f_0 = 100$ Hz, on constate que la conductivité de l'échantillon au début du recuit est supérieure à celle à la fin de recuit. Ce comportement est inversé au dessus de f_0 . Une coupe selon le plan yz est représenté sur la Figure 7.2 (b). Au dessous de f_0 il s'agit d'une polarisation des électrodes.

Pour obtenir l'évolution de la conductivité statique σ_{dc} , on a tracé les données expérimentales sur un diagramme de type Cole-Cole ($-Z'$ en fonction de Z'') à un temps donné. La Figure 7.3 représente l'évolution de la conductivité statique en fonction du temps de recuit. On constate une augmentation de la conductivité suivi d'un plateau au terme ~ 180 minutes. On a ajusté un modèle d'exponentielle étirée (équation (7.13)) à cette dynamique de relaxation avec un exposant β qui égale à 0,5 et un temps $\tau_{dc} = 77$ minutes.



(a)



(b)

FIGURE 7.2 – (a) évolution de la partie réelle $\sigma(\omega)$ de la conductivité en fonction de la fréquence et du temps de recuit. L'axe des abscisses correspond au logarithme de la fréquence en Hz, l'axe des ordonnées est le temps de recuit en minutes et la variation de couleur correspond au logarithme de la conductivité $\sigma(\omega)$. (b) Une coupe selon le plan yz .

$$\sigma(t) = \sigma^\infty + \exp(-t/\tau_{dc})^\beta \quad (7.13)$$

Deux hypothèses peuvent être à l'origine de l'augmentation de la conductivité io-

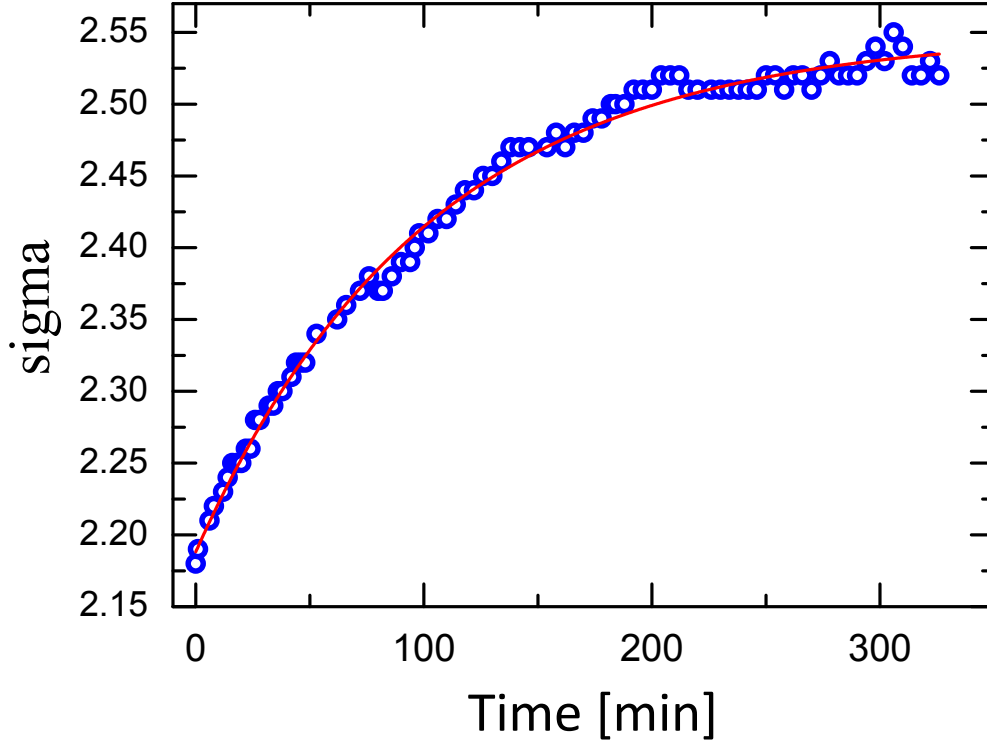


FIGURE 7.3 – évolution de la conductivité statique en fonction du temps de recuit (cercles bleus ouverts), ajustement avec le modèle (eq. (7.13)) (ligne continue).

nique lors du recuit : (i) une augmentation des entités Q^n provoquée par une dépolymérisation du réseau vitreux, ou (ii) une augmentation de la taille des canaux de diffusion suite à une réorganisation des entités Q^n situées aux bords de ces canaux. Il est bien connu qu'au dessous de T_g , aucune dépolymérisation du réseau silicaté ne peut avoir lieu. Par conséquent, la deuxième hypothèse est la plus réaliste.

Selon le modèle décrit par Greaves [Greaves 1985], les entités Q^n avec $n < 4$ forment les bords des canaux de diffusion. Dans ce verre de silicate de sodium, on a vu que seuls les entités Q^2 et ou Q^4 sont capable de former des liaisons avec les ions de sodium. Le temps de relaxation τ_{dc} est du même ordre de grandeur que celui obtenu pour la spectroscopie Raman, et il est aussi comparable à l'échelle temporelle rapide identifiée par spectroscopie Brillouin. Cela montre une réorganisation rapide du réseau silicaté et plus particulièrement au niveau des canaux de diffusion de sodium,

suivie d'une relaxation lente à longue distance.

Conclusion Générale et Perspectives

Au cours de ce travail, essentiellement expérimental, nous nous sommes intéressés à la relaxation structurale dans un verre silicaté que nous avons analysé et interprété en terme de dynamique hétérogène.

L'ensemble des travaux menés jusqu'à ce jour attribue cette hétérogénéité dynamique à l'existence de plusieurs régions dont chacune relaxe à un temps différent. Cependant, aucun d'eux ne porte sur l'étude des hétérogénéités dynamiques dans les verres d'oxydes. La relaxation structurale dans ces derniers a, avant ce travail, été sondée indirectement, souvent par le suivi d'un paramètre telle que la température fictive en fonction de l'histoire thermique. De plus, les études de relaxation réalisés sur les verres d'oxydes connus pour leur hétérogénéité topologique, configurationnelle et ou chimique n'ont toujours utilisé qu'une seule et unique technique expérimentale capable de sonder une seule échelle spatiale.

Expérimentalement, nous avons étudié la relaxation structurale dans un verre de silicate de sodium en couplant les informations obtenues par différentes spectroscopies qui sondent des échelles spatiales allant du nm (Raman, infrarouge) à une centaine de nanomètres (Brillouin). Numériquement, nous avons décomposé les fonctions de relaxation $Y(t)$ obtenues par les différentes spectroscopies : Brillouin, Raman et Infra-rouge et nous avons mis en évidence l'existence de plusieurs échelles temporelles ainsi existantes.

À longue distance :

Dans le domaine de la transition vitreuse, les expériences en température que nous avons menées par spectroscopie Brillouin de la lumière ont mis en évidence une relaxation structurale à longue distance. La fréquence Brillouin et le coefficient de frictions interne montrent que la propagation des phonons acoustiques est affectée par le processus de relaxation structurale. Cette relaxation correspond à un chan-

gement de configuration du verre sur une échelle à longue distance comparable à la longueur d'onde des "phonons" acoustiques (≈ 200 nm).

L'étude de la relaxation proprement dite nous a permis de caractériser la dynamique autour de la transition vitreuse. A l'aide d'un modèle de décomposition des cinétiques relaxationnelles, nous avons identifié deux échelles temporelles. Au-dessous de T_g , les deux temps de relaxation sont dans un rapport de 1 à 10, révélant une forte hétérogénéité dynamique. Au-dessus de T_g , nous observons toujours deux phénomènes de relaxation distincts dont les temps caractéristiques sont beaucoup plus proches. Cela correspond à une réduction de l'hétérogénéité dynamique. En étudiant l'effet de la vitesse de montée en température nous avons montré que le processus de relaxation hétérogène est contrôlé par un effet d'échelle spatiale de régions structurales.

Notre étude prend ainsi le contre-pied du modèle décrit par Tool–Narayanaswamy–Moynihan (TNM). Ce dernier ne permet pas de rendre compte de l'hétérogénéité dynamique observée dans ce verre, et le paramètre de température fictive T_f est insuffisant pour décrire l'évolution de la structure du verre à différentes échelles spatiales.

À courte distance :

À courte échelle spatiale, nous avons montré par spectroscopie Raman que la relaxation structurale affecte l'ordre spatiale du réseau silicaté. La relaxation structurale induit de très faibles variations du signal Raman. Ces variations sont visibles uniquement sur l'intensité des bandes Raman. A ces variations du signal Raman s'ajoute une évolution du fond continu. Pour obtenir une information sur la relaxation structurale, nous avons appliqué une méthode d'analyse des spectres Raman en composantes individuelles et en composantes principales. Le traitement des données expérimentales nous a permis d'identifier deux processus : (i) Un processus rapide qui correspond à la relaxation du fond continu dont la dynamique est très rapide et (ii) Un processus lent qui correspond à la relaxation structurale des entités Q^2 , Q^3 et bien entendu Q^4 . Cette relaxation est homogène et les temps de relaxation sont comparables à l'échelle temporelle rapide identifiée à longue distance par spectroscopie Brillouin.

Afin de rendre compte de l'effet de la relaxation structurale sur le mouvement des ions dans ce verre, nous avons mené une expérience de conductivité électrique. Dans ce type d'expérience, où on observe sélectivement le mouvement de porteurs de

charge ici les cations de sodium Na^+ .

Nous avons observé une augmentation de la conductivité ionique σ_{dc} suivi d'un plateau au terme de ~ 180 minutes.

Deux hypothèses peuvent être à l'origine de l'augmentation de la conductivité ionique lors du recuit : (i) une augmentation des entités Q^n provoquée par une dépolymérisation du réseau vitreux, ou (ii) une augmentation de la taille des canaux de diffusion suite à une réorganisation des entités Q^n situées aux bords de ces canaux. Au dessous de T_g , aucune dépolymérisation du réseau silicaté ne peut avoir lieu. Par conséquent, la deuxième hypothèse est la plus réaliste. Le temps de relaxation τ_{dc} est du même ordre de grandeur que celui obtenu pour la spectroscopie Raman, et il est aussi comparable à l'échelle temporelle rapide identifiée par spectroscopie Brillouin. Cela prouve une réorganisation rapide du réseau silicaté et plus particulièrement au niveau des canaux de diffusion de sodium, suivie d'une relaxation lente à longue distance.

Dans le modèle du réseau aléatoire modifié [Greaves 1985], on a vu que les bords des canaux de relaxation sont formés principalement par des unités structurales $Q^{n<4}$. Sur cette base, nous pouvons donner une image spéculative de la relaxation structurale dans ce verre de silicate de sodium. A courte échelle, les entités structurales les moins contraintes sont les premières à relaxer. Ces entités sont principalement des Q^2 qui sont sur les bords des canaux de diffusion. Leur réorganisation entraîne un changement de taille des canaux de diffusion de sodium, d'où une augmentation de la conductivité ionique. Sur une longue échelle spatiale, la relaxation structurale autour de T_g , affecte principalement les entités structurales formant le squelette du réseau silicaté Q^3 et Q^4 . Ces entités sont plus contraintes, et leur réorganisation demande une dynamique plus lente du système.

Nous avons souhaité aller plus loin dans cette étude en essayant de pousser la température jusqu'à la limite supportable par le matériau et d'autre part en décrivant plus précisément le phénomène de relaxation en termes d'évolution des populations Q^n structurant le réseau silicaté. L'outil adapté pour cela est la spectroscopie d'émissivité infrarouge en température et en temps. On a montré que le processus de relaxation au dessus de T_g est accompagné par un réarrangement à une échelle locale des espèces Q^2 , Q^3 et Q^4 . Le temps de relaxation est de l'ordre d'une dizaine de minutes. A l'état liquide, une restructuration du réseau silicaté est déclenché avec la formation d'une phase cristalline riche en silice et une phase de silicate de sodium.

La continuation évidente de ce travail est maintenant de réaliser des études de relaxation similaires (en température et en temps) sur d'autres compositions binaires appartenant aux domaines de rigidité : Rigid et Intermédiaire. Un autre aspect à envisager est également le suivi de l'évolution en temps du système à moyenne et longue distance par les trois spectroscopies : Brillouin, Raman et Emissivité Infra-rouge à haute température (proche de la température de fusion). Une analyse de l'évolution de la constante d'équilibre pendant le processus de la relaxation donnera une idée plus claire sur les scénarios misent en jeu pendant la relaxation du système à courte échelle. Un dernier aspect très important est de coupler les informations obtenues des études expérimentales avec celles des calculs numériques notamment par dynamique moléculaire. Cette approche aidera à la compréhension et à la confirmation de quelques scénarios possibles de la relaxation structurale dans les verres complexes d'oxydes.

Pour conclure nous dirons que l'essentiel à retenir de notre travail réside dans la volonté d'avoir une approche multi-échelle spatiale et multi-spectroscopie de la relaxation structurale d'un verre binaire silicaté.

Théorie classique de la diffusion de la lumière pour un solide isotrope

Cette partie reprend in extenso les annexes du document de thèse de Guillaume Guimbretière [Guimbretière 2005].

D'un point de vue macroscopique, la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique incident étant beaucoup plus grande que les distances interatomiques, le matériau est traité comme un milieu continu.

Ce milieu continu est caractérisé en introduisant un tenseur de permittivité diélectrique instantané $\varepsilon_{ik}(\vec{r}, t)$ qui se rapporte au champ moyen créé par les mouvements des particules.

$$\varepsilon_{ik}(\vec{r}, t) = \varepsilon_0 \bar{I} + \delta\varepsilon_{ik}(\vec{r}, t) \quad (\text{A.1})$$

avec $\delta\varepsilon_{ik}(\vec{r}, t)$ les fluctuations spatiales et temporelles de la permittivité diélectrique par rapport à sa valeur moyenne ε_0 et $\bar{I}$ le tenseur unité d'ordre 2. Rappelons que ε_0 est isotrope pour un verre et un liquide.

Si l'on considère que le faisceau incident émis par la source peut être décrit par une onde monochromatique de polarisation linéaire $\vec{i}$, de fréquence $\omega_i/2\pi$, d'amplitude E_0 et de vecteur d'onde $\vec{k}_i$; celle-ci peut alors se mettre sous la forme :

$$\vec{E}_i(\vec{r}, t) = \vec{i} \cdot E_0 \cdot e^{j(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i \cdot t)} \quad (\text{A.2})$$

La résolution des équations de Maxwell admet alors comme solution pour l'expression du champ diffusé $\vec{E}_{di}(\vec{r}, t)$ à une distance R par le volume V (avec comme condition $V \ll R^3$), selon le vecteur de propagation $\vec{k}_d$, à la fréquence $\omega_d/2\pi$ et de polarisation $\vec{d}$:

$$\vec{E}_{di}(\vec{r}, t) = \frac{E_0}{4\pi\varepsilon_0 R} \cdot e^{jk_d R} \int_V d^3r e^{j(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega_i t)} (\vec{d} \cdot (\vec{k}_d \wedge (\vec{k}_d \wedge (\delta\varepsilon(\vec{r}, t) \cdot \vec{i}))) \quad (\text{A.3})$$

où, dans la situation $V \gg \lambda_0$, $\vec{q}$ représente le vecteur d'onde de transfert donné par la loi de la conservation de la quantité de mouvement :

$$\vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_d \quad (\text{A.4})$$

Dans le processus de diffusion de la lumière la longueur d'onde varie peu en général, on peut donc écrire $|veck_i| \simeq |veck_d|$, ce qui permet d'introduire une simple relation géométrique faisant intervenir l'angle de diffusion $\theta = \widehat{(\vec{k}_i, \vec{k}_d)}$:

$$q = 2k_i \sin \theta / 2 = \frac{4\pi n}{\lambda_i} \sin \theta / 2 \quad (\text{A.5})$$

avec λ_i la longueur d'onde dans le vide de l'onde incidente et n l'indice de réfraction du milieu diffusant.

La valeur de l'intensité diffusée est obtenue à partir de la fonction d'autocorrélation du champ électrique diffusé (A.3) :

$$I_{di}(\vec{r}, t) = \left\langle E_{di}^*(\vec{r}, 0), E_{di}(\vec{r}, t) \right\rangle \quad (\text{A.6})$$

En passant de l'espace réel à l'espace des vecteurs d'ondes via une transformation de Fourier spatiale, on obtient :

$$E_d(\vec{q}, t) = \frac{-k_d^2 E_0}{4\pi R \varepsilon_0} \cdot e^{j(k_d R - \omega_i t)} \delta \varepsilon_{di}(\vec{q}, t) \quad (\text{A.7})$$

avec

$$\delta \varepsilon_{di}(\vec{q}, t) = \int_V d^3 r e^{j\vec{q} \cdot \vec{r}} \delta \varepsilon_{di}(\vec{r}, t) \quad (\text{A.8})$$

Nous obtenons enfin la distribution spectrale de l'intensité diffusée, par une ultime transformée de Fourier, temporelle cette fois :

$$I_{di}(q, \omega_d) = \frac{E_0^2 k_d^4}{16\pi^2 R^2 \varepsilon_0} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \left\langle \delta \varepsilon_{di}(q, 0), \delta \varepsilon_{di}(q, t) \right\rangle e^{j(\omega_d - \omega_i)t} dt \quad (\text{A.9})$$

où les notations vectorielles ont été omises puisque l'on s'intéresse ici à la diffusion dans les matériaux amorphes. Remarque : Notons que l'intensité diffusée est proportionnelle à λ^{-4} et que la décroissance spatiale est en 1 (onde sphérique). S'il n'y a pas de fluctuation $\frac{1}{R^2}$ de $\varepsilon(\vec{r}, t)$ en fonction du temps, il n'y aura pas de décalage en fréquence de la raie (cas de la diffusion Rayleigh).

La Diffusion Brillouin

La diffusion Brillouin a été décrite dès 1914 [Brillouin 1914]. Thermodynamiquement, on peut caractériser le verre par les deux variables indépendantes déformation u et entropie S , qui induisent des fluctuations de la constante diélectrique :

$$\delta\varepsilon = \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial u_{ij}} \right)_S \delta u_{ij} + \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial S} \right)_u \delta S \quad (\text{B.1})$$

La déformation à entropie constante est associée aux ondes acoustiques (phonons) ; en effet, leur fréquence trop élevée entraîne que l'état de déformation local évolue trop vite pour qu'un échange de chaleur s'établisse dans le matériaux entre les volumes élémentaires voisins que l'on peut considérer comme isolés thermiquement.

L'onde sonore se propage dans un milieu viscoélastique. La résolution de l'équation de propagation des ondes acoustiques dans un tel milieu dissipatif admet pour solution une onde plane de déplacement faiblement amortie dans le temps $\vec{u}(\vec{r}, t)$, de la forme :

$$\vec{u}(\vec{r}, t) = \vec{u}_0 e^{-\Gamma t} e^{j\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega t} \quad (\text{B.2})$$

qui représente une onde dont l'amplitude est la même en tout point et décroît exponentiellement avec le temps, Γ caractérise l'amortissement de l'onde. Remarque : une telle description n'a de sens que dans la mesure où l'onde n'est pas trop amortie, c'est à dire $2\pi\Gamma \ll \omega$ nous pouvons définir le tenseur des déformations par

$$S_{kl}(\vec{r}, t) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_k}{\partial x_l} + \frac{\partial u_l}{\partial x_k} \right) \quad (\text{B.3})$$

et les fluctuations du tenseur diélectrique peuvent être reliées au tenseur local des déformations via le tenseur de Pockels ou tenseur élasto-optiques p_{ijkl} .

$$\delta\varepsilon^{-1})_{ij} = \sum_{kl} p_{ijkl} S_{kl} \quad (\text{B.4})$$

Dans le cas d'un milieu isotrope il n'y a que deux composantes indépendantes du tenseur des composantes photoélastiques et :

$$\delta\varepsilon_{ij}(\vec{r}, t) = -\varepsilon_0^2 \left[2p_{44}S_{ij}(\vec{r}, t) + p_{12}\delta_{ij} \sum_k S_{kk}(\vec{r}, t) \right] \quad (\text{B.5})$$

Remarque : on a en général, $p_{44} \ll p_{12}$ et les composantes associées correspondant à des ondes transversales ne sont quelquefois pas observées dans les spectres Brillouin des verres. En portant dans l'équation (équation A, (??)) la relation liant $\delta\varepsilon$ et S (équation (B.5)), nous obtenons :

$$\left\langle \delta\varepsilon(\vec{q}, t), \delta\varepsilon(\vec{q}, 0) \right\rangle \propto \left\langle u(\vec{q}, t) \right\rangle^2 e^{\pm j\omega\vec{q}t} e^{-\Gamma\vec{q}t} \quad (\text{B.6})$$

Puis :

$$I_{di} \propto \left\langle u(\vec{q}, t) \right\rangle^2 \left\{ \delta(\omega - \omega_B) + \delta(\omega + \omega_B) \right\} \otimes \left(\frac{\Gamma_0}{\pi\omega^2} - \Gamma^2 \right) \quad (\text{B.7})$$

où le signe $\otimes$ symbolise un produit de convolution et le dernier terme une fonction de Lorentz.

Le spectre Brillouin correspond ainsi à des doublets aux fréquence $\pm\omega_B$ dont les largeurs sont directement reliées à l'amortissement des fluctuations prorogatives dues à l'agitation thermique ; la largeur à mi-hauteur est donnée par $\Delta\omega_B = \Gamma_B$, si cette largeur est exprimé en gigahertz : $\Delta\nu_B = \Gamma_B/2\pi$.

Fours Linkam au CEMHTI

Afin de pouvoir réaliser les études en température, nous avons utilisés deux fours construits par Linkam : LINKAM TS 1500 et LINKAM TMS 600. Chacun permet de couvrir une gamme de température. Ces fours sont fixés sur une platine de déplacement micrométrique et ci dessous leurs caractéristiques :

Four LINKAM TS 1500

Température maximale : 1773 K

Température minimale : 293 K

Rampe maximale : 200 K/min

Stabilité de température : 1 K

Diamètre de la fenêtre : 7 mm

Taille de l'échantillon : 7 mm (diamètre), 3 mm (épaisseur)

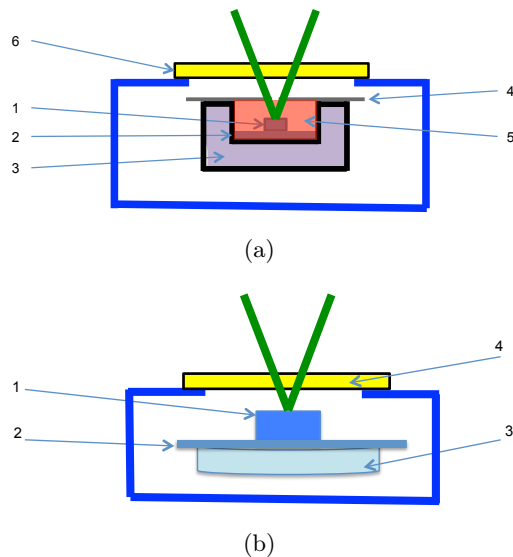


FIGURE C.1 – Schéma des fours Linkam : (a) LINKAM TS 1500. (b) LINKAM TMS 600.

La Figure C.1 (a) montre un schéma de ce four. On positionne un échantillon (1) de petite taille sur un disque de MgO monocristallin (2) placé dans un creuset en alumine (3) dont l'intérieur est parcouru de fils de platine (qui permettent de chauffer). On couvre ce dernier par un bouclier thermique (4) également en céramique ou en métal. Cet ensemble permet de définir un volume (5) dont la température est contrôlée à quelques degrés près (asservissement via un thermocouple type S qui mesure la température dans ce volume) en régulant le courant traversant le fil de platine. Une fenêtre (6) permet l'accès optique de l'objectif, ainsi la distance de travail devra être supérieure à 7 mm. Cette fenêtre est refroidit par un système de circulation d'eau.

Four LINKAM TMS 600

Température maximale : 873 K

Température minimale : 77 K (circulation d'azote liquide)

Rampe maximale : 100 K/min

Stabilité de température : 1 K

Diamètre de la fenêtre : 22 mm

Taille de l'échantillon : 12 mm (diamètre), 3 mm (épaisseur)



FIGURE C.2 – Images des fours Linkam : (a) LINKAM TS 1500. (b) LINKAM TMS 600.

La Figure C.2 (b) montre un schéma descriptif de ce four. On positionne un échantillon (1) sur un disque de MgO monocristallin (2) placé au dessus d'un dispositif chauffant en argent (3). On couvre l'ensemble par un couvercle en métal ayant une fenêtre (4) qui permet l'accès optique de l'objectif. L'ensemble est refroidit par un système de circulation d'eau.

La Figure C.2 représente deux images des deux fours Linkam : (a) Linkam TS 1500 et (b) Linkam TMS 600.

Diffusion Raman

D.1 Description classique

Nous savons que dans une molécule, les N atomes la constituant peuvent vibrer autour de leur position d'équilibre. Ces mouvements ne sont pas aléatoires, il existe des modes normaux de vibrations, notés q_j , et sont au nombre de $3N-6$ (ou $3N-5$ pour une molécule linéaire). N est le nombre d'atomes dans la maille élémentaire dans le cas d'un cristal.

Si on suppose le mouvement harmonique, l'expression de la vibration du j^{ime} mode de vibration sera :

$$q_j = q_j^0 \cos(2\pi\nu_j t) \quad (D.1)$$

où ν_j est la j^{ime} fréquence de vibration de la molécule.

En négligeant le terme de propagation, on peut décrire le comportement du champ électrique $\vec{E}$ du rayonnement électromagnétique monochromatique incident comme suit :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (D.2)$$

où ν_0 est la fréquence du laser.

Si la fréquence de cette onde est loin d'une fréquence d'absorption électronique, le phénomène de diffusion lié à la polarisation moléculaire est prépondérant. Le champ électrique $\vec{E}$ de la lumière incidente induit un moment dipolaire $\vec{P}$ dans la molécule proportionnel à la polarisabilité de cette dernière :

$$\vec{P} = [\alpha] \cdot \vec{E} \quad (D.3)$$

La polarisabilité du nuage électronique va être modulée par la vibration moléculaire. On peut exprimer cette variation en développant α en série de Taylor tel que

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_j} \right)_0 q_j + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial q_j^2} \right)_0 q_j^2 + \dots \quad (D.4)$$

Les termes d'ordre supérieur à un étant faibles, on peut simplifier et remplacer q_j par sa valeur :

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 q_0 \cos(2\pi\nu_j t) \quad (\text{D.5})$$

avec

$$\alpha_1 = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_j} \right)_0 \quad (\text{D.6})$$

Le moment dipolaire s'exprime donc comme suit :

$$\vec{P} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \alpha_1 \vec{E}_0 \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_j)t] + \alpha_1 \vec{E}_0 \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_j)t] \quad (\text{D.7})$$

Il existe donc trois dipôles induits, qui ont chacun une dépendance temporelle distincte, ainsi trois différentes ondes seront émises : Une à ν_0 c'est la raie Rayleigh, proportionnelle à α_0 , donc à la polarisabilité intrinsèque.

Une à $(\nu_0 - \nu_j)$, c'est la raie Raman Stokes.

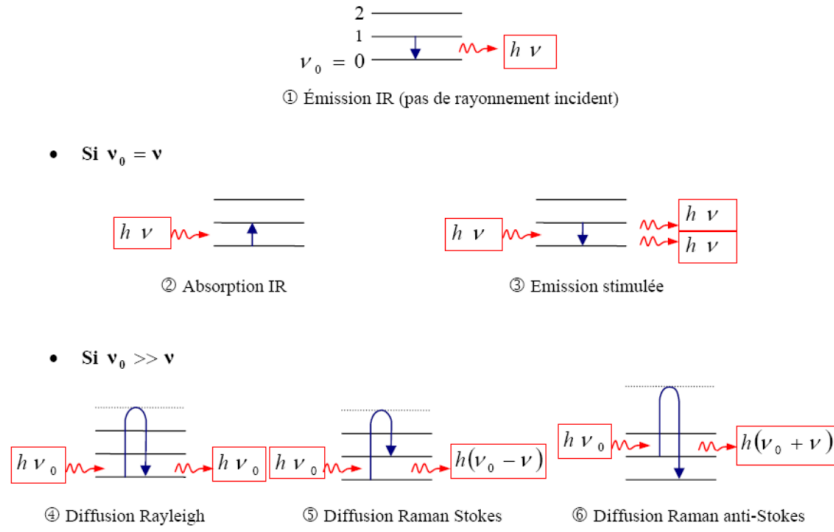
Une à $(\nu_0 + \nu_j)$, c'est la raie Raman antiStokes.

Au final, le signal émis par la molécule sera composé des trois fréquences, sous forme d'une modulation d'amplitude du signal, phénomène bien connu en transmission radio.

Rappelons que les fréquences ν_j sont identiques à celles que nous observerions en absorption infrarouge (si elles sont autorisées par symétrie). De plus, l'intensité de la lumière diffusée (élastique ou non) est proportionnelle au champ électrique incident (à très forte intensité de champ des phénomènes non-linéaires peuvent se produire). Cette intensité est proportionnelle à $1/\lambda^4$ (λ : longueur d'onde). En revanche, le modèle classique ne permet pas d'expliquer les différences d'intensité entre les intensités Stokes et antiStokes.

D.1.1 Description quantique

Le phénomène de diffusion Raman peut être décrit comme une transition entre des niveaux d'énergie de vibration et des niveaux virtuels d'énergie. L'atome ou la molécule, dans son état fondamental ou à partir de ses premiers niveaux vibroniques, absorbe un photon qui ne lui permet pas d'atteindre un véritable état excité (qui aurait une certaine durée de vie). Il n'y a pas de relaxation de l'état excité car il n'y a pas d'état excité. On appelle ce niveau d'énergie un état virtuel. Il n'y a pas de

FIGURE D.1 – *Interactions photons-matière.*

déphasage entre le moment dipolaire induit et le champ local inducteur (à l'échelle des mesures). C'est au cours du processus de retour vers le niveau fondamental qu'il y a émission de lumière (photon porteur d'information et absorption ou émission d'un phonon Ω).

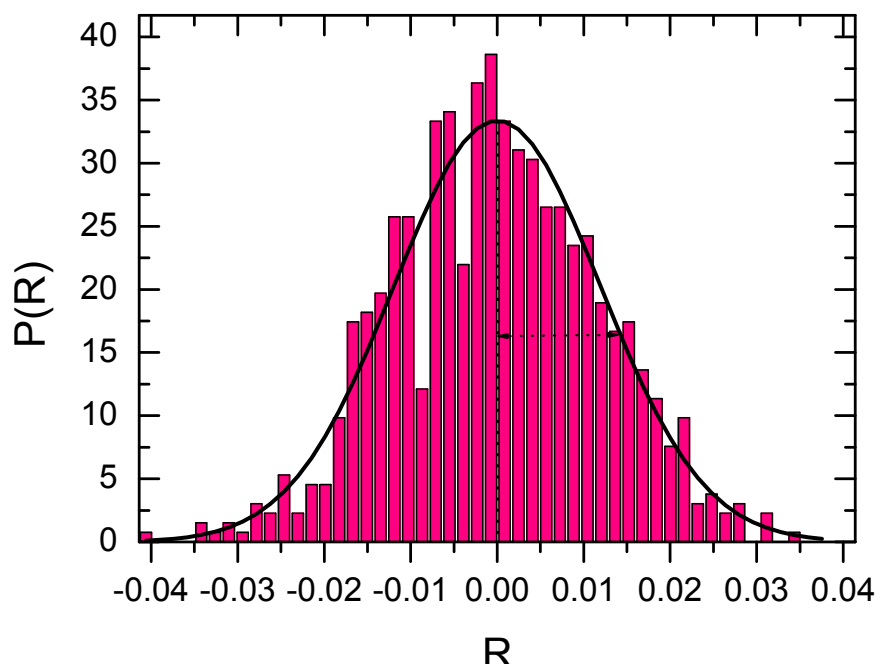
La Figure D.1 présente les différentes interactions possibles entre les photons et la matière. Une transition vers un niveau de plus haute énergie (Stokes) a une probabilité plus élevée de se réaliser qu'une transition vers un niveau de plus basse énergie (antiStokes). L'intensité des raies Stokes sera donc plus grande que celle des raies antiStokes.

Calculs des incertitudes

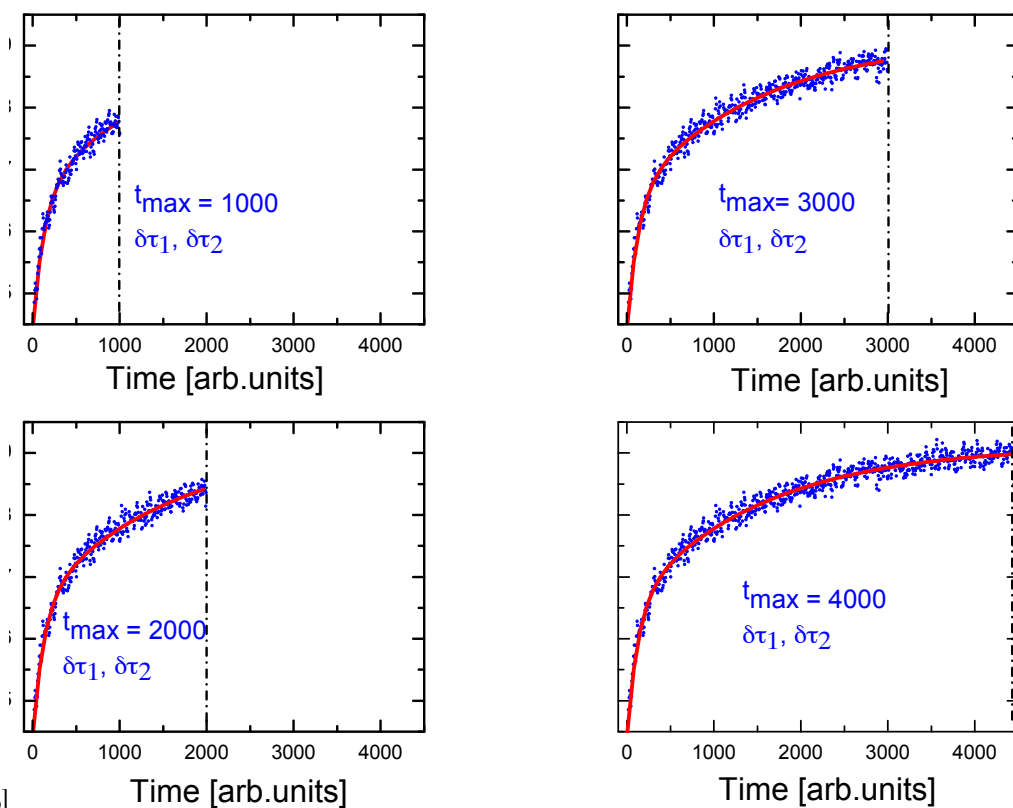
Les incertitudes $\Delta\tau_1$ et $\Delta\tau_2$ ont été estimées comme suit :

- Tout d’abord, nous avons généré des données de relaxation artificielles avec des temps de relaxation fixe τ_1 et τ_2 , où $\tau_2 = 10 \tau_1$ conformément à nos résultats.
- À cette courbe exponentielle, nous avons ensuite ajouté un bruit Gaussien, estimé à partir de l’écart type des résidus des ajustements expérimentaux (par eq. (4.2)). Un exemple d’histogramme des résidus est tracé dans la Figure E.1 (a).
- Les profils de relaxation artificielle ayant des durées différentes (t_{max}) ont été ajustés par un modèle bi-exponentielle (voir Figure E.1 (b)). Les ajustements ont été effectués avec un algorithme Marquardt–Levenberg des moindres carrés. En conséquence, les incertitudes statistiques dans les paramètres d’ajustement ont été obtenues à partir des éléments diagonaux de l’inverse de la matrice hessienne χ^2 .
- Les incertitudes statistiques sur les constantes temporelles ($\delta\tau_1$ et $\delta\tau_2$) sont enregistrées pour chaque cas, et un tableau de *calibration* est construit à partir des valeurs numériques de $[t_{max}, \delta\tau_1, \delta\tau_2]$.

La Figure E.1 (c) montre un exemple de tracé du tableau de *calibration* pour le temps de relaxation τ_2 . On constate aussi qu’on ne peut pas atteindre des incertitudes quasi-nulle même à des temps de recuit 10 fois plus grand que le temps de relaxation. Ceci est dû au bruit généré par l’expérience et qui induit une incertitude sur la valeur de ν_B^∞ .

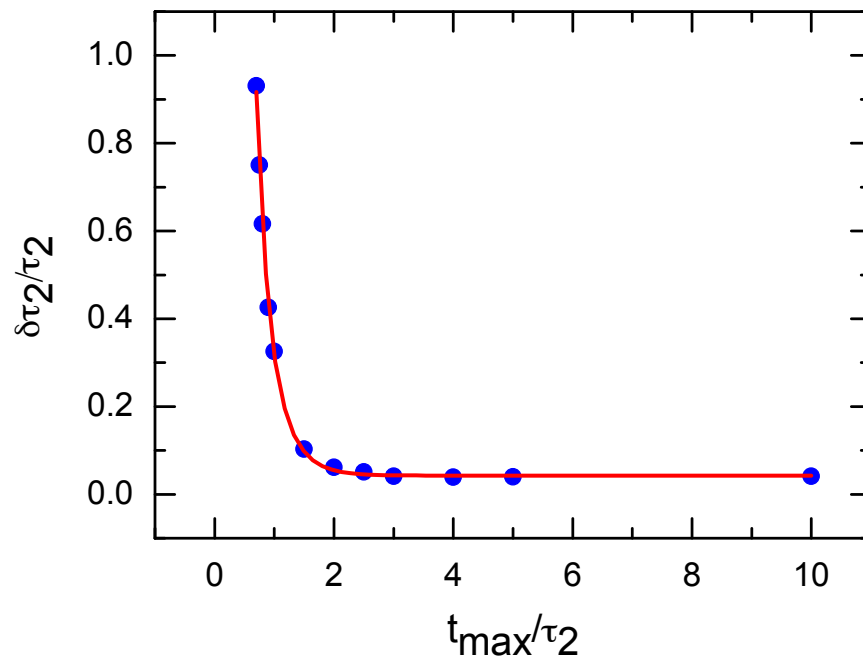


[a]



[b]

FIGURE E.1 – (a) Histogramme des résidus d’ajustement des données des cinétiques par le modèle bi-exponentielle. (b) Ajustement par partie des cinétiques artificiels : Cinétiques générées pour différents temps de recuit t_{max} à partir d’un modèle bi-exponentielle avec deux temps de relaxation séparés par un facteur de 10 et un bruit.



[c]

FIGURE E.1 – (continue) (c) Tracé du tableau de calibration pour τ_2 obtenu à partir des résultats d'ajustement des courbes artificielles pour différents temps de recuit $t_{\max}$.

Bibliographie

- [Aboud 2005] T.K Aboud, L. Stoch et M. Sroda. *Quartz crystallization in soda-lime-silica glass*. Optica Applicata, vol. 35, no. 4, pages 829–836, 2005. (Cité en page [139](#).)
- [Agarwal 1995] Anand Agarwal, Kenneth M. Davis et Minoru Tomozawa. *A simple IR spectroscopic method for determining fictive temperature of silica glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 185, no. 1–2, pages 191 – 198, 1995. (Cité en page [27](#).)
- [Agarwal 1997] Anand Agarwal et Minoru Tomozawa. *Surface and bulk structural relaxation kinetics of silica glass*. Journal of non-crystalline solids, vol. 209, no. 3, pages 264–272, 1997. (Cité en page [27](#).)
- [Angeli 2012] Frédéric Angeli, Olivier Villain, Sophie Schuller, Thibault Charpentier, Dominique de Ligny, Lena Bressel et Lothar Wondraczek. *Effect of temperature and thermal history on borosilicate glass structure*. Physical Review B, vol. 85, no. 5, page 054110, 2012. (Cité en page [27](#).)
- [Angell 1981] C. A Angell, P. A Cheeseman et S. Tamaddon. Journal de Physique Colloques, vol. 43, pages C9–381, 1981. (Cité en page [23](#).)
- [Angell 1995] C. A. Angell. *Formation of glasses from liquids and biopolymers*. Science, vol. 267, no. 5206, pages 1924–1935, 1995. (Cité en page [64](#).)
- [Angell 2000] C. A. Angell, K. L. Ngai, G. B. McKenna, P. F. McMillan et S. W. Martin. *Relaxation in glassforming liquids and amorphous solids*. Journal of Applied Physics, vol. 88, no. 6, pages 3113–3157, 2000. (Cité en page [64](#).)
- [Arai 1999] M Arai, Y Inamura, T Otomo, N Kitamura, SM Bennington et AC Hannon. *Novel existence of collective propagating mode and strongly localized mode in vitreous silica*. Physica B : Condensed Matter, vol. 263, pages 268–272, 1999. (Cité en page [108](#).)
- [Askarpour 1993] Vahid Askarpour, Murli H Manghnani et Pascal Richet. *Elastic properties of diopside, anorthite, and grossular glasses and liquids : a Brillouin scattering study up to 1400 K*. Journal of Geophysical Research : Solid Earth, vol. 98, no. B10, pages 17683–17689, 1993. (Cité en page [9](#).)
- [Baldi 2009] G. Baldi, A. Fontana, G. Monaco, L. Orsingher, S. Rols, F. Rossi et B. Ruta. *Connection between Boson peak and elastic properties in silicate glasses*. Phys. Rev. Lett., vol. 102, no. 19, page 195502, 2009. (Cité en pages [44](#) et [45](#).)

- [Bimson 1987] Mavis Bimson, Ian Freestone et Edgar J Peltenburg. Early vitreous materials. British Museum, 1987. (Cité en page 5.)
- [Binder 2011] Kurt Binder et Walter Kob. Glassy materials and disordered solids : An introduction to their statistical mechanics (revised edition). World Scientific, 2011. (Cité en page 9.)
- [Bohmer 1993] R. Bohmer, K. L. Ngai, C. A. Angell et D. J. Plazek. *Nonexponential relaxations in strong and fragile glass formers*. The Journal of Chemical Physics, vol. 99, no. 5, pages 4201–4209, 1993. (Cité en page 30.)
- [Bonafous 1995] Laurent Bonafous, Catherine Bessada, Dominique Massiot, Jean-Pierre Coutures, Bruno Le Holland et Pierre Colombet. *29 Si MAS NMR study of dicalcium silicate : the structural influence of sulfate and alumina stabilizers*. Journal of the American Ceramic Society, vol. 78, no. 10, pages 2603–2608, 1995. (Cité en page 17.)
- [Boon 1980] Jean Pierre Boon et Sideney Yip. Molecular hidrodynamics. DoverPublications. com, 1980. (Cité en pages 38, 41, 46 et 47.)
- [Brandriss 1988] Mark E Brandriss et Jonathan F Stebbins. *Effects of temperature on the structures of silicate liquids : 29Si NMR results*. Geochimica et Cosmochimica Acta, vol. 52, no. 11, pages 2659–2669, 1988. (Cité en pages 21 et 22.)
- [Brawer 1975] Steven A Brawer et William B White. *Raman spectroscopic investigation of the structure of silicate glasses. I. The binary alkali silicates*. The Journal of Chemical Physics, vol. 63, no. 6, pages 2421–2432, 1975. (Cité en pages 20 et 21.)
- [Brillouin 1914] Léon Brillouin. *Light diffusion by a homogeneous transparent body*. Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l’Academie des Sciences, vol. 158, pages 1331–1334, 1914. (Cité en pages 34 et 155.)
- [Brillouin 1922] Léon Brillouin. *Diffusion de la lumière et des rayons X par un corps transparent homogène. Influence de l’agitation thermique*. Ann. Phys. Paris, vol. 17, pages 88–122, 1922. (Cité en page 34.)
- [Brun 2003] J.F. Brun. *Mesure et analyse de l’émittance spectrales d’oxydes diélectriques à haute température. Une approche des phénomènes pr fusionnels*. PhD thesis, Université d’Orléans, 2003. (Cité en page 116.)
- [Buchenau 1984] U Buchenau, N Nucker et AJ Dianoux. *Neutron scattering study of the low-frequency vibrations in vitreous silica*. Physical Review Letters, vol. 53, no. 24, page 2316, 1984. (Cité en page 106.)

- [Bykov 2000] VN Bykov, AA Osipov et VN Anfilogov. *Structural study of rubidium and caesium silicate glasses by Raman spectroscopy*. Physics and Chemistry of Glasses-European Journal of Glass Science and Technology Part B, vol. 41, no. 1, pages 10–11, 2000. (Cité en page 20.)
- [Canizarès 2012] A Canizarès, G Guimbretière, YA Tobon, N Raimboux, R Omnée, M Perdicakis, B Muzeau, E Leoni, MS Alam, E Mendes et al. *In situ Raman monitoring of materials under irradiation : study of uranium dioxide alteration by water radiolysis*. Journal of Raman Spectroscopy, vol. 43, no. 10, pages 1492–1497, 2012. (Cité en page 95.)
- [Caponi 2007] S Caponi, A Fontana, F Rossi, G Baldi et E Fabiani. *Effect of temperature on the vibrational density of states in vitreous SiO₂ : A Raman study*. Physical Review B, vol. 76, no. 9, page 092201, 2007. (Cité en page 44.)
- [Chailbault 2004] F. Chailbault. *Mise en évidence de transitions de rigidité dans les silicates d'alcalins*. PhD thesis, Université d'Orléans, 2004. (Cité en page 78.)
- [Champagnon 2000] B Champagnon, C Chemarin, E Duval et R Le Parc. *Glass structure and light scattering*. Journal of non-crystalline solids, vol. 274, no. 1, pages 81–86, 2000. (Cité en page 18.)
- [Chemarin 1998] C Chemarin. *Nanostructure des verres de silicates : étude par spectrométrie Raman*. PhD thesis, Université Claude Bernard - Lyon I, 1998. (Cité en page 108.)
- [Chengde 1990] Huang Chengde et A. N. Cormack. *The structure of sodium silicate glass*. The Journal of Chemical Physics, vol. 93, no. 11, pages 8180–8186, 1990. (Cité en page 20.)
- [Chligui 2010] M. Chligui. *Etude des propriétés optiques et mécaniques des verres binaires silicatés d'alcalins lourds*. PhD thesis, Université d'Orléans, 2010. (Cité en pages 21, 78 et 82.)
- [Cicerone 1995] M.T. Cicerone et MD Ediger. *Relaxation of spatially heterogeneous dynamic domains in supercooled ortho-terphenyl*. The Journal of chemical physics, vol. 103, no. 13, pages 5684–5692, 1995. (Cité en pages 10 et 12.)
- [Cicerone 1996] M.T. Cicerone et MD Ediger. *Enhanced translation of probe molecules in supercooled o-terphenyl : Signature of spatially heterogeneous dynamics ?* The Journal of chemical physics, vol. 104, no. 18, pages 7210–7218, 1996. (Cité en page 12.)
- [Clark 2004] Ted M. Clark, Philip J. Grandinetti, Pierre Florian et Jonathan F. Stebbins. *Correlated structural distributions in silica glass*. Physical Review B, vol. 70, no. 6, page 064202, 2004. (Cité en page 18.)

- [Davis 1995] K.M. Davis et M. Tomozawa. *Water diffusion into silica glass : Structural changes in silica glass and their effect on water solubility and diffusivity*. Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 185, no. 3, pages 203 – 220, 1995. (Cité en page 27.)
- [Davis 1996] K.M. Davis et M. Tomozawa. *An infrared spectroscopic study of water-related species in silica glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 201, no. 3, pages 177 – 198, 1996. (Cité en page 27.)
- [De Sousa Meneses 2006a] D De Sousa Meneses, M Malki et P Echegut. *Optical and structural properties of calcium silicate glasses*. Journal of non-crystalline solids, vol. 352, no. 50, pages 5301–5308, 2006. (Cité en pages 18 et 120.)
- [De Sousa Meneses 2006b] D De Sousa Meneses, M Malki et P Echegut. *Structure and lattice dynamics of binary lead silicate glasses investigated by infrared spectroscopy*. Journal of non-crystalline solids, vol. 352, no. 8, pages 769–776, 2006. (Cité en pages 18 et 120.)
- [De Sousa Meneses 2013] D. De Sousa Meneses, M. Eckes, L. Del Campo, N. S. Cristiane, Y. Vaills et P. Echegut. *Investigation of medium range order in silicate glasses by infrared spectroscopy*. Vibrational Spectroscopy, vol. 65, pages 50 – 57, 2013. (Cité en pages 18, 21, 120, 122, 132 et 135.)
- [Debenedetti 2001] Pablo G Debenedetti et Frank H Stillinger. *Supercooled liquids and the glass transition*. Nature, vol. 410, no. 6825, pages 259–267, 2001. (Cité en pages 6, 7 et 9.)
- [Deschenes 2002] L.A. Deschenes et D.A.V. Bout. *Heterogeneous dynamics and domains in supercooled o-terphenyl : A single molecule study*. The Journal of Physical Chemistry B, vol. 106, no. 44, pages 11438–11445, 2002. (Cité en pages 10 et 14.)
- [Donati 1999] C. Donati, S.C. Glotzer, P.H. Poole, W. Kob et S.J. Plimpton. *Spatial correlations of mobility and immobility in a glass-forming Lennard-Jones liquid*. Phys. Rev. E, vol. 60, no. 3, page 3107, 1999. (Cité en page 14.)
- [Donth 2001] E. Donth. *The glass transition : relaxation dynamics in liquids and disordered materials*, volume 48. Springer, 2001. (Cité en pages 9, 10 et 13.)
- [Dussauze 2010] M. Dussauze, V. Rodriguez, A. Lipovskii, M. Petrov, C. Smith, K. Richardson, T. Cardinal, E. Fargin et E. I. Kamitsos. *How does thermal poling affect the structure of soda-Lime glass ?* The Journal of Physical Chemistry C, vol. 114, no. 29, pages 12754–12759, 2010. (Cité en page 120.)

- [Dutreilh-Colas 2011] Maggy Dutreilh-Colas, Aurélien Canizares, Annie Blin, Sandra Ory et Patrick Simon. *In-situ Raman diagnostic of structural relaxation times of silica glasses*. Journal of the American Ceramic Society, vol. 94, no. 7, pages 2087–2091, 2011. (Cité en pages [10](#), [27](#) et [95](#).)
- [Duval 1986] E Duval, A Boukenter et B Champagnon. *Vibration Eigenmodes and Size of Microcrystallites in Glass : by Very-Low-Frequency Raman Scattering*. Physical Review Letters, vol. 56, no. 19, page 2052, 1986. (Cité en page [106](#).)
- [Ediger 1996] M. D. Ediger, C. A. et Sidney R. Nagel. *Supercooled liquids and glasses*. The Journal of Physical Chemistry, vol. 100, no. 31, pages 13200–13212, 1996. (Cité en page [12](#).)
- [Ediger 2000] MD Ediger. *Spatially heterogeneous dynamics in supercooled liquids*. Annual review of physical chemistry, vol. 51, no. 1, pages 99–128, 2000. (Cité en pages [12](#) et [14](#).)
- [Fabry 1899] Charles Fabry et Alfred Perot. *Theorie et applications d’une nouvelle methode de spectroscopie interferentielle*. Ann. Chim. Phys, vol. 16, no. 7, page 115, 1899. (Cité en page [53](#).)
- [Farnan 1992] I. Farnan, P. J. Grandinetti, J. H. Baltisberger, J. F. Stebbins, U. Werner, M. A. Eastman et A. Pines. *Quantification of the disorder in network-modified silicate glasses*. Nature, vol. 358, no. 6381, pages 31–35, 07 1992. (Cité en pages [17](#) et [20](#).)
- [Fioretto 2009] Daniele Fioretto et Filippo Scarponi. *Dynamics of a glassy polymer studied by Brillouin light scattering*. Materials Science and Engineering : A, vol. 521–522, pages 243 – 246, 2009. (Cité en page [36](#).)
- [Fujita 2003] S. Fujita, A. Sakamoto et M. Tomozawa. *Fictive temperature measurement of alumino-silicate glasses using IR spectroscopy*. Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 330, no. 1–3, pages 252 – 258, 2003. (Cité en page [27](#).)
- [Fukumi 1990] Kohei Fukumi, Junji Hayakawa et Toru Komiyama. *Intensity of Raman band in silicate glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 119, pages 297–302, 1990. (Cité en page [82](#).)
- [Gervais 1987] Francois Gervais, A Blin, D Massiot, J P Coutures, M H Chopinet et F Naudin. *Infrared reflectivity spectroscopy of silicate glasses*. Journal of non-crystalline solids, vol. 89, no. 3, pages 384–401, 1987. (Cité en pages [17](#) et [18](#).)
- [Giacomazzi 2009] L. Giacomazzi, P. Umari et A. Pasquarello. *Medium-range structure of vitreous SiO₂ obtained through first-principles investigation of vibra-*

- tional spectra*. Phys. Rev. B, vol. 79, no. 6, page 064202, 2009. (Cité en page 77.)
- [Goldstein 1969] Martin Goldstein. *Viscous Liquids and the Glass Transition : A Potential Energy Barrier Picture*. The Journal of Chemical Physics, vol. 51, no. 9, pages 3728–3739, 1969. (Cité en page 10.)
- [Greaves 1981] G. N. Greaves, A. Fontaine, P. Lagarde, D. Raoux et S. J. Gurman. *Local structure of silicate glasses*. Nature, vol. 293, no. 5834, pages 611–616, 10 1981. (Cité en page 20.)
- [Greaves 1985] G.N. Greaves. *EXAFS and the structure of glass*. Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 71, pages 203 – 217, 1985. (Cité en pages 1, 23, 24, 25, 146 et 151.)
- [Greaves 1990] G. N. Greaves. Glass science and technology, volume 4B. Academic London, 1990. (Cité en page 24.)
- [Greaves 2007] GN Greaves et S Sen. *Inorganic glasses, glass-forming liquids and amorphizing solids*. Advances in Physics, vol. 56, no. 1, pages 1–166, 2007. (Cité en pages 1, 17, 18 et 19.)
- [Gregora 2003] I Gregora, N Magneron, P Simon, Y Luspín, N Raimboux et E Philippot. *Raman study of AlPO₄ (berlinite) at the alpha-beta transition*. Journal of Physics : Condensed Matter, vol. 15, no. 25, page 4487, 2003. (Cité en page 80.)
- [Grimsditch 1975] MH Grimsditch et AK Ramdas. *Brillouin scattering in diamond*. Physical Review B, vol. 11, no. 8, page 3139, 1975. (Cité en page 35.)
- [Guimbretière 2005] G. Guimbretière. *Propagation des vibrations acoustiques dans les matériaux non-cristallins : étude de verres d’oxydes simples*. PhD thesis, Université Montpellier II, 2005. (Cité en page 153.)
- [Guimbretière 2011] G Guimbretière, A Canizares, Patrick Simon, YA Tobon-Correa, MR Ammar, Catherine Corbel et Marie-France Barthe. *In-Situ Raman Observation of the First Step of Uranium Dioxide Weathering Exposed to Water Radiolysis*. Spectroscopy Letters, vol. 44, no. 7–8, pages 570–573, 2011. (Cité en page 95.)
- [Guimbretière 2012a] G Guimbretière, S Aubailly, P Simon et T Dudok De Wit. *Analyse multivariée d’une cartographie raman : étude d’un échantillon de carbure de silicium irradié par des ions Au⁶⁺*. Annl. Chim., vol. 1, page 37, 2012. (Cité en page 95.)

- [Guimbretière 2012b] G. Guimbretière, B. Rufflé et R. Vacher. *Acoustic damping and dispersion in vitreous germanium oxide*. Phys. Rev. B, vol. 86, no. 9, page 094304, 2012. (Cité en pages 39 et 44.)
- [Haller 1974] W. Haller, D. H. Blackburn et J. H Simmons. *Immiscibility dome in $(\text{Na}_2\text{O})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$* . The Journal of American Ceramic Society, vol. 57, no. 3, pages 120–126, 1974. (Cité en pages 25 et 30.)
- [Hehlen 2000] B. Hehlen, E. Courtens, R. Vacher, A. Yamanaka, M. Kataoka et K. Inoue. *Hyper-Raman scattering observation of the boson peak in vitreous silica*. Physical Review Letters, vol. 84, no. 23, page 5355, 2000. (Cité en page 106.)
- [Hehlen 2002] B. Hehlen, E. Courtens, A. Yamanaka et K. Inoue. *Nature of the Boson peak of silica glasses from hyper-Raman scattering*. Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 307–310, no. 0, pages 87 – 91, 2002. (Cité en page 106.)
- [Hepburn 2001] R.W. Hepburn et M. Tomozawa. *Diffusion of water in silica glasses containing different amounts of chlorine*. Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 281, no. 1–3, pages 162–170, 2001. (Cité en page 27.)
- [Hodroj 2013] Abbas Hodroj, Patrick Simon, Pierre Florian, Marie-Hélène Chopinet et Yann Vaills. *Phase Separation and Spatial Morphology in Sodium Silicate Glasses by AFM, Light Scattering and NMR*. Journal of the American Ceramic Society, vol. 9, no. 6, pages 2454–2460, 2013. (Cité en page 71.)
- [Huang 2012] Pinshane Y Huang, Simon Kurasch, Anchal Srivastava, Viera Skakalova, Jani Kotakoski, Arkady V Krashenninnikov, Robert Hovden, Qingyun Mao, Jannik C Meyer et Jurgen Smet. *Direct imaging of a two-dimensional silica glass on graphene*. Nano Letters, vol. 12, pages 1081–1086, 2012. (Cité en pages 23 et 24.)
- [Hulme 1991] Robert Alexander Hulme. *Studies of Glass Structure by Neutron Scattering*. PhD thesis, University of Reading, 1991. (Cité en page 19.)
- [Ispas 2002] Simona Ispas, Magali Benoit, Philippe Jund et Rémi Jullien. *Structural properties of glassy and liquid sodium tetrasilicate : comparison between ab initio and classical molecular dynamics simulations*. Journal of non-crystalline solids, vol. 307, pages 946–955, 2002. (Cité en pages 20 et 21.)
- [Jackle 1986] J. Jackle. *Models of the glass transition*. Reports on Progress in Physics, vol. 49, no. 2, page 171, 1986. (Cité en pages 7 et 9.)
- [Johari 1970] G.P. Johari et M. Goldstein. *Viscous liquids and the glass transition. II. Secondary relaxations in glasses of rigid molecules*. The Journal of Chemical Physics, vol. 53, no. 6, pages 2372–2388, 1970. (Cité en page 10.)

- [Kieffer 1999] J. Kieffer. *Structural transitions and glass Formation*. The Journal of Physical Chemistry B, vol. 103, no. 20, pages 4153–4158, 1999. (Cité en pages 42 et 47.)
- [Kittel 1996] Charles Kittel et Paul McEuen. Introduction to solid state physics, volume 7. Wiley New York, 1996. (Cité en pages 34 et 106.)
- [Krishnan 1953] RS Krishnan. *The scattering of light in fused quartz and its Raman spectrum*. In Indian Academy of Sciences, editeur, Proceedings of the Indian Academy of Sciences, Section A, volume 37, pages 377–384, 1953. (Cité en page 106.)
- [l'Ancien 1850] Plinie l'Ancien. Histoire naturelle de plinie, volume 2. Dubochet, 1850. (Cité en page 5.)
- [Le Parc 2001] R Le Parc, B Champagnon, Ph Guenot et S Dubois. *Thermal annealing and density fluctuations in silica glass*. Journal of non-crystalline solids, vol. 293, pages 366–369, 2001. (Cité en pages 18, 27 et 64.)
- [Le Saout 2002a] Gwenn Le Saout, Patrick Simon, Franck Fayon, Annie Blin et Yann Vaills. *Raman and infrared study of $(\text{PbO})_x(\text{P}_2\text{O}_5)(1-x)$ glasses*. Journal of Raman Spectroscopy, vol. 33, no. 9, pages 740–746, 2002. (Cité en pages 17 et 18.)
- [Le Saout 2002b] Gwenn Le Saout, Yann Vaills et Yves Luspain. *Effects of thermal history on mechanical properties of $(\text{PbO})_x(\text{ZnO})(0.6-x)(\text{P}_2\text{O}_5)_{0.4}$ glasses using Brillouin scattering*. Solid state communications, vol. 123, no. 1–2, pages 49–54, 2002. (Cité en page 42.)
- [Lee 2003] Sung Keun Lee et Jonathan F. Stebbins. *Nature of Cation Mixing and Ordering in Na-Ca Silicate Glasses and Melts*. The Journal of Physical Chemistry B, vol. 107, no. 14, pages 3141–3148, 2003. (Cité en page 21.)
- [Levelut 2005] Claire Levelut, Annelise Faivre, Rozenn Le Parc, Bernard Champagnon, J-L Hazemann et J-P Simon. *In situ measurements of density fluctuations and compressibility in silica glasses as a function of temperature and thermal history*. Physical Review B, vol. 72, no. 22, page 224201, 2005. (Cité en page 27.)
- [Li 1995] Hong Li, Anand Agarwal et Minoru Tomozawa. *Effect of Fictive Temperature on Dynamic Fatigue Behavior of Silica and Soda-Lime Glasses*. Journal of the American Ceramic Society, vol. 78, no. 5, pages 1393–1396, 1995. (Cité en page 27.)

- [Maekawa 1991] H. Maekawa, T. Maekawa, K. Kawamura et T Yokokawa. *The structural groups of alkali silicate glasses determined from 29 Si MAS-NMR*. Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 127, no. 1, pages 53–64, 1991. (Cité en pages 21, 22 et 24.)
- [Maekawa 1996] Hideki Maekawa, Pierre Florian, Dominique Massiot, Hajime Kiyono et Masato Nakamura. *Effect of alkali metal oxide on 17O NMR parameters and Si-O-Si angles of alkali metal disilicate glasses*. The Journal of Physical Chemistry, vol. 100, no. 13, pages 5525–5532, 1996. (Cité en page 18.)
- [Malfait 2007] Wim J Malfait. *Short- and medium-range order in silicate glasses and melts : insights from Raman and NMR spectroscopy and effects on bulk melt properties*. PhD thesis, ETH Zurich, 2007. (Cité en pages 21, 22, 89 et 137.)
- [Malfait 2008a] Wim J. Malfait et Werner E. Halter. *Structural relaxation in silicate glasses and melts : High-temperature Raman spectroscopy*. Phys. Rev. B, vol. 77, page 014201, Jan 2008. (Cité en pages 10, 27, 64 et 104.)
- [Malfait 2008b] Wim J Malfait, Valentina P Zakaznova-Herzog et Werner E Halter. *Amorphous materials : Properties, structure, and durability Quantitative Raman spectroscopy : Speciation of Na-silicate glasses and melts*. American Mineralogist, vol. 93, no. 10, pages 1505–1518, 2008. (Cité en pages 18, 20, 77 et 137.)
- [Malfait 2009] Wim J Malfait. *Quantitative Raman spectroscopy : speciation of cesium silicate glasses*. Journal of Raman Spectroscopy, vol. 40, no. 12, pages 1895–1901, 2009. (Cité en pages 18, 20, 21, 89 et 137.)
- [Mandelstam 1926] L Mandelstam. *Light scattering by inhomogeneous media*. Zh. Russ. Fiz-Khim. Ova, vol. 58, page 381, 1926. (Cité en page 34.)
- [Martinez 2003] V Martinez, R Le Parc, C Martinet et B Champagnon. *Structural studies of germanium doped silica glasses : the role of the fictive temperature*. Optical Materials, vol. 24, no. 1, pages 59–62, 2003. (Cité en page 27.)
- [Martinez 2004] V Martinez. *Influence des effets thermiques et mécaniques sur la relaxation structurale des préformes et des fibres optiques à base de silice Etude par diffusion de la lumière et par diffusion des rayons X*. PhD thesis, Université Claude Bernard - Lyon I, 2004. (Cité en page 28.)
- [Masnik 1993] John E. Masnik, John Kieffer et Jay D. Bass. *Structural relaxations in alkali silicate systems by Brillouin Light Scattering*. Journal of the American

- Ceramic Society, vol. 76, no. 12, pages 3073–3080, 1993. (Cité en pages [42](#), [44](#), [46](#), [48](#) et [49](#).)
- [Massiot 2013] Dominique Massiot, Robert J. Messinger, Sylvian Cadars, Michaël Deschamps, Valerie Montouillout, Nadia Pellerin, Emmanuel Veron, Mathieu Allix, Pierre Florian et Franck Fayon. *Topological, Geometric, and Chemical Order in Materials : Insights from Solid-State NMR*. Accounts of Chemical Research (in press), 2013. (Cité en pages [17](#) et [18](#).)
- [Matson 1983] Dean W Matson, Shiv K Sharma et John A Philpotts. *The structure of high-silica alkali-silicate glasses. A Raman spectroscopic investigation*. Journal of non-crystalline solids, vol. 58, no. 2, pages 323–352, 1983. (Cité en pages [20](#) et [82](#).)
- [McMillan 1984] P.F. McMillan. *Structural studies of silicate glasses and melts : applications and limitations of Raman spectroscopy*. American Mineralogist, vol. 69, no. 7-8, pages 622–644, 1984. (Cité en pages [86](#), [136](#) et [137](#).)
- [McMillan 1992] Paul. F. McMillan, George. H. Wolf et Brent. T. Poe. *Vibrational spectroscopy of silicate liquids and glasses*. Chemical Geology, vol. 96, no. 3, pages 351–366, 1992. (Cité en pages [21](#), [77](#), [78](#), [80](#), [82](#) et [86](#).)
- [Meyer 2004] A. Meyer, J. Horbach, W. Kob, F. Kargl et H. Schober. *Channel formation and intermediate range order in sodium silicate melts and glasses*. Phys. Rev. Lett., vol. 93, no. 2, page 27801, 2004. (Cité en pages [23](#), [25](#) et [26](#).)
- [Micoulaut 2005] M Micoulaut, M Malki, Patrick Simon et A Canizares. *On the rigid to floppy transitions in calcium silicate glasses from Raman scattering and cluster constraint analysis*. Philosophical Magazine, vol. 85, no. 28, pages 3357–3378, 2005. (Cité en page [17](#).)
- [Miller 1997a] Rebecca S. Miller et Richard A. MacPhail. *Physical aging in supercooled Glycerol : Evidence for heterogeneous dynamics ?* The Journal of Physical Chemistry B, vol. 101, no. 43, pages 8635–8641, 1997. (Cité en page [10](#).)
- [Miller 1997b] Rebecca S. Miller et Richard A. MacPhail. *Ultralow nonequilibrium dynamics in supercooled glycerol by stimulated Brillouin gain spectroscopy*. The Journal of Chemical Physics, vol. 106, no. 8, pages 3393–3401, 1997. (Cité en pages [10](#) et [12](#).)
- [Moller 1988] KD Moller. Optics. Mill Valley, 1988. (Cité en page [116](#).)

- [Montrose 1968] CJ Montrose, VA Solovyev et TA Litovitz. *Brillouin scattering and relaxation in liquids*. The Journal of the Acoustical Society of America, vol. 43, page 117, 1968. (Cité en page 46.)
- [Mountain 1966a] Raymond D Mountain. *Spectral distribution of scattered light in a simple fluid*. Reviews of Modern Physics, vol. 38, no. 1, page 205, 1966. (Cité en page 46.)
- [Mountain 1966b] Raymond D Mountain. *Thermal relaxation and Brillouin scattering in liquids*. J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A, vol. 70, pages 207–220, 1966. (Cité en pages 46 et 47.)
- [Mozzi 1969] RL Mozzi et BE Warren. *The structure of vitreous silica*. Journal of Applied Crystallography, vol. 2, no. 4, pages 164–172, 1969. (Cité en page 19.)
- [Mysen 1982] B.O. Mysen, D. Virgo et F. A. Seifert. *The structure of silicate melts : implications for chemical and physical properties of natural magma*. Reviews of Geophysics, vol. 20, no. 3, pages 353–383, 1982. (Cité en pages 77, 80, 82 et 86.)
- [Mysen 1992a] B.O. Mysen et J.D. Frantz. *Raman spectroscopy of silicate melts at magmatic temperatures : Na₂O-SiO₂, K₂O-SiO₂ and Li₂O-SiO₂ binary compositions in the temperature range 25-1475 C*. Chemical Geology, vol. 96, no. 3-4, pages 321–332, 1992. (Cité en pages 18 et 21.)
- [Mysen 1992b] BO Mysen et JD Frantz. *Raman spectroscopy of silicate melts at magmatic temperatures : Na₂O-SiO₂, K₂O-SiO₂ and Li₂O-SiO₂ binary compositions in the temperature range 25-1475 C*. Chemical Geology, vol. 96, no. 3-4, pages 321–332, 1992. (Cité en pages 18, 77, 78, 80 et 86.)
- [Mysen 1994] B. O. Mysen et J. D. Frantz. *Silicate melts at magmatic temperatures : in-situ structure determination to 1651 C and effect of temperature and bulk composition on the mixing behavior of structural units*. Contributions to Mineralogy and Petrology, vol. 117, no. 1, pages 1–14, 1994. (Cité en pages 77, 89 et 136.)
- [Mysen 2005] B. O. Mysen et Pascal. Richet. *Binary metal oxide-silica systems : II. Structure*. In Bjorn Mysen et Pascal Richet, éditeurs, Silicate Glasses and Melts Properties and Structure, volume 10, chapitre 7, pages 199 – 230. Elsevier, 2005. (Cité en pages 77 et 78.)
- [Mysen 2010] Bjorn Mysen et Pascal Richet. *Silicate glasses and melts : properties and structure*, volume 5. Elsevier Science, 2010. (Cité en pages 5 et 8.)

- [Narayanaswamy 1971] OoS Narayanaswamy. *A model of structural relaxation in glass*. Journal of The American Ceramic Society, vol. 54, no. 10, pages 491–498, 1971. (Cité en page 12.)
- [Neuville 2013] Daniel R Neuville, Laurent Cormier, Daniel Caurant et Daniel Montagne. *Chapitre 11*. In Du verre au cristal : Nucléation, croissance et démixtion, de la recherche aux applications. SOFEDIS, 2013. (Cité en page 74.)
- [Ngai 2004] K. L. Ngai et S. Capaccioli. *Relation between the activation energy of the Johari-Goldstein β relaxation and T_g of glass formers*. Phys. Rev. E, vol. 69, no. 3, page 031501, 2004. (Cité en page 10.)
- [Olivier 2001] L. Olivier, X. Yuan, A.N. Cormack et C. Jäger. *Combined ^{29}Si double quantum NMR and MD simulation studies of network connectivities of binary $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 293–295, pages 53 – 66, 2001. (Cité en pages 21, 22 et 136.)
- [Paluch 2013] M. Paluch, Z. Wojnarowska et S Hensel-Bielowka. *Heterogeneous dynamics of prototypical ionic glass CKN monitored by physical aging*. Phys. Rev. Lett., vol. 110, no. 1, page 015702, 2013. (Cité en pages 10 et 14.)
- [Papatheodorou 2009] GN Papatheodorou et AG Kalampounias. *In situ measurements of the D1 and D2 Raman band intensities of vitreous and molten silica in the 77–2150 K temperature range*. Journal of Physics : Condensed Matter, vol. 21, no. 20, page 205101, 2009. (Cité en page 19.)
- [Parc 2002] Rozenn Le Parc. *Diffusion de rayonnements et Relaxation structurale dans les préformes de fibres optiques et les verres de silice*. PhD thesis, Université Claude Bernard - Lyon I, 2002. (Cité en page 27.)
- [Price 1996] David Long Price. *Intermediate-range order in glasses*. Current Opinion in Solid State and Materials Science, vol. 1, no. 4, pages 572–577, 1996. (Cité en pages 17 et 18.)
- [Quinet 2006] Olivier Quinet, Benoit Champagne et Vincent Rodriguez. *Experimental and theoretical investigation of the Raman and hyper-Raman spectra of acetonitrile and its derivatives*. The Journal of chemical physics, vol. 124, page 244312, 2006. (Cité en page 75.)
- [Ranko 2011] R. Ranko. *Heat capacity in the glass transition range modeled on the basis of heterogeneous dynamics*. The Journal of Chemical Physics, vol. 134, page 144501, 2011. (Cité en pages 12 et 65.)
- [Reibstein 2011] S. Reibstein, L. Wondraczek, D. de Ligny, Sebastian Krolikowski, S. Sirotkin, J.-P. Simon, V. Martinez et B. Champagnon. *Structural heterogeneity and pressure-relaxation in compressed borosilicate glasses by in situ*

- small angle X-ray scattering*. The Journal of Chemical Physics, vol. 134, no. 20, page 204502, 2011. (Cité en pages 12, 18, 27 et 64.)
- [Revesz 1983] AG Revesz et George E Walrafen. *Structural interpretations for some Raman lines from vitreous silica*. Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 54, no. 3, pages 323–333, 1983. (Cité en page 82.)
- [Richert 1994] R. Richert et A. Blumen. Disorder effects on relaxational processes : glasses, polymers, proteins. Springer New York, 1994. (Cité en pages 13 et 14.)
- [Richert 2002] Ranko Richert. *Heterogeneous dynamics in liquids : fluctuations in space and time*. Journal of Physics : Condensed Matter, vol. 14, no. 23, page R703, 2002. (Cité en page 29.)
- [Ritland 1956] H-N Ritland. *Limitations of the fictive temperature concept*. Journal of the American Ceramic Society, vol. 39, no. 12, pages 403–406, 1956. (Cité en page 12.)
- [Ryu 2006] S-R Ryu et M Tomozawa. *Structural relaxation time of bulk and fiber silica glass as a function of fictive temperature and holding temperature*. Journal of the American Ceramic Society, vol. 89, no. 1, pages 81–88, 2006. (Cité en pages 27 et 68.)
- [Sandercock 1982] J. Sandercock. *Trends in brillouin scattering : Studies of opaque materials, supported films, and central modes*. In M. Cardona et G. Guntherodt, éditeurs, Light Scattering in Solids III, volume 51 of *Topics in Applied Physics*, pages 173–206. Springer Berlin/Heidelberg, 1982. (Cité en page 35.)
- [Sandercock 2004] J. Sandercock. Ghost multichannel analyser. Scientific Instruments, 2004. (Cité en page 38.)
- [Shimodaira 2006] N. Shimodaira, K. Saito, E. H. Sekiya et A. J. Ikushima. *Microscopic structural changes of SiO₂ glasses as a function of temperature investigated by insitu Raman spectroscopy*. Phys. Rev. B, vol. 73, no. 21, page 214206, 2006. (Cité en page 19.)
- [Smith 1995] W. Smith, G. N. Greaves et M. J. Gillan. *Computer simulation of sodium disilicate glass*. The Journal of Chemical Physics, vol. 103, no. 8, pages 3091–3097, 1995. (Cité en page 24.)
- [Sokolov 1997] A. P. Sokolov, V. N. Novikov et B. Strube. *Quasi-elastic scattering in glasses and its relation to sound absorption*. EPL (Europhysics Letters), vol. 38, no. 1, page 49, 1997. (Cité en page 105.)

- [Stebbins 1995] J.F. Stebbins, P.F. McMillan et D. B. Dingwell. Structure, dynamics and properties of silicate melts, volume 32. Reviews in Mineralogy, 1995. (Cité en pages 17 et 18.)
- [Susman 1991] Sherman Susman, Kenneth J Volin, Daniel G Montague et David L Price. *Temperature dependence of the first sharp diffraction peak in vitreous silica*. Physical Review B, vol. 43, no. 13, page 11076, 1991. (Cité en pages 17 et 18.)
- [Tait 2004] Hugh Tait. 5 thousand years of glass. University of Pennsylvania Press, 2004. (Cité en page 5.)
- [Takahashi 2012] Yoshihiro Takahashi, Kensaku Nakamura, Minoru Osada et Takumi Fujiwara. *Structural relaxation and quasi-elastic light scattering in glass : Approach by ferroelectric and ion-conducting phases*. Scientific reports, vol. 2, 2012. (Cité en pages 110 et 139.)
- [Tangeman 2001] Jean A Tangeman et Rebecca A Lange. *Determination of the limiting fictive temperature of silicate glasses from calorimetric and dilatometric methods : Application to low-temperature liquid volume measurements*. American Mineralogist, vol. 86, no. 11–12, pages 1331–1344, 2001. (Cité en page 12.)
- [Tilocca 2006] Antonio Tilocca et Nora H. de Leeuw. *Structural and electronic properties of modified sodium and soda-lime silicate glasses by Car-Parrinello molecular dynamics*. J. Mater. Chem., vol. 16, pages 1950–1955, 2006. (Cité en page 135.)
- [Tomozawa 1994] M Tomozawa, H Li et KM Davis. *Water diffusion, oxygen vacancy annihilation and structural relaxation in silica glasses*. Journal of non-crystalline solids, vol. 179, pages 162–169, 1994. (Cité en page 27.)
- [Tomozawa 2005] M. Tomozawa, J.-W. Hong et S.-R. Ryu. *Infrared (IR) investigation of the structural changes of silica glasses with fictive temperature*. Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 351, no. 12–13, pages 1054 – 1060, 2005. (Cité en pages 27 et 64.)
- [Tomozawa 2008] M. Tomozawa, A. Koike et S.R. Ryu. *Exponential structural relaxation of a high purity silica glass*. Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 354, no. 40, pages 4685–4690, 2008. (Cité en pages 12 et 27.)
- [Tool 1946] Arthur Q Tool. *Relation between inelastic deformability and thermal expansion of glass in its annealing range*. Journal of the American Ceramic society, vol. 29, no. 9, pages 240–253, 1946. (Cité en pages 12 et 64.)

- [Umari 2003] P Umari, Xavier Gonze et Alfredo Pasquarello. *Concentration of small ring structures in vitreous silica from a first-principles analysis of the Raman spectrum*. Physical review letters, vol. 90, no. 2, page 027401, 2003. (Cité en page 77.)
- [Vacher 1972] R Vacher et L Boyer. *Brillouin scattering : a tool for the measurement of elastic and photoelastic constants*. Physical Review B, vol. 6, no. 2, page 639, 1972. (Cité en page 39.)
- [Vacher 2005] R. Vacher, E. Courtens et M. Foret. *Anharmonic versus relaxational sound damping in glasses. II. Vitreous silica*. Phys. Rev. B, vol. 72, no. 21, page 214205, Dec 2005. (Cité en pages 35 et 44.)
- [Vaills 2001] Y Vaills, Y Luspín et G Hauret. *Annealing effects in SiO₂-Na₂O glasses investigated by Brillouin scattering*. Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 286, no. 3, pages 224–234, 2001. (Cité en page 48.)
- [Vassiliy 2004] L. Vassiliy et G. W. Peter. *Theory of aging in structural glasses*. The Journal of Chemical Physics, vol. 121, no. 7, pages 2852–2865, 2004. (Cité en page 65.)
- [Vidal Russell 2000] E. Vidal Russell et N. E. Israeloff. *Direct observation of molecular cooperativity near the glass transition*. Nature, vol. 408, no. 6813, pages 695–698, 12 2000. (Cité en page 14.)
- [Vollmayr-Lee 2002] Katharina Vollmayr-Lee, Walter Kob, Kurt Binder et Annette Zippelius. *Dynamical heterogeneities below the glass transition*. The Journal of chemical physics, vol. 116, page 5158, 2002. (Cité en page 12.)
- [Wang 2000] C.Y. Wang et MD Ediger. *Lifetime of spatially heterogeneous dynamic domains in polystyrene melts*. The Journal of Chemical Physics, vol. 112, page 6933, 2000. (Cité en page 12.)
- [Weeks 2000] Eric R. Weeks, J. C. Crocker, Andrew C. Levitt, Andrew Schofield et D. A. Weitz. *Three-Dimensional Direct Imaging of Structural Relaxation Near the Colloidal Glass Transition*. Science, vol. 287, no. 5453, pages 627–631, 2000. (Cité en pages 14 et 16.)
- [Wiedersich 2000] Johannes Wiedersich, Sergei V Adichtchev et Ernst Rössler. *Spectral shape of relaxations in silica glass*. Physical Review Letters, vol. 84, no. 12, page 2718, 2000. (Cité en page 44.)
- [Wong 1976] J Wong et C. A Angell. *Glass structure by spectroscopy*. Martin Dekker, New York. P, vol. 446, 1976. (Cité en pages 1 et 7.)

- [Wright 1990] Adrian C Wright. *Diffraction studies of glass structure*. Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 123, no. 1, pages 129–148, 1990. (Cité en page 19.)
- [Wright 1994] Adrian C Wright. *Neutron scattering from vitreous silica. V. The structure of vitreous silica : What have we learned from 60 years of diffraction studies ?* Journal of non-crystalline solids, vol. 179, pages 84–115, 1994. (Cité en page 19.)
- [Yageman 1982] V. D. Yageman et G. M. Matveev. *Heat capacity of glasses in the system $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O.SiO}_2$* . Fizika Khimiya Stekla, vol. 8, no. 2, pages 238–45, 1982. (Cité en pages 8 et 9.)
- [Zachariasen 1932] W. H. Zachariasen. *The atomic arrangement in glass*. Journal of the American Chemical Society, vol. 54, no. 10, pages 3841–3851, 1932. (Cité en page 23.)
- [Zhang 1996] P. Zhang, C. Dunlap, P. Florian, P.J. Grandinetti, I. Farnan et J.F. Stebbins. *Silicon site distributions in an alkali silicate glass derived by two-dimensional ^{29}Si nuclear magnetic resonance*. Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 204, no. 3, pages 294 – 300, 1996. (Cité en pages 21 et 22.)
- [Zotov 1998] N Zotov et H Keppler. *The structure of sodium tetrasilicate glass from neutron diffraction, reverse Monte Carlo simulations and Raman spectroscopy*. Physics and chemistry of Minerals, vol. 25, no. 4, pages 259–267, 1998. (Cité en pages 20 et 21.)

Mohamed NAJI

**Etude de la relaxation structurale dans un verre silicaté :
approche multi-échelles**

Résumé :

Au cours de ce travail, essentiellement expérimental, nous nous sommes intéressés à la relaxation structurale dans un verre silicaté que nous avons analysé et interprété en terme de dynamique hétérogène. Expérimentalement, nous avons couplé les informations obtenues par différentes spectroscopies qui sondent des échelles spatiales allant du nm (Raman, Infrarouge) à une centaine de nanomètres (Brillouin). Numériquement, nous avons décomposé les fonctions de relaxation obtenues par les différentes spectroscopies et nous avons mis en évidence l'existence de plusieurs échelles temporelles ainsi existantes.

A longue distance, les expériences in situ Brillouin effectuées le long d'une rampe de chauffage et des isothermes montrent que (i) les phonons acoustiques sont affectés par le recuit et (ii) la dynamique de relaxation est hétérogène à l'approche de la transition vitreuse. Ainsi, contre toute attente cette hétérogénéité est très fortement dépendante du parcours suivi en température.

A courte et moyenne distance, les mesures in situ Raman à hautes température sur des rampes de chauffe et des isothermes, montrent que la relaxation structurale affecte l'ordre spatiale du réseau silicaté. Le couplage des analyses en composantes individuelles et principales a permis d'identifier deux processus de relaxation attribués respectivement à la relaxation du fond continu et des entités Q^n . Par des mesures in situ d'Emissivité Infrarouge dans le liquide et grâce à un modèle proche du modèle binaire l'abondance des espèces Q^n lors des processus de relaxation et cristallisation a été obtenue. Un mécanisme d'activation de la relaxation à grande distance par une re-polymérisation locale est mis en évidence. Ce même mécanisme est un précurseur de la cristallisation.

Mots-clés : verres d'oxydes, relaxation structurale, dynamique hétérogène, transition vitreuse, spectroscopie Brillouin, Raman, Infrarouge.

Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation
CNRS UPR 3079
1D avenue de la recherche scientifique 45071
Orléans, France

