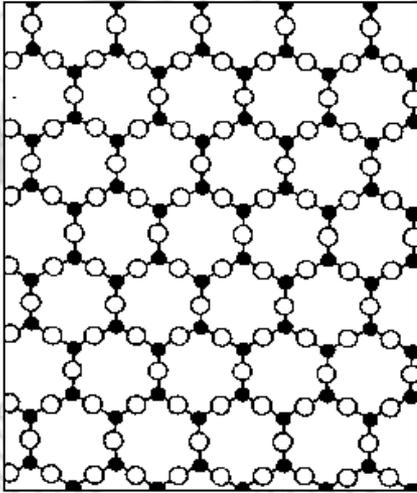


Mise en évidence de transitions
de rigidité dans les silicates d'alcalins

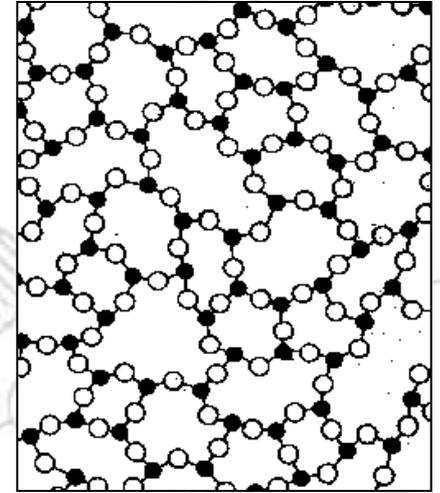
Introduction

Matériau « verre »

Cristal



Verre



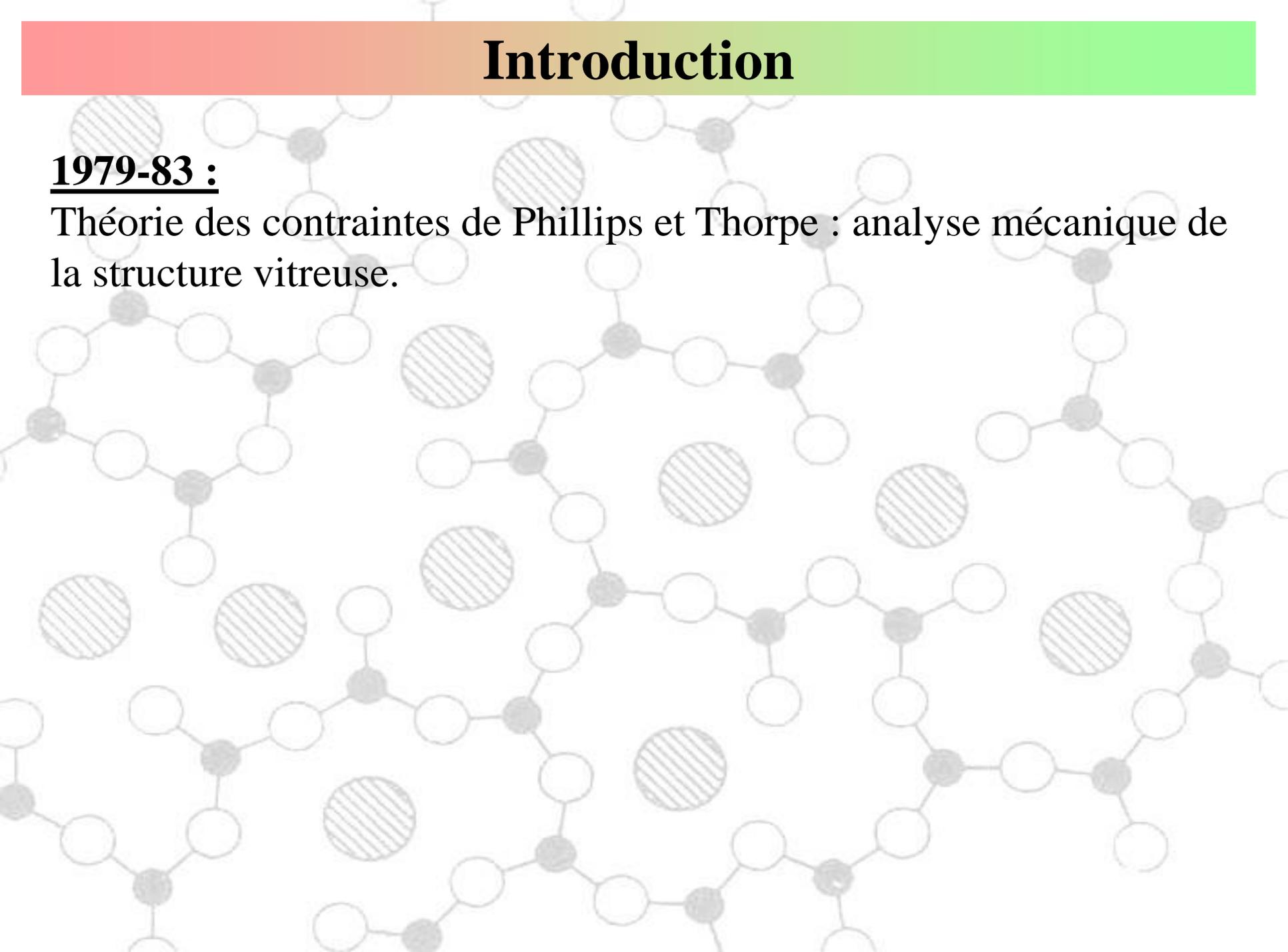
- structure désordonné
- désordre de configuration
- ordre à courte distance
- Pas d'ordre à longue distance

⇒ Matériau dont la structure est difficile à caractériser

Introduction

1979-83 :

Théorie des contraintes de Phillips et Thorpe : analyse mécanique de la structure vitreuse.



Introduction

1979-83 :

Théorie des contraintes de Phillips et Thorpe : analyse mécanique de la structure vitreuse.

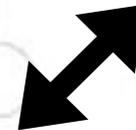
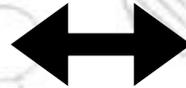
Principe

Réseau Vitreux

- Atomes (Ions)
- Liaisons Chimiques

Treillis mécanique

- Points mécaniques
- Tiges / Barres



Problème de Mécanique Lagrangienne

- Degrés de liberté (N_d)
- Contraintes (N_c)

Introduction

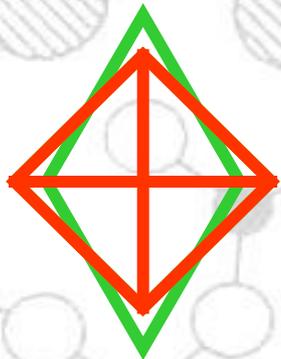
1979-83 :

Théorie des contraintes de Phillips et Thorpe : analyse mécanique de la structure vitreuse.

Principe

3 états de rigidité du réseau en fonction de :

- N_c : nombre moyen de contraintes par atome
- N_d : nombre de degré de liberté par atome



$$N_c < N_d$$

Mou (Floppy) sous-contraint

$$N_c = N_d$$

Isostatique : rigide / état idéal de contrainte

$$N_c > N_d$$

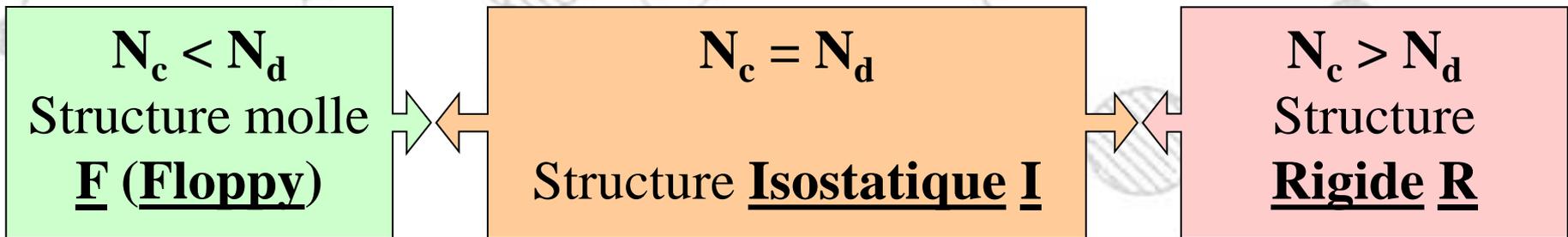
Rigide sur-contraint

Introduction

1979-83 :

Théorie des contraintes de Phillips et Thorpe : analyse mécanique de la structure vitreuse.

Principe



Transitions de Rigidité : Changement d'état de contrainte du système

$$F \Leftrightarrow I \Leftrightarrow R$$

⇒ *Treillis Mécanique* : Ajout / Suppression de tiges

⇒ *Réseau Vitreux* : variation du degré de polymérisation du réseau
(Composition)

Introduction

1979-83 :

Théorie des contraintes de Phillips et Thorpe : analyse mécanique de la structure vitreuse.

L'idée de Phillips

Réseau Vitreux Isostatique = Verre idéal du point de vue mécanique

⇒ Vitrifie dans des conditions mécaniques idéales

⇒ Vitrification optimale

Introduction

1979-83 :

Théorie des contraintes de Phillips et Thorpe : analyse mécanique de la structure vitreuse.

Etude de la rigidité du réseau \Leftrightarrow Dénombrement de contraintes

Premiers développements de l'interface Théorie / Expérience :

- Verres de chalcogénures : éléments IV-VI (ex : Ge-Se, Si-Se...)

☞ Liaisons covalentes !

\Rightarrow Bon accord entre théorie et résultats expérimentaux

- Verres d'oxydes ?

☞ Liaisons iono-covalentes !

\Rightarrow Plus difficiles à analyser en terme de contraintes

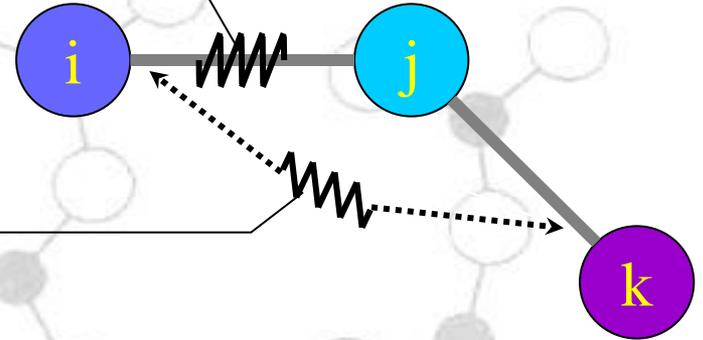
Introduction

Etude présentée :

- Application de la théorie des contraintes aux silicates d'alcalins $(\text{SiO}_2)_{1-x}(\text{R}_2\text{O})_x$, $\text{R} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$
- Caractérisation expérimentale de l'état de rigidité des réseaux vitreux de ces quatre systèmes
- Confrontation des résultats expérimentaux aux prévisions théoriques

Théorie des Contraintes (en Champ Moyen)

Contraintes d'étirement α_{ij}



Contraintes de balancement β_{ijk}

Hypothèse n°1 : Les contraintes sont indépendantes de la nature des atomes qui se partagent les liaisons

⇒ Liaisons purement covalentes

⇒ Contraintes α et β en fonction de la coordinence r

Algorithme de dénombrement des contraintes

- Contraintes d'étirement α (Bond Stretching - BS) :

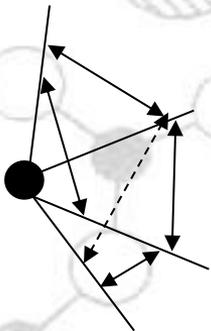
1 liaison \Leftrightarrow 1/2 BS par atome

r liaisons \Leftrightarrow r/2 BS par atome

- Contraintes de balancement β (Bond Bending - BB) :

$r = 1 \Rightarrow$ pas de BB

$r \geq 2 \Rightarrow$ $n-1$ BB



Algorithme de dénombrement des contraintes

- Réseau à liaisons covalentes :

| | | |
|-------------------------|------------------|-----------|
| $r = 1$ | $\frac{1}{2}$ BS | - |
| Coordinnence $r \geq 2$ | $r/2$ BS | $2r-3$ BB |

Exemples : chalcogénures (Ge-Se, Si-Se), Chalcohalures (Ge-S-I)

- Réseau à liaisons iono-covalentes :

Exemple : Verres d'oxydes

Fortes différences d'électronégativité entre les atomes

⇒ contraintes différentes selon le type d'atomes

⇒ Nouvelles hypothèses !

Algorithme de dénombrement des contraintes

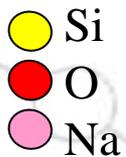
Silicates d'alcalins ou d'alcalino-terreux :

Réseau de silice SiO_2 + cations modificateurs (Na, K, Rb, Cs, Ca, Mg...)

Structure du réseau silicaté : Tétraèdres $\text{SiO}_{4/2}$ reliés par des oxygènes « pontants » O^{P} .

Ajout de modificateurs : création d'oxygènes non pontant O^{NP} .
(dépolymérisation du réseau)

Cations modificateurs dans des cavités du réseau (cages d'oxygènes).



Algorithme de dénombrement des contraintes

- Liaisons Si-O : dénombrement « classique » des contraintes
- Atomes modificateurs : gestion particulière des contraintes.

⇒ *Hypothèse n°2* :

Contraintes fractionnées ou Contraintes mécaniquement effectives.

Utilisation systématique de la valence et non de la coordinence pour les modificateurs.

- Atomes d'oxygène : Possibilité de briser des contraintes β .

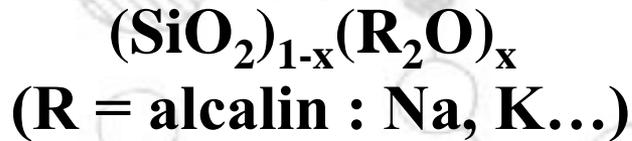
(*Hypothèse n°3*)

- ☞ Selon la nature de l'atome modificateur
- ☞ En particulier sur les oxygènes non-pontants

Algorithme appliqué sur :

- $(\text{SiO}_2)_{1-x}(\text{R}_2\text{O})_x$ (R = alcalin : Na, K...)
- $(\text{SiO}_2)_{1-y}(\text{R}'\text{O})_y$ (R' = alcalinoterreux : Mg, Ca...)

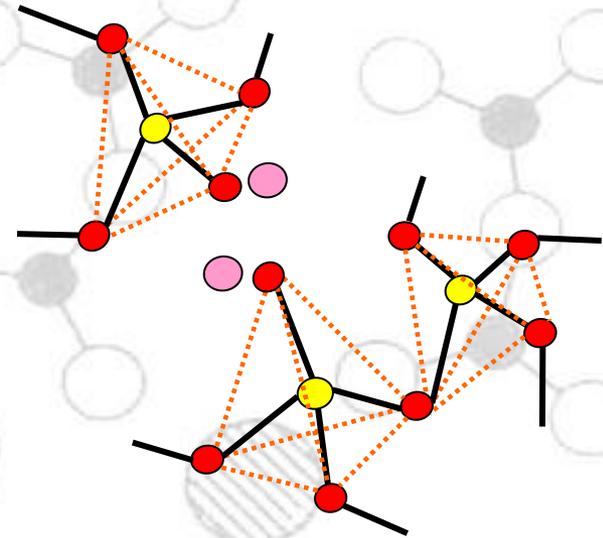
Application aux silicates d'Alcalins



$$r_{\text{alcalin}} = 1$$

Pas de contrainte de balancement sur R
 Contrainte de balancement brisées sur O^{NP}

| atome | r | BS | BB | Quantité |
|------------------------|---|-----|----|----------|
| Si | 4 | 2 | 5 | 1-x |
| R | 1 | 1/2 | 0 | 2x |
| O^{NP} | 2 | 1 | 0 | 2x |
| O^{P} | 2 | 1 | 1 | 2-3x |



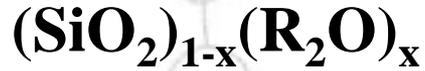
Contraintes par atomes : $N_c = (11-10x)/3$

Degrés de liberté par atome : $N_d = 3$

Critère d'Isostaticité : $N_c = N_d$

Réseau isostatique pour $x_p = 0,20$

Théorie des contraintes (en champ moyen)

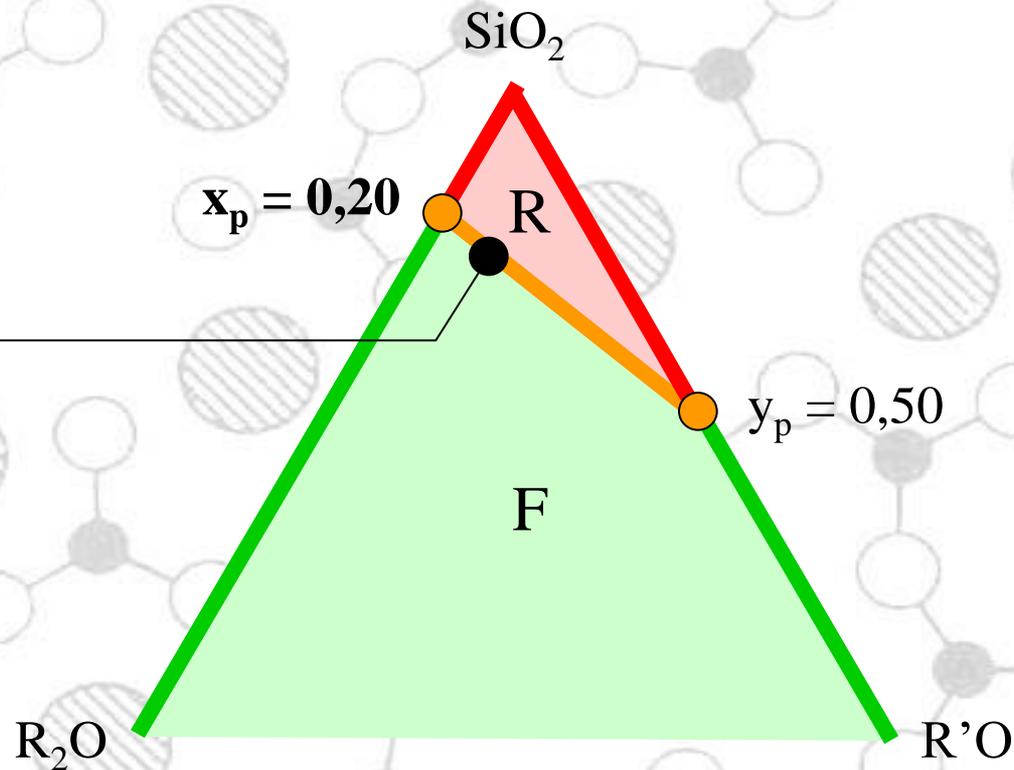


R = alcalin (Na, K, Rb, Cs)



R' = alcalinoterreux (Mg, Ca)

Verre à vitre
74% SiO_2
16% Na_2O
10% CaO



Théorie des contraintes

- En présence d'un champ moyen :

- ↳ Réseau « aléatoire » : répartition aléatoire des contraintes

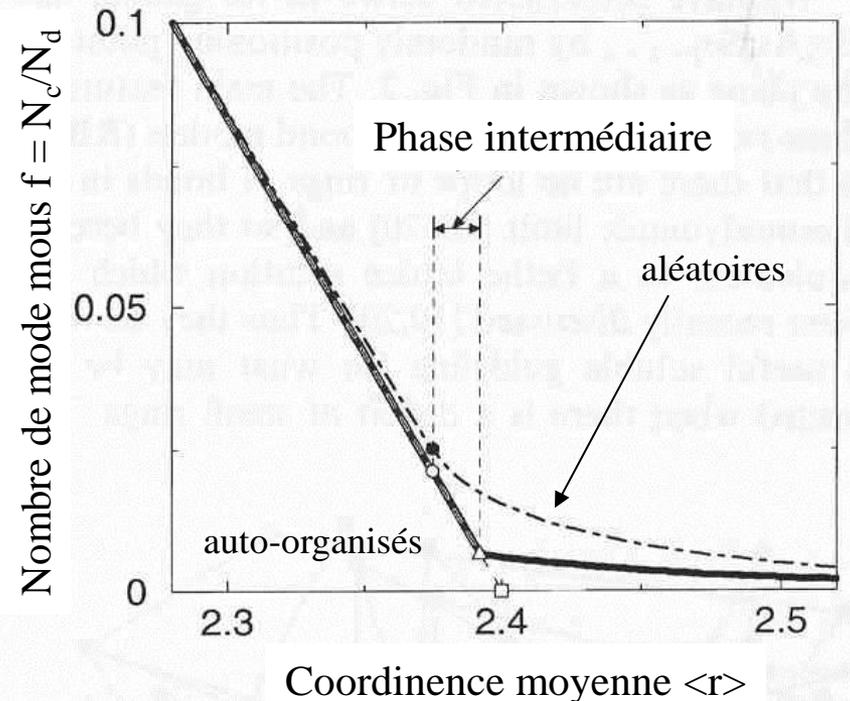
- ↳ 1 unique transition de rigidité $R \Leftrightarrow F$

- En l'absence de champ moyen :

- ↳ Réseau auto-organisé : distribution préférentielle des contraintes.

- ↳ Existence d'une phase intermédiaire Isostatique

- ↳ 2 transitions de rigidité distinctes $R \Leftrightarrow I \Leftrightarrow F$



Théorie des contraintes en l'absence de champ moyen

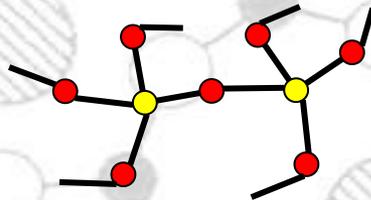
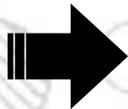
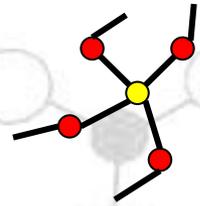
Approximation des clusters de taille grandissante (SICA)

Simulation basée sur les probabilités d'existence de chaque cluster

Unité de base

Q_4

R

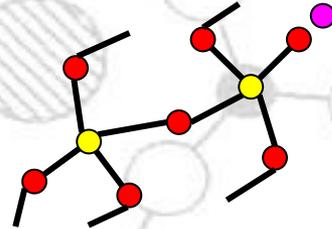
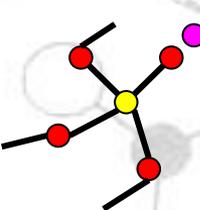


Q_4-Q_4

R

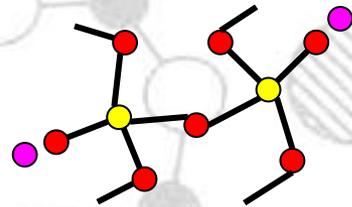
Q_3

F



Q_4-Q_3

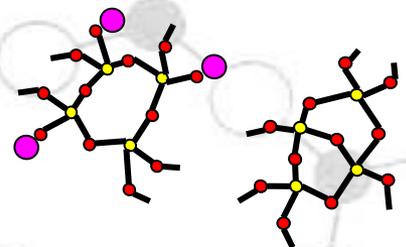
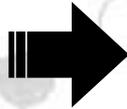
I



Q_3-Q_3

F

...



Anneaux



Largeur de la phase isostatique

Théorie des contraintes

Conclusions

- Préviation d'une transition de rigidité simple $F \Leftrightarrow R$ par la théorie des contraintes

Composition critique dans $(\text{SiO}_2)_{1-x}(\text{R}_2\text{O})_x$: $x_c = 0,20$
R = alcalin.

Composition critique dans $(\text{SiO}_2)_{1-y}(\text{R}'\text{O})_y$: $y_c = 0,50$
R = alcalinoterreux.

- Observation de deux transitions de rigidité $F \Leftrightarrow I \Leftrightarrow R$ dans les réseaux auto-organisés. Existence d'une phase intermédiaire Isostatique.

- Quelques résultats utiles :

☞ Unité Q_4 : **R** / Unité Q_3 : **F**

☞ Cluster Q_4 - Q_4 : **R** / Cluster Q_4 - Q_3 : **I** / Cluster Q_3 - Q_3 : **F**

Caractérisation expérimentale de la rigidité du réseau

Quelles grandeurs physiques pour analyser la rigidité du réseau vitreux ?

⇒ Rendre compte de son état de contrainte

Chalcogénures :

Nombreuses signatures expérimentales d'une ou plusieurs transitions de rigidité

Parmi les techniques les plus fréquemment utilisées :

- Etude des modes de vibration du réseau par spectroscopie Raman
- Etude de la chaleur non-réversible en DSC modulée en température (MDSC)

Dans cette étude :

- Etude des modes de vibration du réseau par spectroscopie Brillouin
- Etude de la conductivité électrique

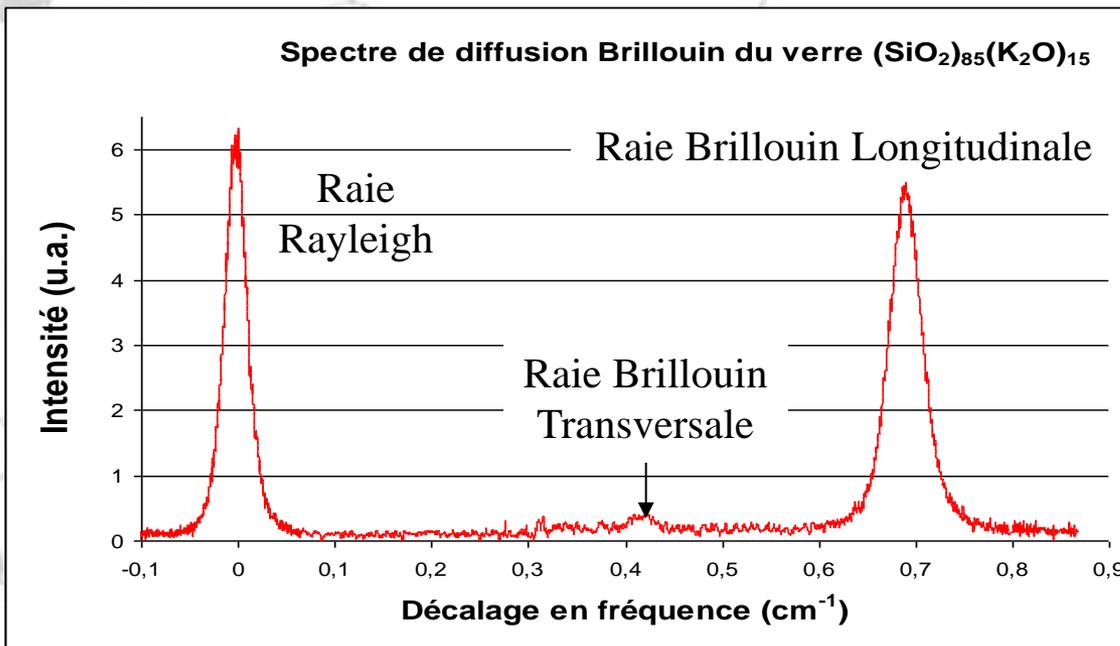
Sur $(\text{SiO}_2)_{1-x}(\text{K}_2\text{O})_x$ et $(\text{SiO}_2)_{1-x}(\text{Na}_2\text{O})_x$

Caractérisation expérimentale de la rigidité du réseau

Spectroscopie de diffusion Brillouin

⇒ Interaction Photon/Phonon : sonde les modes acoustiques de vibration de la matière.

⇒ Matériau : caractérisation de l'élasticité !



$$C_{11} = \rho \left(\frac{\lambda_0}{\sqrt{2n}} v_L \right)^2$$

$$C_{44} = \rho \left(\frac{\lambda_0}{\sqrt{2n}} v_T \right)^2$$

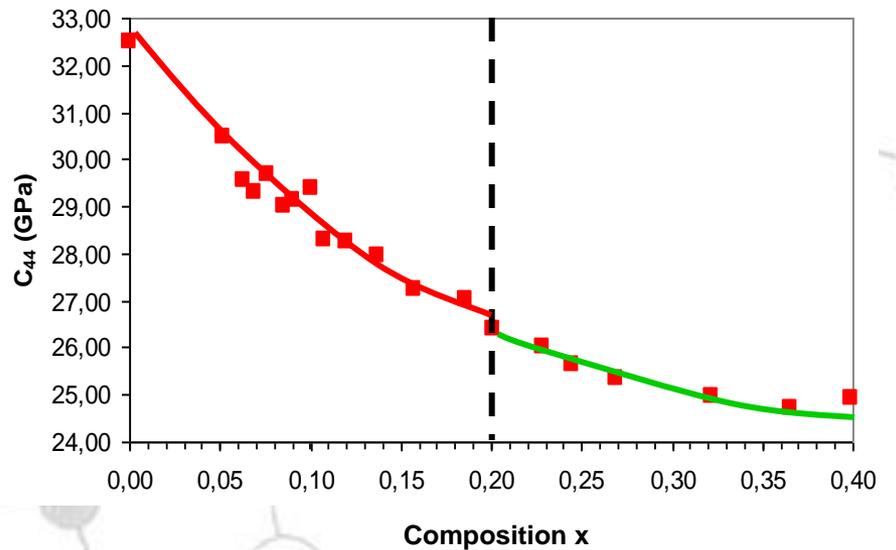
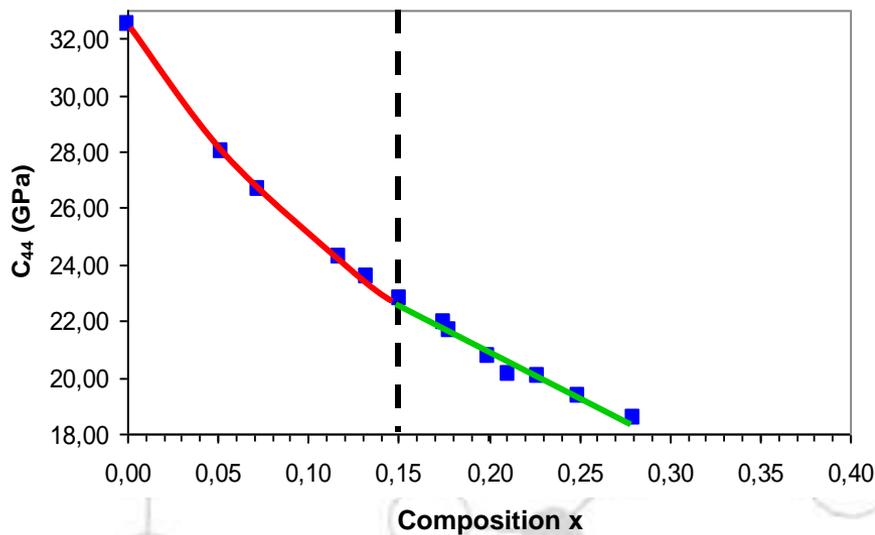
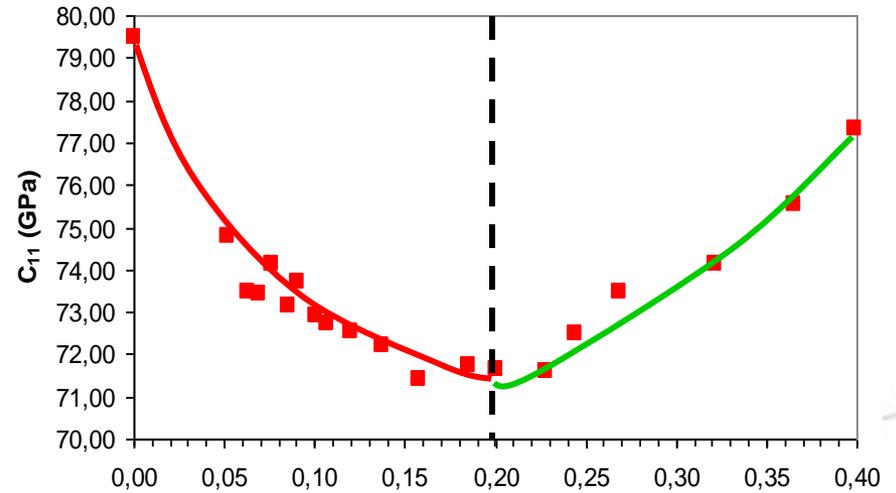
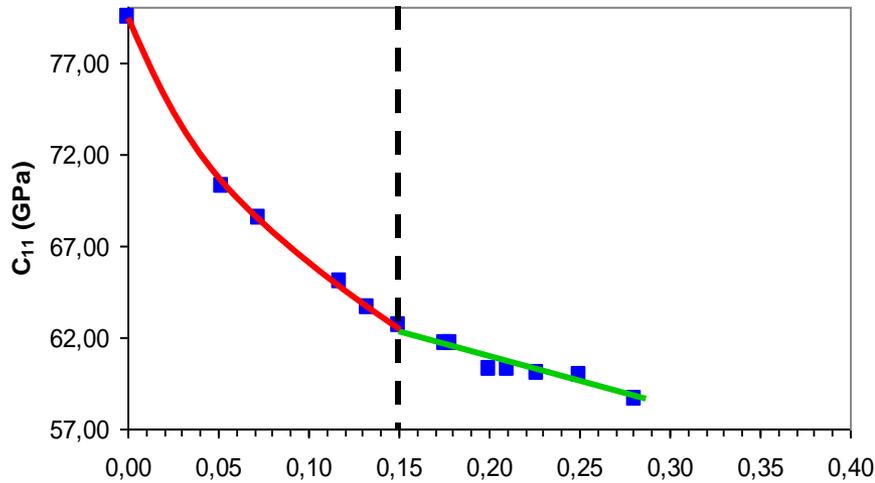
ρ : masse volumique
 n : indice de réfraction
 λ_0 : longueur d'onde

Spectroscopie de Diffusion Brillouin

K

Constantes élastiques C_{11} et C_{44}

Na

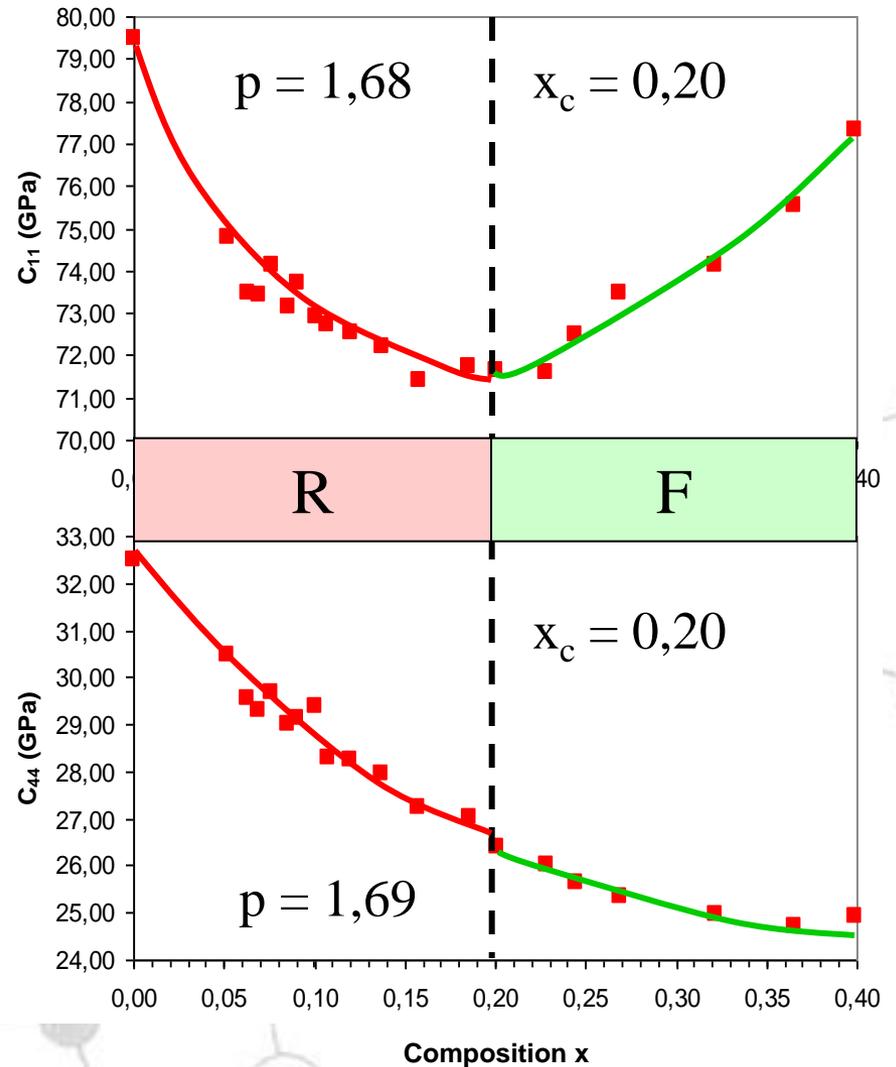
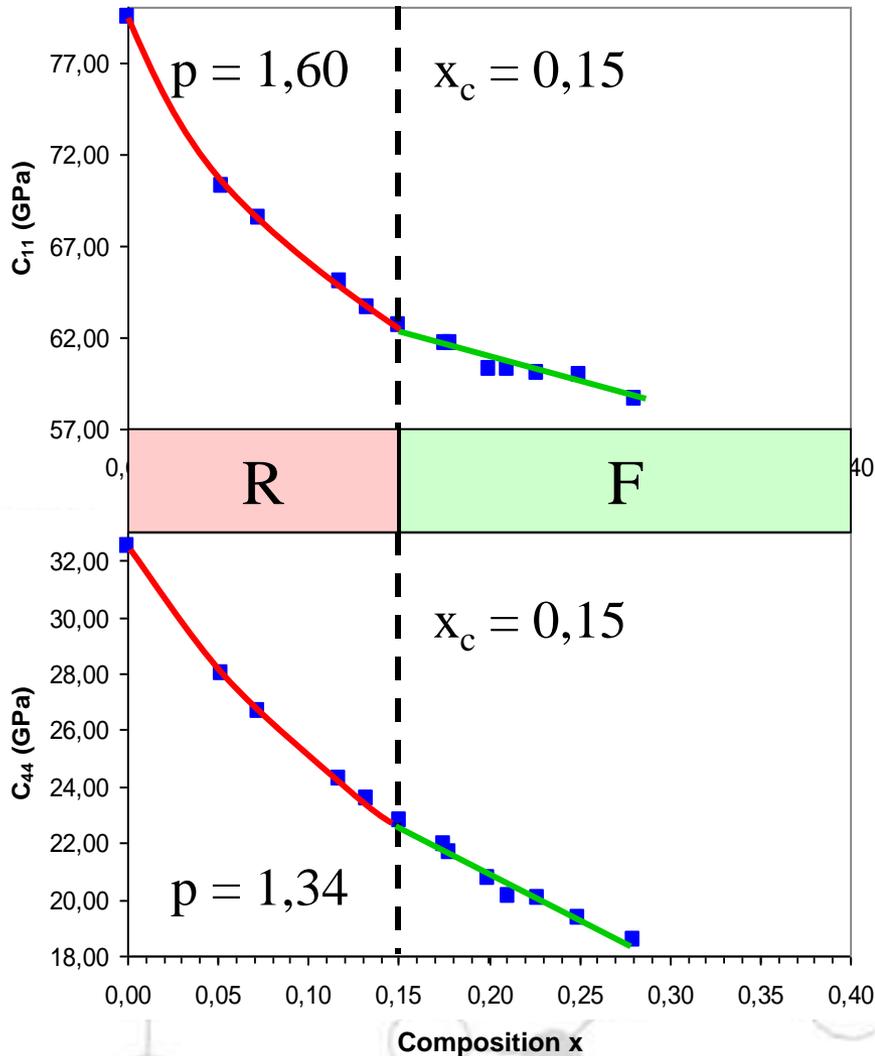


Spectroscopie de Diffusion Brillouin

K

Constantes élastiques C_{11} et C_{44}

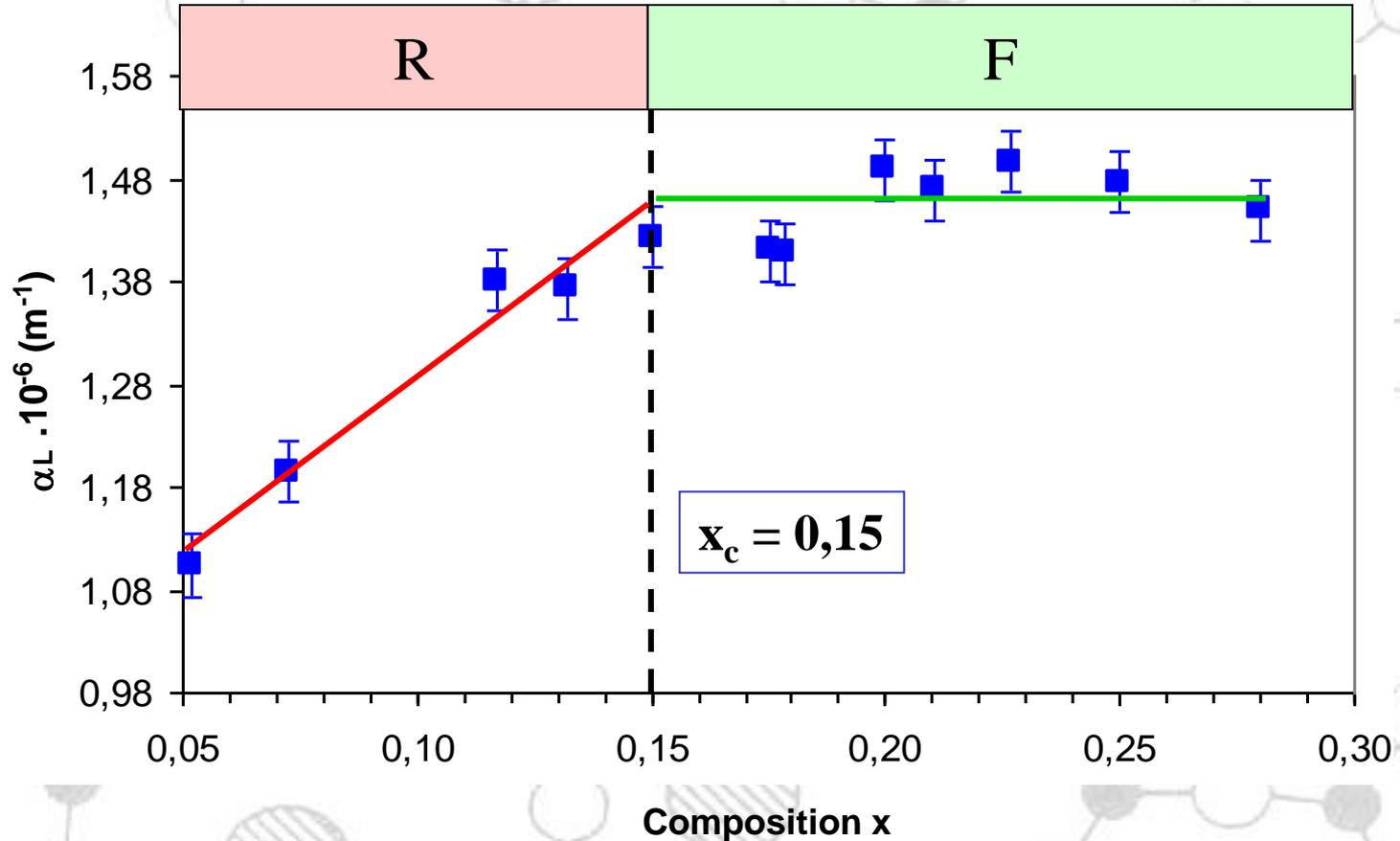
Na



Spectroscopie de Diffusion Brillouin

K

Atténuation acoustique longitudinale α_L



Amortissement maximum \Rightarrow Phase molle

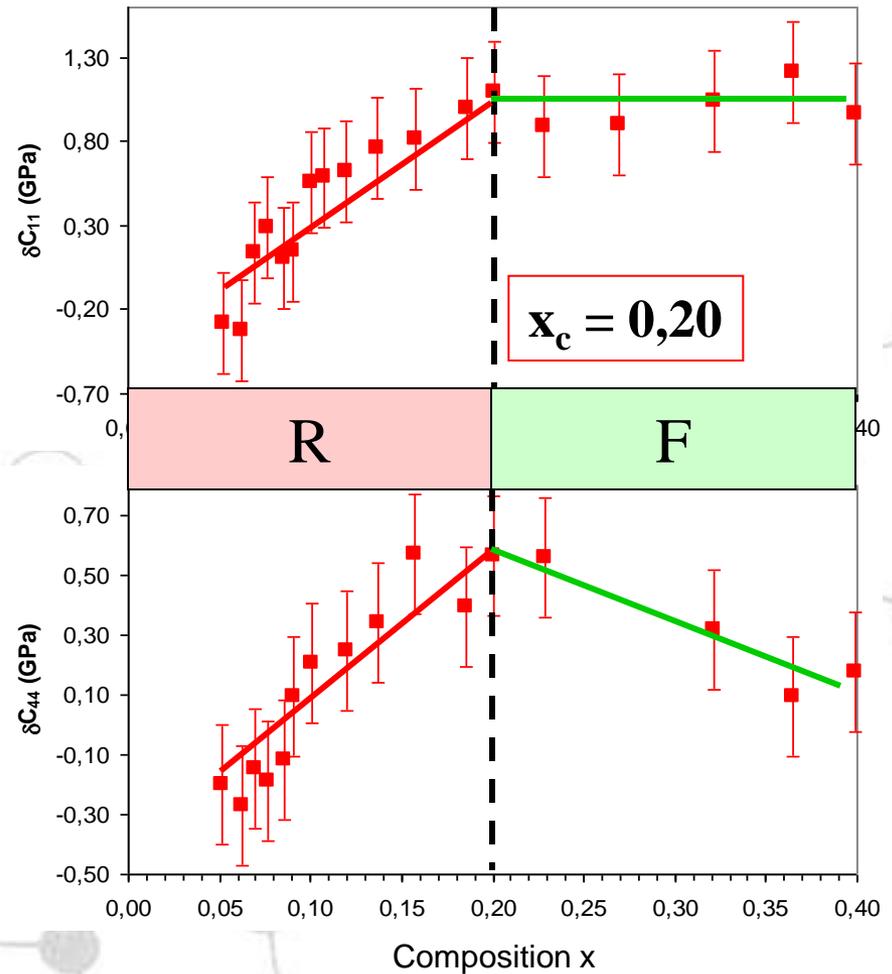
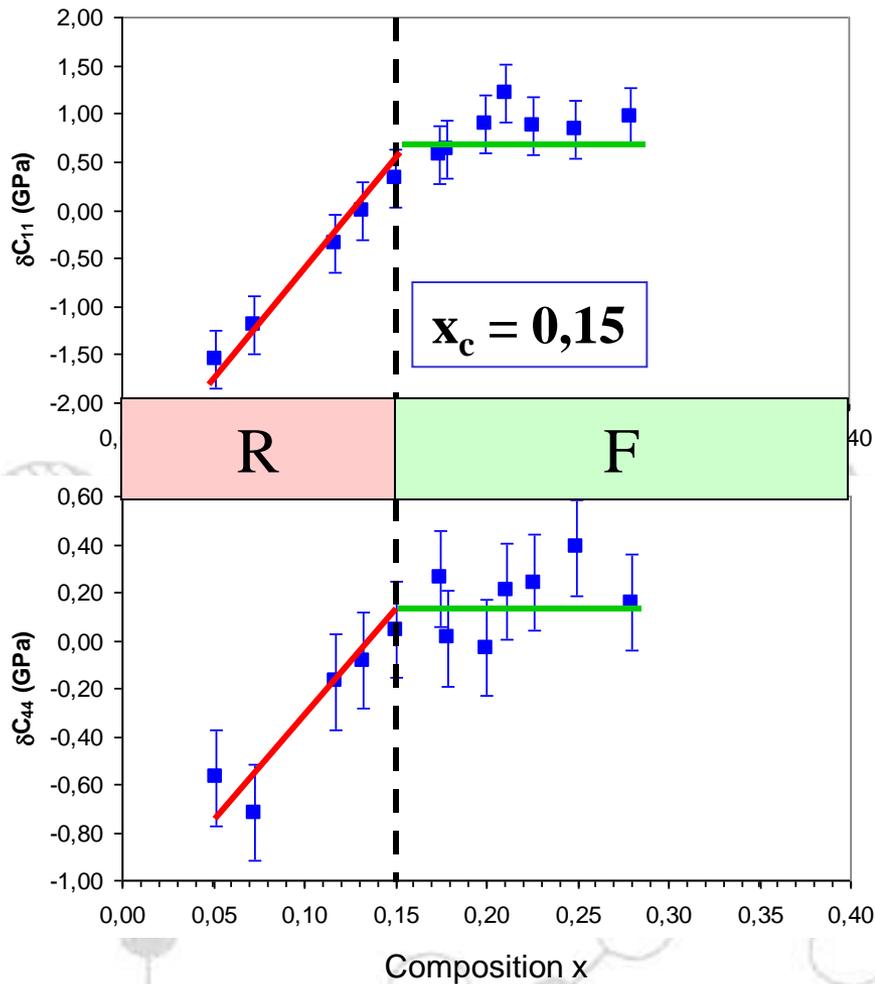
Spectroscopie de Diffusion Brillouin

K

Effet du recuit sur C_{11} et C_{44}

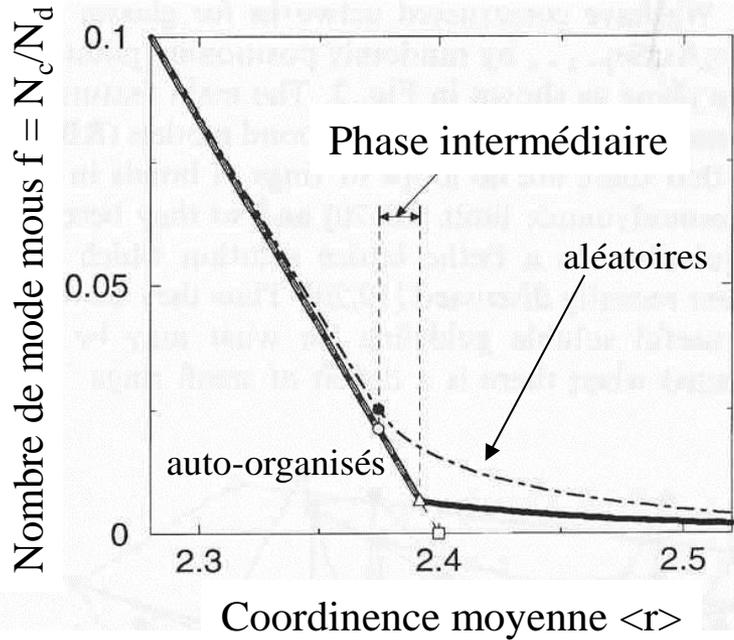
Na

$$\delta C_{ii} = C_{ii} (\text{recuit}) - C_{ii} (\text{non-recuit})$$



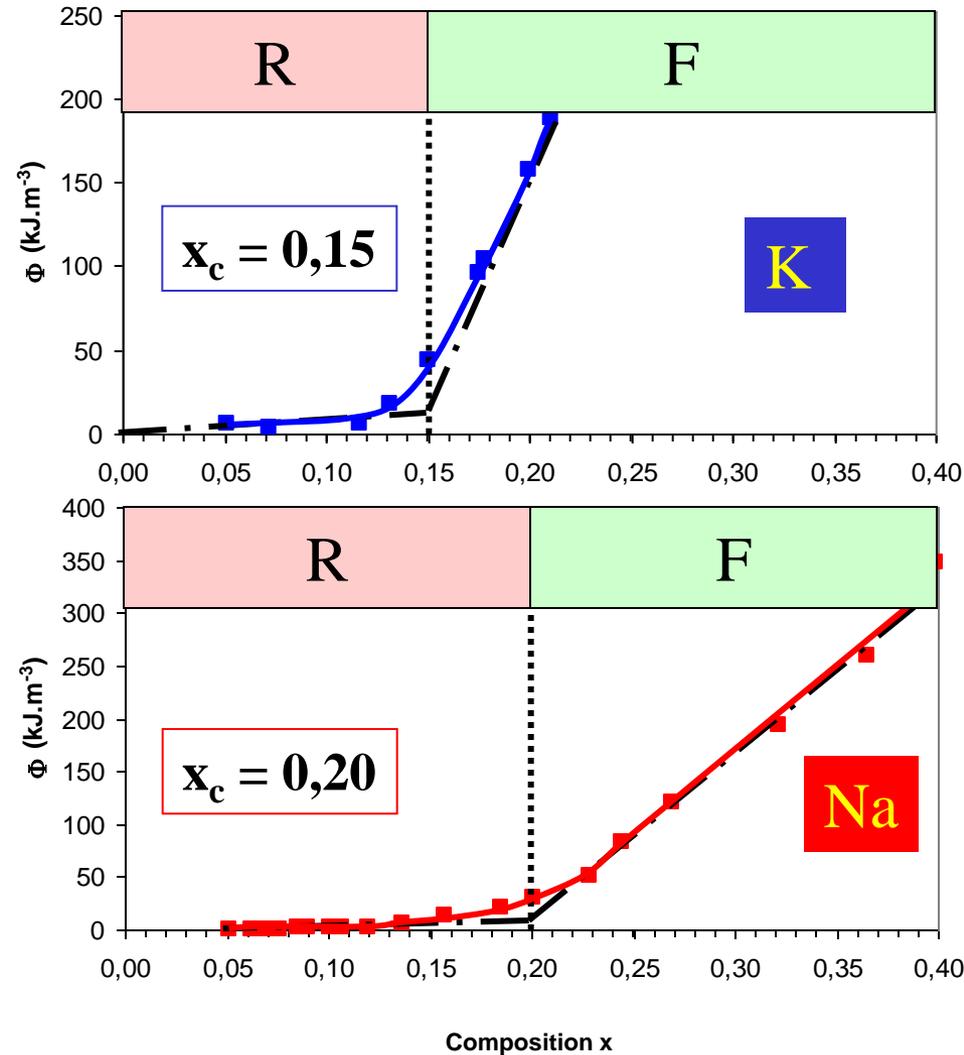
Spectroscopie de Diffusion Brillouin

Energie Elastique Φ



Thorpe et al. – *J. Non-Cryst. Solids* 266-269, 859. (2000)

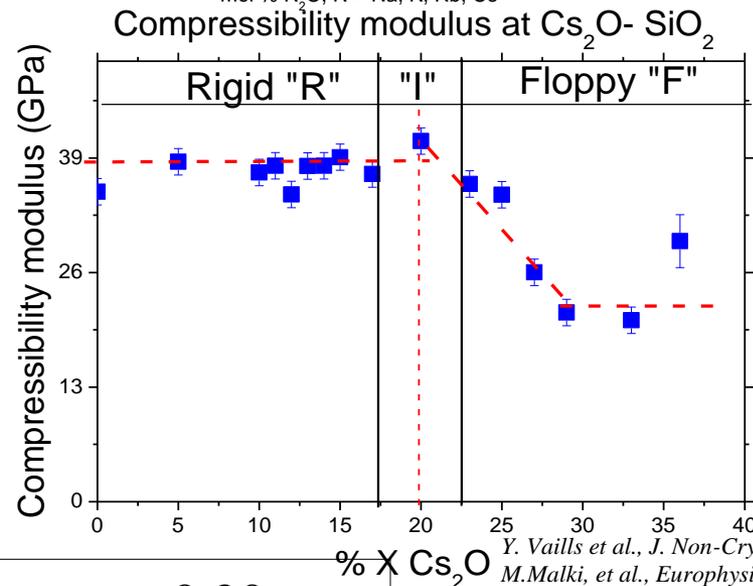
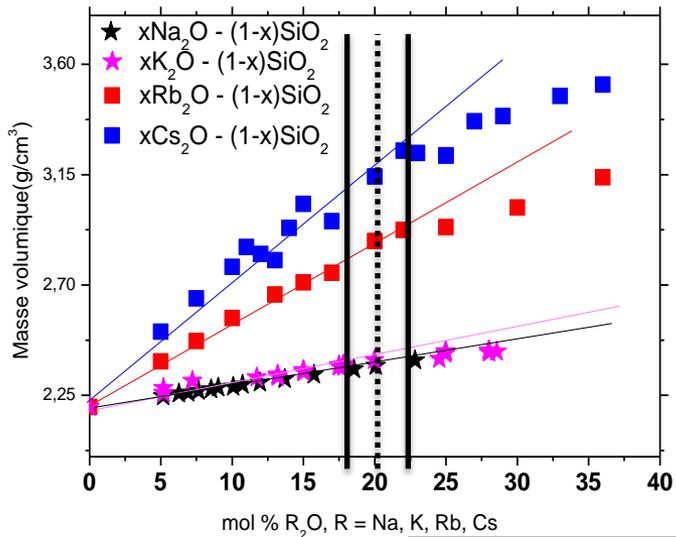
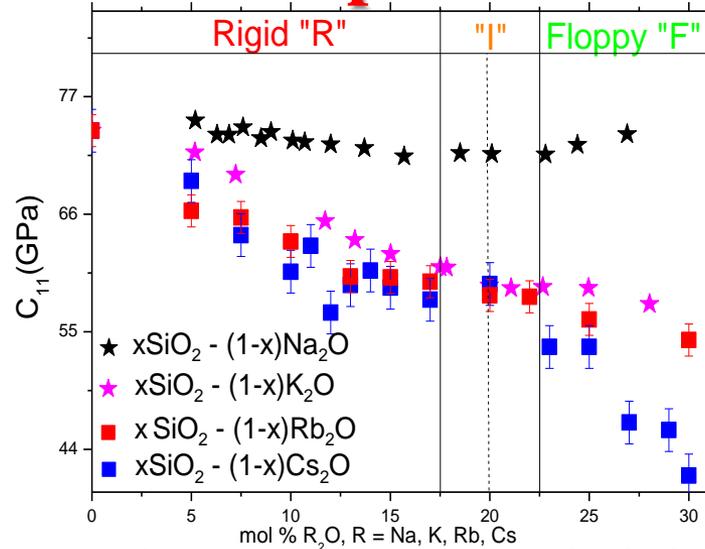
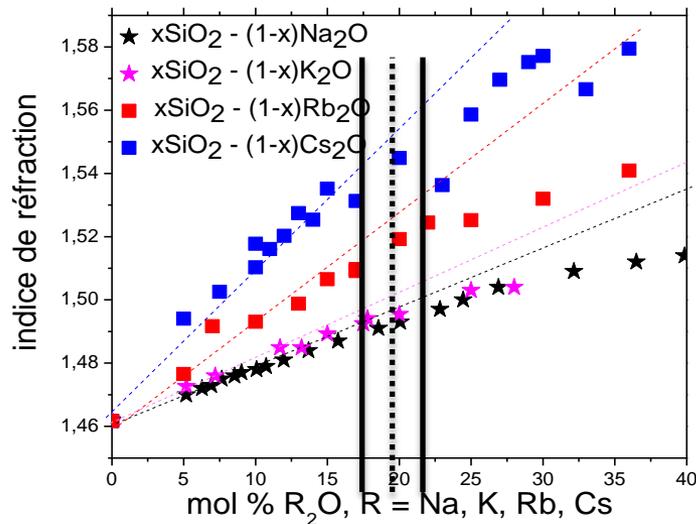
\Rightarrow Mesure indirecte du nombre de mode mous



| | | | | | | | | | |
|--------------|----------------------------|------------------|------------------|------------|--------------------------------------|------------------|------------------|------------|----------------------------|
| Introduction | Approach to short distance | | | | Approach to long and medium distance | | | | Conclusions & Perspectives |
| | Theory | Study at room T° | Study at high T° | Conclusion | Theory of rigidity | Study at room T° | Study at high T° | Conclusion | |

Brillouin results at room temperature

$$C_{11} \propto v_L^2$$

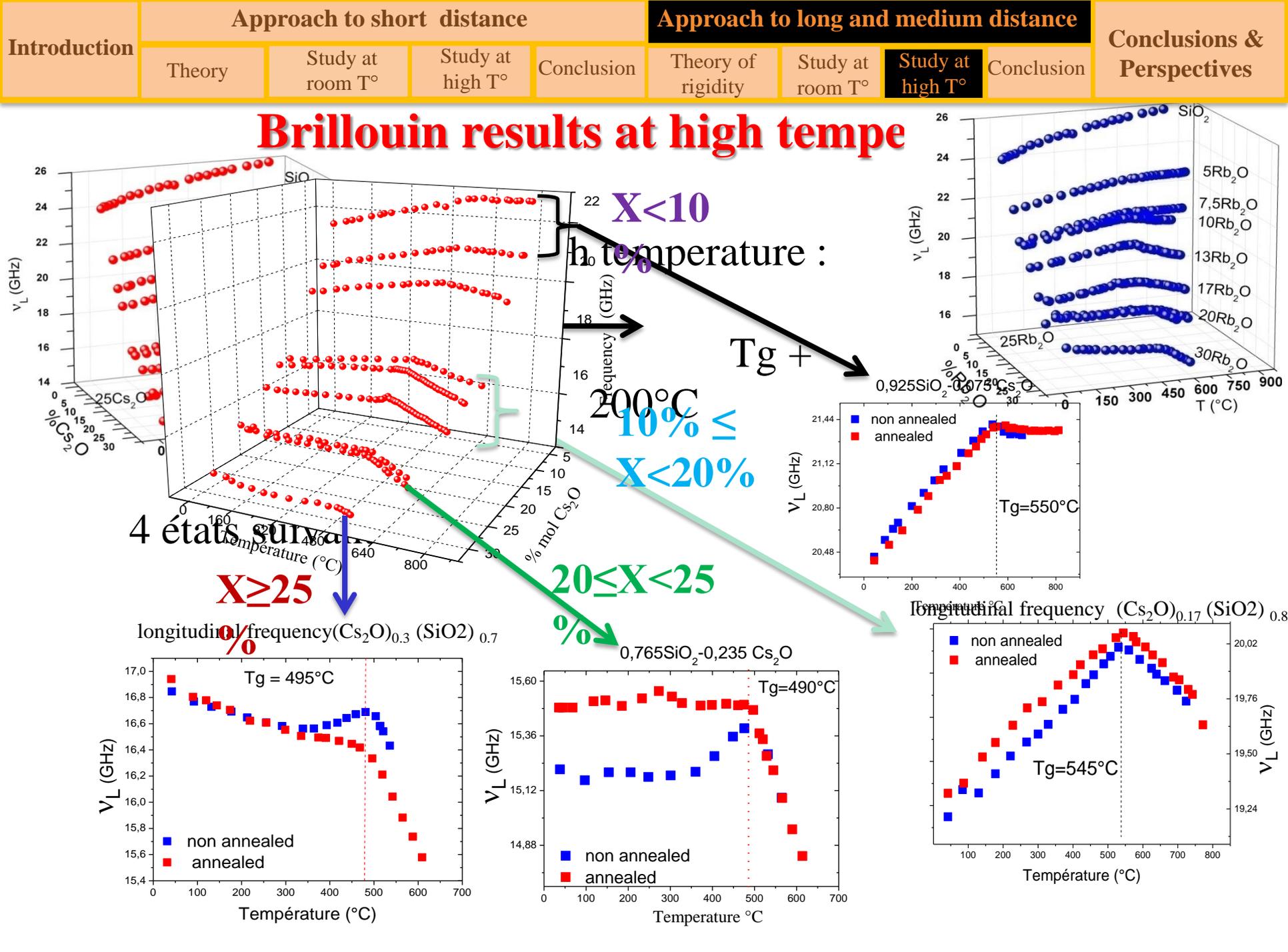


Y. Valls et al., *J. Non-Cryst. Solids*, 286 (2001)
M. Malki, et al., *Europhysics Lett.* 64 (2003)



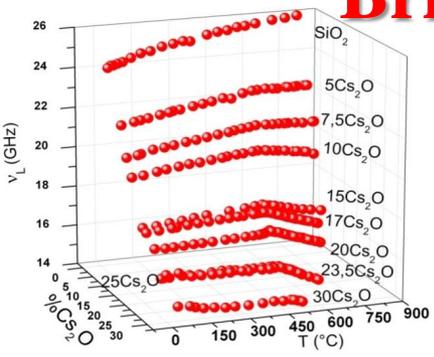
Intermediate state at x_c = 0.20

→ consistent with the constraint theory

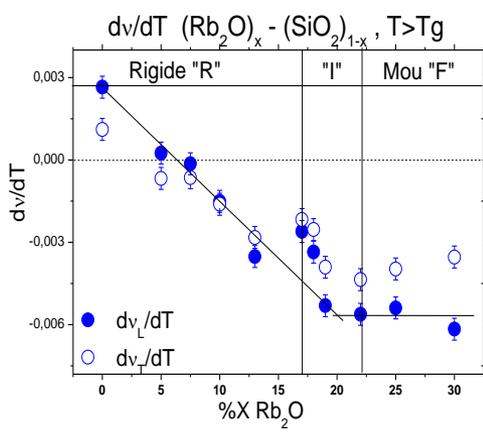
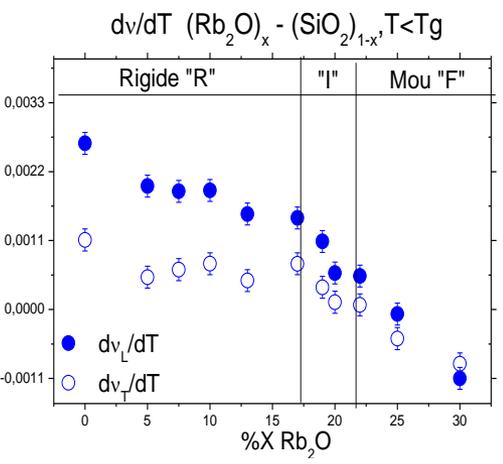
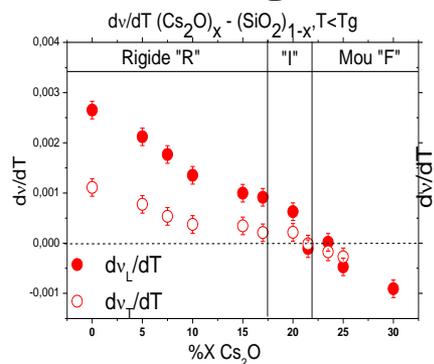
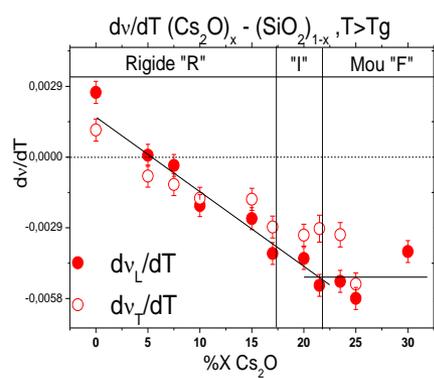
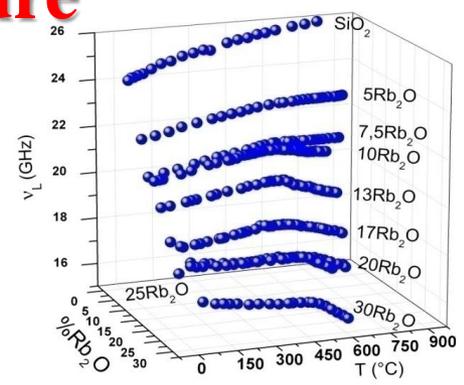


| | | | | | | | |
|--------------|----------------------------|------------------|------------------|--------------------------------------|--------------------|------------------|----------------------------|
| Introduction | Approach to short distance | | | Approach to long and medium distance | | | Conclusions & Perspectives |
| | Theory | Study at room T° | Study at high T° | Conclusion | Theory of rigidity | Study at room T° | |

Brillouin results at high temperature



Derivative of frequency
frequency vs. T
for Rb and Cs glasses,
 $T \approx T_g$



→ $dv/dT = 0$ at 20% molar for Rb_2O and Cs_2O silicate glasses

→ Mechanical properties by Brillouin scattering are in agreement with the theory of rigidity

| Introduction | Approach to short distance | | | | Approach to long and medium distance | | | | Conclusions & Perspectives |
|--------------|----------------------------|------------------|------------------|------------|--------------------------------------|------------------|------------------|------------|----------------------------|
| | Theory | Study at room T° | Study at high T° | Conclusion | Theory of rigidity | Study at room T° | Study at high T° | Conclusion | |

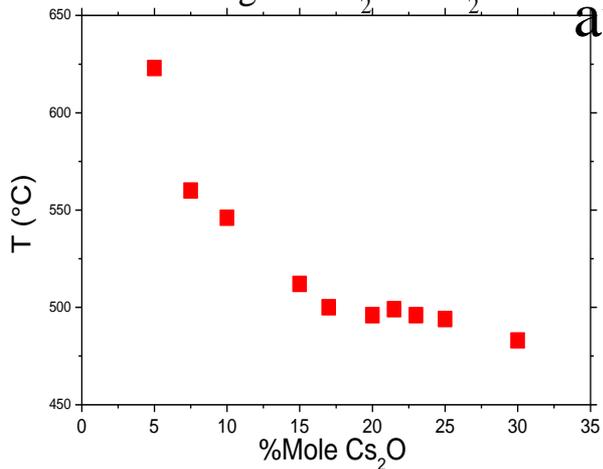
Conclusions

➤ The theory of constraint is checked : intermediate state at $x_c = 0.20$, vanishing of frequency derivative at this x_c value

➤ Mechanical properties by Brillouin scattering are in agreement with the theory of rigidity

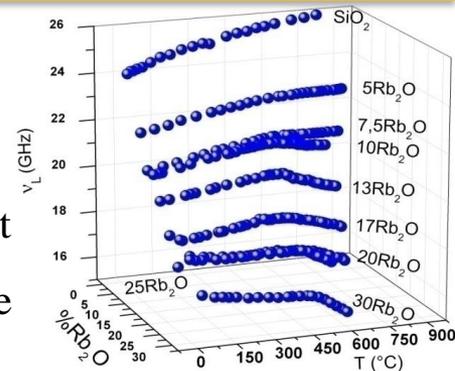
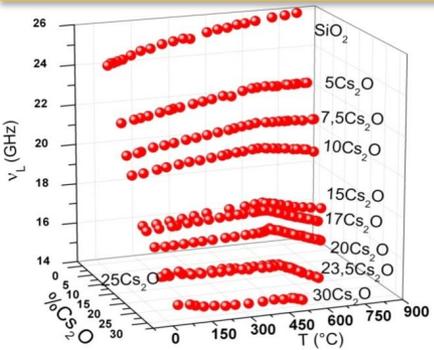
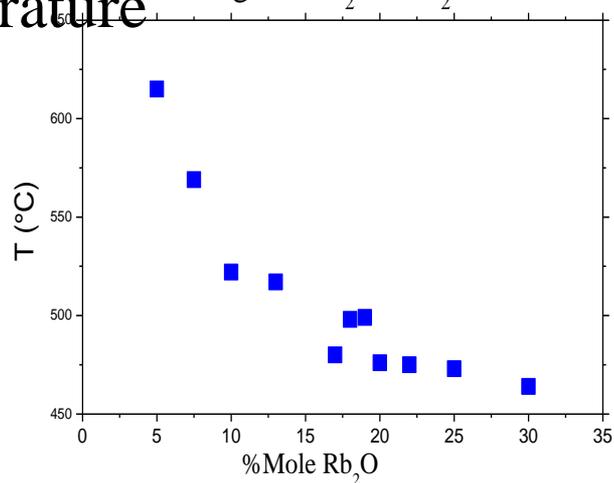
➤ Exact determination of Tg from Brillouin experiments

Tg at Cs₂O-SiO₂



at high temperature

Tg at Rb₂O-SiO₂



Caractérisation expérimentale de la rigidité du réseau

Premières conclusions (Spectroscopie Brillouin)

Mise en évidence de changements dans l'évolution avec la composition :

- Constantes élastiques C_{11} et C_{44}
- Variations δC_{11} et δC_{44} au cours du recuit
- Atténuation acoustique longitudinale α_L
 - Energie élastique Φ

⇒ Signatures d'une transition de rigidité simple **R** \Leftrightarrow **F**

⇒ seuil de transition de rigidité :

- $(\text{SiO}_2)_{1-x}(\text{K}_2\text{O})_x$: $x_c = 0,15$
- $(\text{SiO}_2)_{1-x}(\text{Na}_2\text{O})_x$: $x_c = 0,20$

Id pour $(\text{SiO}_2)_{1-x}(\text{Rb}_2\text{O})_x$ et $(\text{SiO}_2)_{1-x}(\text{Cs}_2\text{O})_x$

Conductivité électrique

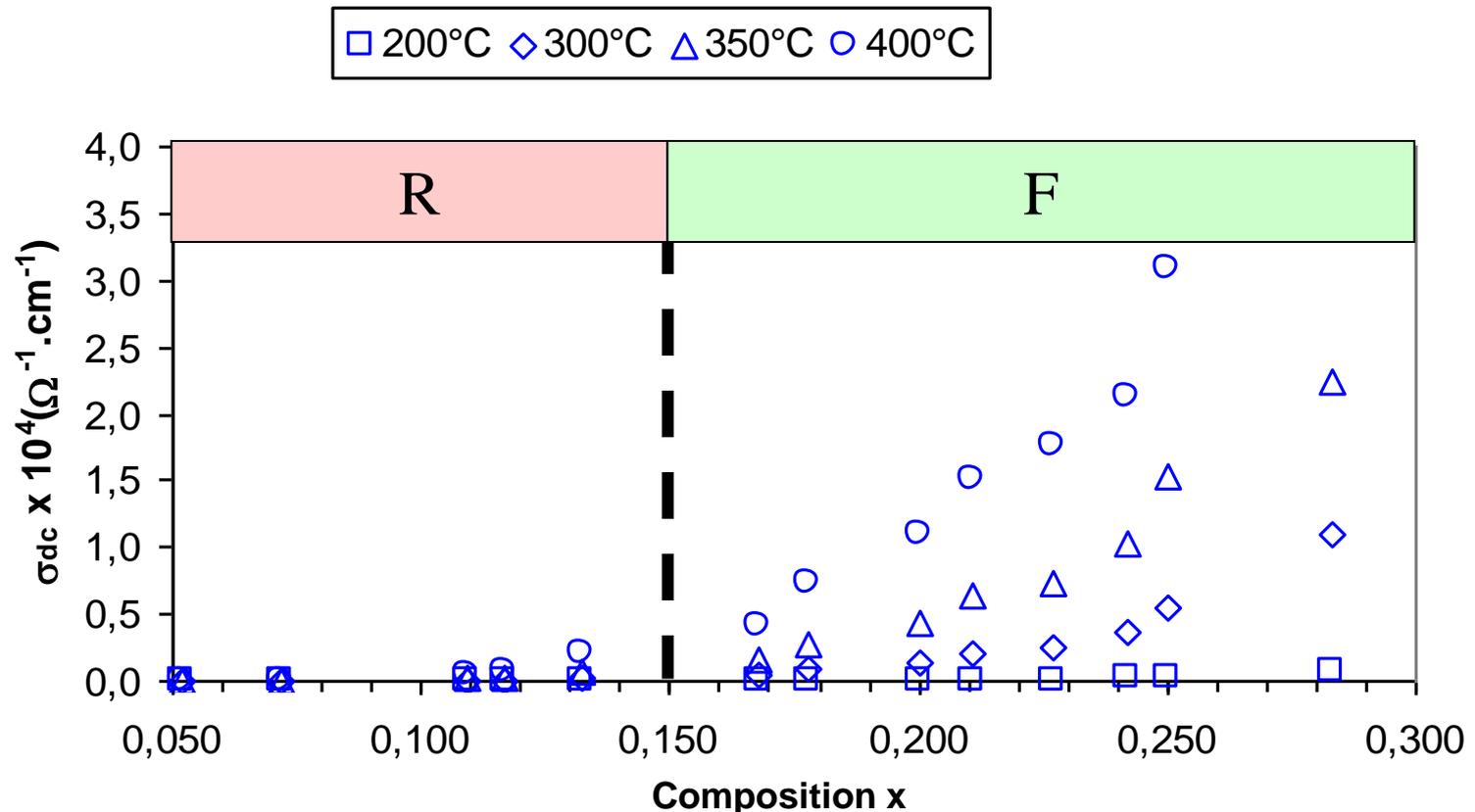
K

Conductivité statique σ_{dc}

Modèle Anderson-Stuart :

⇒ Saut des porteurs de charge d'un site cationique vers un autre

⇒ DEFORMATION de la structure vitreuse



Caractérisation expérimentale de la rigidité du réseau

Conclusions (Etude de la conductivité)

Dans le système $(\text{SiO}_2)_{1-x}(\text{K}_2\text{O})_x$:

- Conductivité statique à une température donnée

⇒ régie par la rigidité du réseau

⇒ Nouvelle signature de la transition de rigidité simple

R \Leftrightarrow **F** observée en spectroscopie Brillouin