



Etude in-situ de la céramisation des verres par spectroscopie d'impédance

Mélanide Chevaucherie

► To cite this version:

Mélanide Chevaucherie. Etude in-situ de la céramisation des verres par spectroscopie d'impédance. Chimie théorique et/ou physique. Université Paris sciences et lettres, 2020. Français. NNT : 2020UP-SLC029 . tel-03648456

HAL Id: tel-03648456

<https://pastel.hal.science/tel-03648456>

Submitted on 21 Apr 2022

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

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



THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PSL

Préparée à École Nationale Supérieure
de Chimie de Paris

**Etude *in situ* de la céramisation des verres par
spectroscopie d'impédance**

Soutenue par

Mélisande CHEVAUCHERIE

Le 16 décembre 2020

Ecole doctorale n° 388

**Chimie Physique et Chimie
Analytique de Paris Centre**

Spécialité

Chimie physique

Composition du jury :

Christel, LABERTY-ROBERT Professeur, ICMCP, Sorbonne Univ.	<i>Présidente du jury</i>
Lionel, MONTAGNE Professeur, Université de Lille	<i>Rapporteur</i>
Mohammed, MALKI Professeur, CEMHTI, Univ. d'Orléans	<i>Rapporteur</i>
Jean, ROCHERULLE Professeur, ISCR, Univ. de Rennes 1	<i>Examineur</i>
Armelle, RINGUEDE Directrice de Recherche, IRCP, ENSCP	<i>Directrice de thèse</i>
Monika, BACKHAUS-RICOULT Directrice de Recherche, Corning	<i>Co-Directrice de thèse</i>



ParisTech

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS	9
LISTE D'ABREVIATION	12
INTRODUCTION GENERALE	15
CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART	19
INTRODUCTION.....	19
1.1. LE VERRE	20
1.1.1. Histoire des verres d'oxydes silicatés.....	20
1.1.2. Définition	21
1.1.3. Considérations thermodynamiques de la formation du verre	23
1.1.4. Structure du verre.....	24
1.2. LES VITROCERAMIQUES.....	27
1.2.1. Histoire des vitrocéramiques	27
1.2.2. Définition	27
1.2.3. Théorie de la dévitrification.....	28
1.2.3.1. Théorie classique de la nucléation (CNT, Classical Theory of Nucleation)	28
1.2.3.2. Ecart entre expériences et théorie classique de nucléation (CNT)	31
1.2.3.3. Croissance cristalline.....	32
1.2.3.4. Rôle des agents de nucléation	36
1.3. LE VERRE DE DISILICATE DE LITHIUM STœCHIOMETRIQUE (LS2).....	38
1.3.1. Propriétés physiques du verre	38
1.3.2. Vitrocéramisation	39
1.4. LES VERRES D'ALUMINOSILICATES DE LITHIUM	43
1.4.1. Structure des verres aluminosilicates	43
1.4.2. Les verres d'aluminosilicate de lithium.....	44
1.4.3. Vitrocéramisation	45
1.5. IMPACT DE L'AJOUT DE PHOSPHORE DANS LES VERRES DE SILICATE ET D'ALUMINOSILICATE ALCALIN... 47	47
1.5.1. Insertion du phosphore dans les verres	47
1.5.2. Rôle du phosphore dans la nucléation et la cristallisation des verres de silicate alcalin et aluminosilicate	49
1.5.3. Résumé des connaissances acquises sur le rôle du phosphore dans la nucléation des verres lithium aluminosilicate (LAS) au cours des travaux de thèse de P. Glatz.....	51
1.6. LES VERRES A SEPARATION DE PHASE	53
1.6.1. Théorie thermodynamique de la séparation de phase	53
1.6.1.1. Introduction à la thermodynamique de séparation de phase	53
1.6.1.2. Décomposition binodale et spinodale	55
1.6.1.3. Observation par microscopie	58
1.6.2. Les verres silicates alcalins à séparation de phases	60
1.6.3. Les verres de borosilicates alcalins (NBS) à séparation de phase.....	62
1.6.3.1. Verres de borates et de borosilicates simples, structures et propriétés	62
1.6.3.2. Verres de borosilicates alcalins ternaires.....	64

1.7. SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ET VERRES.....	68
1.7.1. <i>Utilisation dans l'étude des verres.....</i>	68
1.7.1.1. Mobilité et conductivité des ions dans les verres	68
1.7.1.2. Détermination de l'énergie d'activation des porteurs de charges d'un verre, diagramme d'Arrhenius.....	69
1.7.1.3. Relation entre conductivité et paramètres physico-chimiques des verres.....	70
1.7.2. <i>Spectroscopie d'impédance des verres de Lithium silicate (LS)</i>	73
1.7.2.1. Verres sans traitement thermiques de nucléation et de croissance.....	73
1.7.2.2. Influence de l'ajout de phosphore dans les verre LS en spectroscopie d'impédance.....	79
1.7.3. <i>Spectroscopie d'impédance dans les verres d'aluminosilicates de lithium.....</i>	80
1.7.4. <i>Spectroscopie d'impédance dans les verres de Borosilicates alcalins</i>	83
1.8. INTEGRATION DE CETTE ETUDE DANS LA LITTERATURE.....	85
ANNEXES CHAPITRE 1.....	86
CHAPITRE 2 : METHODES EXPERIMENTALES.....	89
2.1. ELABORATION DES ECHANTILLONS	89
2.1.1. <i>Préparation des verres parents</i>	89
2.1.1.1. Protocole IRCP	89
2.1.1.2. Procédure CETC pour les préparations de grands volumes	90
2.1.1.3. Usinage des échantillons de verre	91
2.1.2. <i>Contrôle des compositions.....</i>	92
2.1.2.1. Technique d'analyse des compositions.....	92
2.1.2.2. Composition des verres et analyses.....	92
2.1.3. <i>Traitements thermiques des échantillons ex situ</i>	94
2.1.3.1. Etude de la nucléation	94
2.1.3.2. Etude de la cristallisation	95
2.2. CARACTERISATION DES VITROCERAMIQUES	96
2.2.1. <i>Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC).....</i>	96
2.2.2. <i>Microscope électronique à balayage (MEB).....</i>	97
2.2.3. <i>Microscope optique numérique.....</i>	98
2.2.4. <i>Diffraction des rayons X (DRX).....</i>	99
2.2.4.1. Ex situ	99
2.2.4.2. In situ	99
2.2.5. <i>Spectroscopie Raman</i>	101
2.2.5.1. Ex situ	101
2.2.5.2. In situ	101
2.3. SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE DIELECTRIQUE.....	103
2.3.1. <i>Présentation de la spectroscopie d'impédance</i>	103
2.3.2. <i>Dispositif expérimental.....</i>	106
2.3.3. <i>Choix et fabrication des électrodes.....</i>	108
2.3.4. <i>Conditions expérimentales d'acquisition</i>	109
CHAPITRE 3 : ETUDE DES ELECTRODES DEPOSEES A LA SURFACE DES VERRES.....	121
INTRODUCTION	121
3.1. ETAT DE L'ART – ELECTRODES POUR L'ETUDE DES VERRES EN TEMPERATURE PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE	123
3.1.1. <i>Les matériaux d'électrode</i>	123
3.1.2. <i>Les modes de fabrication des électrodes</i>	124
3.2. CAHIER DES CHARGES ET PROTOCOLE DE L'ETUDE	127

3.2.1. Cahier des charges pour les électrodes à réaliser dans l'étude in situ de la vitrocéramisation des verres	127
3.2.2. Protocole	130
3.3. RESULTATS EXPERIMENTAUX	131
3.3.1. Electrodes Au-Pd.....	131
3.3.2. Electrodes Au	132
3.3.3. Electrodes de platine, Pt	137
3.4. CONCLUSIONS DU CHAPITRE 3	139
CHAPITRE 4 : ETUDE DE LA CRISTALLISATION DES VERRES DE SILICATE DE LITHIUM (LS)	143
4.1. OBJECTIFS DE L'ETUDE DES VERRES LS	143
4.2. PROPRIETES ET PRESENTATION DU VERRE DE REFERENCE LS33	145
4.2.1. Propriétés thermiques du verre LS33.....	145
4.2.2. Détermination du maximum de nucléation dans le verre LS33	147
4.2.2.1. Protocole d'étude	147
4.2.2.2. Résultats par DRX et Spectroscopie Raman	148
4.2.2.3. Conclusions	150
4.2.3. Etude de la cristallisation du verre LS33.....	150
4.2.3.1. Méthodes et protocoles mis en place.....	150
4.2.3.2. Résultats de l'étude ex situ	151
4.2.3.3. Résultats de l'étude in situ.....	157
4.2.3.4. Conclusions	159
4.2.4. Etude du verre LS33 par spectroscopie d'impédance	159
4.2.4.1. Décomposition du diagramme d'impédance du verre LS33 avant traitement thermique	159
4.2.4.2. Etude de la contribution nommée « artéfact »	162
4.2.4.3. Evolution de la réponse du verre LS33 en spectroscopie d'impédance à basse température ($T \leq 150^{\circ}\text{C}$) ..	164
4.3. ETUDE DE L'IMPACT DU TAUX DE LITHIUM SUR LA REPOSE ELECTRIQUE DES VERRES LS	166
4.3.1. Présentation des compositions de verre LS	166
4.3.2. Résultats des mesures d'impédance des verres LS	168
4.4. ETUDE DE LA NUCLEATION DU VERRE DE REFERENCE LS33 PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE	170
4.4.1. Nucléation dans le verre LS33 (référence) : Observations ex situ.....	170
4.4.2. Nucléation du verre LS33 : mesure d'impédance in situ	173
4.5. ETUDE DE LA NUCLEATION DU VERRE LS33 SUITE A L'AJOUT DE PHOSPHORE	176
4.5.1. Présentation des compositions des verres.....	176
4.5.1.1. DSC des verres LS33-xP	176
4.5.1.2. Etude de la cristallisation des verres LS33-xP par DRX in situ	179
4.5.2. Etude de la nucléation par spectroscopie d'impédance des verres prétraités (ex situ)	180
4.5.3. Etude de la nucléation par spectroscopie d'impédance in situ	185
4.6. ETUDE DE LA CRISTALLISATION DES VERRES LS33-XP PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE	189
4.6.1. Cristallisation dans le verre LS33 (référence) : Observations ex situ	189
4.6.2. Cristallisation du verre LS33 : mesure d'impédance in situ	192
4.6.3. Cristallisation dans le verre LS33 contenant du phosphore comme agent de nucléation, : Observations ex situ	194
4.6.3. Cristallisation dans le verre LS33 avec agents de nucléation, phosphore : mesure d'impédance in situ	197
4.7. ETUDE DE LA SEPARATION DE PHASE PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE IN SITU DU VERRE LS27	204
4.8. CONCLUSIONS DU CHAPITRE 4	207

ANNEXES CHAPITRE 4 :	209
CHAPITRE 5 : ETUDE DE LA CRISTALLISATION DE VERRES D'ALLUMINOSILICATE DE LITHIUM (LAS)	221
5.1. OBJECTIFS DE L'ETUDE	221
5.2. PROPRIETES ET PRESENTATION DES VERRES LAS-XP	222
5.2.1. <i>Etude de la cristallisation des verres LAS-xP par DSC</i>	223
5.2.2. <i>Etude de la cristallisation des verre LAS-XP</i>	225
5.2.2.1. Résultats de l'étude ex situ	225
5.2.2.2. Résultats de l'étude in situ	226
5.2.3. <i>Etude des verres LAS-xP par spectroscopie d'impédance</i>	228
5.2.3.1. Décomposition du diagramme d'impédance du verre LAS-OP avant traitement thermique	228
5.2.3.2. Mobilité ionique dans les verre LAS-xP avant traitement thermique	229
5.3. ETUDE PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE DES VERRES LAS-XP	231
5.3.1. <i>Etude de la Nucléation par spectroscopie d'impédance</i>	231
5.3.1.1. Observations ex situ	231
5.3.1.2. Mesure d'impédance in situ	233
5.3.2. <i>Etude de la cristallisation des verres LAS par spectroscopie d'impédance</i>	235
5.3.2.1. Observations ex situ	235
5.3.2.2. Mesure d'impédance in situ	238
5.4. CONCLUSIONS DU CHAPITRE 5	242
CHAPITRE 6 : ETUDE DE LA DEMIXTION DANS LES VERRES DE BOROSILICATE DE SODIUM (NBS)	247
6.1. OBJECTIFS DE L'ETUDE	247
6.2. PRESENTATION DE LA COMPOSITION DE VERRE NBS	248
6.3. ETUDE DE LA SEPARATION DE PHASE PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE <i>IN SITU</i>	250
6.4. CONCLUSIONS DU CHAPITRE 6	254
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	259
BIBLIOGRAPHIE	267

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse n'aurait pas pu voir le jour sans l'aide et la contribution de nombreuses personnes que je souhaite remercier profondément.

Tout d'abord, merci aux rapporteurs M. Lionel Montagne et M. Mohammed Malki d'avoir accepté de lire mon manuscrit et d'évaluer mon travail.

Merci à M. Jean Rocherullé, grâce à qui j'ai découvert la beauté de l'univers verrier et Mme. Christel Laberty-Robert d'avoir tous deux accepté d'être examinateurs dans ce jury.

Mes sincères remerciements également à l'ANRT pour le financement de cette thèse, Daniel Ricoult et Jean-Jacques Theron du CETC de m'avoir permis d'effectuer cette thèse dans de bonnes conditions.

Je tiens à remercier profondément Mme. Armelle Ringuedé et Mme. Monika Backhaus-Ricoult en tant que directrices de thèse, qui ont continué à croire en moi et à m'aider à avancer tout au long de ces trois années, par un suivi sans faille de l'évolution scientifique notamment dans ma formation à la spectroscopie d'impédance et par un grand soutien de leur part même dans les moments les plus durs.

Merci à mes co-encadrant Mme. Odile Majérus et M. Daniel Caurant qui m'ont aidé dans la réalisation et le choix des verres, ainsi qu'à leurs analyses structurales et m'ont accompagné dans la formation des différentes techniques d'analyses nécessaires au bon déroulé de cette thèse.

Un merci spécial à mes collègues américains, M. Bryan Wheaton pour la réalisation et l'analyse des DRX *in situ* et M. Ling Cai pour la réalisation de certaines mesures d'impédance.

Je tiens à remercier chaleureusement tous mes collègues du CETC pour leurs nombreuses contributions au cours de ce projet : Damien Lenord et Serge Horion pour la réalisation (parfois compliquée) des fontes de verre, Tony Montigny, Gilles Cadot et Jean-Louis Rouxel pour l'usinage (non conventionnel) des verres et surtout de leur rapidité dans la réalisation de ces usinages. Stéphane Berre et Pierre Voisin pour les analyses thermiques, Peggy Georges, Sandrine Brecy et Guillaume Destre pour les analyses chimiques des compositions de verre, Anne Crochet pour la réalisation des images MEB, d'une incroyable rapidité dans cette fin de thèse. Mais aussi à toute l'équipe Matériaux pour leur soutien et leur implication dans les discussions scientifiques tout au long de cette thèse mais aussi de mon alternance.

Merci au C2RMF pour m'avoir donné accès à l'analyse MEB et M. P. Lehuède pour son assistance dans la réalisation et l'interprétation des images MEB.

Un grand merci à M. Thibault Charpentier du CEA Saclay pour les analyses RMN réalisées à la fin de cette étude.

Merci à M. Laurent Cormier pour le prêt de la platine chauffante nous ayant permis la réalisation des analyses Raman *in situ*.

Mes remerciements se portent aussi à l'institut Pierre-Gilles de Gennes pour la réalisation des électrodes d'or et à Bruno Berini, Yves Dumont et André Grishin du Groupe d'Etude de la Matière Condensée à Versailles pour leur accueil chaleureux et la réalisation (parfois dans l'urgence la plus totale) des électrodes de platine.

Un merci particulier à Mme. Valérie Albin pour la réalisation des analyses DSC, son aide précieuse dans la réalisation des très nombreux diagrammes normalisés (qui ont longuement occupé son confinement) ainsi que son aide constante dans tous nos problèmes quotidiens au laboratoire.

Un très grand merci à Mme. Manon Pilinski pour son apport important dans l'analyse de la microstructure des verres au cours de son stage de master 1.

Sans la bonne humeur et le soutien moral de toute l'équipe I2E, ses permanents, Virginie, Marie-Hélène, Michel et ses non-permanents, doctorants et post-doctorants, jamais ce manuscrit n'aurait existé. Alors un grand merci à André, Junsoo, Aurélie, Cyril, Haitam avec qui nous sommes arrivés et avons terminé en même temps, copains de galère jusqu'au bout, Xuejie, Ersan, Ludo et Simon sans qui les versions papier n'auraient pas vu le jour si facilement.

Le dernier de cette liste de doctorants et pas des moindres, le meilleur vient toujours à la fin, Thomas, merci pour tout. Merci est encore peu, toutes ces pauses, ces discussions, toujours là l'un pour l'autre pendant 3 ans, ça me manquera. Pour se raconter nos déboires mais aussi toujours ensemble pour les mauvaises idées, celles qui remontent le moral des troupes. Merci pour tout ça.

Merci à tous les membres de la LUDI qui n'ont eu de cesse de me montrer leur soutien, de me faire rire et de me faire penser à autre chose que cette thèse, grâce à qui j'ai pu souffler entre deux chapitres.

Merci à mes amis, ma deuxième famille. Thomas et Camille qui m'ont aidée à surmonter beaucoup d'épreuves pendant cette thèse, être les colocataires d'une doctorante n'est pas de tout repos et pourtant vous ne m'avez pas mise dehors, bravo les gars et merci. Un merci tout particulier à Thomas qui a passé des heures à corriger les fautes d'orthographe de ce long manuscrit et à lire en boucle les mêmes chapitres après chaque correction, heureusement qu'il y avait un professeur des écoles dans cette bande. Marina et Emeline, meilleures amies et rayons de soleil de ma vie, qui ont toujours su trouver les bons mots (pas toujours plaisants mais nécessaires) pour m'aider à avancer au mieux et me réconforter au cours de ces 3 ans. Ainsi que Simon, clown de la bande, toujours là pour la déconne et me montrer autre chose que les études mais aussi pour m'aider dans les moments de doute.

Merci à ma famille et plus particulièrement à mes parents, qui m'ont toujours poussée plus loin et au-delà de ce que je me pensais capable. Qui m'ont toujours soutenue, même quand mes choix leur faisaient peur. C'est grâce à vous que notre famille est si soudée et c'est grâce à cela que chacune de vos filles sait que, quoi qu'il arrive, on sera toujours là les uns pour les autres et que tout est possible, vous êtes notre roc et cette thèse en est la preuve. Merci maman, merci papa.

Pour finir merci à Arthur, mon amoureux, aucun mot ne pourrait décrire combien tu m'as aidée et soutenue et combien je t'en suis reconnaissante. Tu me soutiens à chaque décision, chaque étape, chaque moment de doute, merci pour tout.

LISTE D'ABREVIATIONS

	Français	Anglais
ATG	Analyse thermogravimétrique	Thermogravimetric analysis
CNT	Théorie classique de la nucléation	Classical theory of nucleation
CPE	Élément de phase constante	Constante phase element
DRX	Diffraction des rayons X	X-ray diffraction
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage	Differential Scanning Calorimetry
EDX	Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie	Energy-dispersive X-ray spectroscopy
LAS	Aluminosilicate de lithium	Lithium Aluminosilicate
LAS-xP	Aluminosilicate de lithium x = taux de P ₂ O ₅ en %wt	Lithium aluminosilicate x = P ₂ O ₅ rate in% wt
LS	Silicate de lithium	Lithium Silicate
LS2	Disilicate de lithium	Lithium Disilicate
LS33-xP	Silicate de lithium avec 33%mol de Li ₂ O x = taux de phosphore en %wt	Lithium silicate with 33 mol% Li ₂ O x = phosphorus rate in% wt
LSx-Cy	Silicate de lithium avec x%mol de Li ₂ O y = numéro de fusion réalisé à Corning	Lithium Silicate with x %mol Li ₂ O y = number of the melt produced at Corning
LSx-Ey	Silicate de lithium avec x %mol de Li ₂ O - y = numéro de fusion réalisé à l'IRCP	Lithium Silicate with x %mol of Li ₂ O y = number of the melt produced at IRCP
MEB	Microscopie électronique à balayage	Scanning Electron Microscopy
MET	Microscopie électronique en transmission	Transmission Electron Microscopy
NBS	Borosilicate de sodium	Sodium borosilicate
RMN	Résonance magnétique nucléaire	Nuclear magnetic resonance
T_c	Température de sommet du pic de cristallisation	Crystallization peak temperature
T_{CRIT}	Température critique (séparation de phase)	Critical temperature (phase separation)
T_f	Température de fusion	Melting temperature
T_g	Température de transition vitreuse	Glass transition temperature
T_x	Température de début de cristallisation	Onset crystallization temperature

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

La société Corning fait partie des sociétés leader dans le domaine des matériaux à haute valeur technologique. Dans les années 1950, elle est la première à développer les vitrocéramiques qui se retrouvent rapidement dans nos cuisines grâce à la commercialisation d'ustensiles de cuisine. Le développement continu de ces matériaux depuis près de 70 ans leur confère de nombreuses applications comme plaque de cuisson, vitre pare-feu, couronne dentaire, miroir de télescope, etc. L'application de ces matériaux en tant que plaque de cuisson donne lieu en 1990 à la création d'une co-entreprise Corning/Saint-Gobain, nommée Eurokera et permettant le développement d'une large gamme de tables de cuisson en vitrocéramiques fabriquées par la société. L'avantage principal des vitrocéramiques est la possibilité d'obtenir des propriétés difficiles à atteindre avec un verre ou une céramique quand considérés séparément. Dans le cas des plaques de cuisson par exemple, nous pouvons associer une faible dilatation thermique (meilleure résistance en température) à une transparence. Dans le domaine des implants dentaires, de bonnes propriétés mécaniques sont combinées à une translucidité. Le dernier avantage de ces matériaux est leur facilité de mise en forme grâce à des méthodes verrières déjà bien connues.

Les vitrocéramiques sont obtenues dans la plupart des cas par une cristallisation contrôlée de verres parents. Deux étapes sont nécessaires à l'obtention de vitrocéramiques : la nucléation et la croissance. C'est le développement de nos connaissances de cette première étape, la nucléation, qui a permis l'essor des vitrocéramiques, l'étape de cristallisation des verres étant elle connue depuis longtemps. Le contrôle de la nucléation dans l'industrie a pendant longtemps été réalisé de manière empirique, les mécanismes fondamentaux contrôlant la nucléation étant mal connus. Depuis quelques années notre compréhension de ces mécanismes s'accroît grâce au développement des techniques d'analyses telles que la diffraction et l'absorption des rayons X, la microscopie électronique (principalement à transmission) ainsi que la résonance magnétique nucléaire. Ces techniques incluent de plus, un développement *in situ*, permettant le suivi en température et ainsi l'observation directe ou indirecte de certains mécanismes de nucléation. Les études récentes révèlent des mécanismes complexes spécifiques à chaque système. L'entreprise Corning développe depuis quelques années un pôle de recherche fondamentale dédié à l'amélioration de la compréhension des mécanismes de nucléation et de croissance, c'est dans ce cadre que se place ce travail de thèse CIFRE.

Notre projet de thèse a pour but d'améliorer nos connaissances fondamentales sur les phénomènes de préparation des vitrocéramiques, à la fois le phénomène de nucléation/croissance, sans et avec agent de nucléation, et celui de séparation de phase. Pour cela nous avons mis en œuvre une méthode d'analyse peu exploitée dans le domaine des verres, la spectroscopie d'impédance. Cette technique permet d'accéder à l'impédance des verres et de décorrélérer les différentes phases présentes dans les matériaux grâce aux différences de mobilités des ions porteurs de charges. Afin de développer cette technique au mieux, elle sera comparée à différentes techniques déjà utilisées dans la caractérisation des vitrocéramiques, comme la diffraction des rayons X, la spectroscopie Raman et différentes techniques de microscopie.

Afin de mener au mieux ce travail de thèse, nous avons choisi des verres avec différents types de nucléation et/ou cristallisation qui semblaient être adaptés à des avancées progressives dans la compréhension de l'évolution du verre au cours de sa céramisation par spectroscopie d'impédance. Notre choix s'est porté dans un premier temps sur des verres binaires, $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$. Le lithium a été choisi

comme ion porteur de charge pour sa grande mobilité dans les verres. Puis nous avons étendu notre étude à des verres plus complexes, d'aluminosilicate de lithium. Nous avons dû ajouter un verre de borosilicate de sodium pour pouvoir démontrer une démixtion d'un verre par spectroscopie d'impédance. L'influence d'un agent de nucléation sur la céramisation des verres a aussi été étudiée en spectroscopie d'impédance. Notre choix s'est porté sur le P_2O_5 , déjà étudié dans une thèse CIFRE précédente. Le mécanisme associé à cet agent de nucléation reste mal connu et pourrait être mieux identifié par une étude en impédance.

Ce manuscrit de thèse est composé de 6 chapitres. Le premier est une revue bibliographique sur les verres et les vitrocéramiques. Une première partie est dédiée aux généralités sur le verre et les vitrocéramiques. Leur définition donnée dans la littérature, leur structure ainsi qu'une présentation de la théorie classique de la nucléation. Nous présenterons ensuite en détail le verre de disilicate de lithium et la famille des aluminosilicates de lithium, leur structure ainsi que leur cycle de céramisation. S'ensuit alors une revue sur ce que nous connaissons jusqu'à aujourd'hui de l'impact du phosphore dans ces verres, son rôle dans la nucléation et nous clôturerons cette partie avec un résumé des travaux de thèse réalisés précédemment sur cet agent de nucléation. Nous présenterons ensuite les verres à séparation de phases, la démixtion et sa thermodynamique ainsi que la composition du verre utilisées dans cette thèse pour étudier la démixtion du verre. Nous concluons ce chapitre par une partie relatant les différentes études sur les verres et leurs phénomènes thermiques contenant des analyses par spectroscopie d'impédance. Le deuxième chapitre présente les méthodes expérimentales utilisées dans cette thèse.

Le troisième chapitre décrit la fabrication des électrodes conductrices utilisées pour réaliser les mesures d'impédances. Après une partie bibliographique sur la fabrication d'électrodes, un cahier des charges sera défini d'après les objectifs de ce travail de thèse. Ensuite les résultats expérimentaux seront montrés et permettrons de définir comment notre choix a été orienté vers la réalisation d'électrodes faites par dépôt de Pt.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude approfondie des verres de silicate de lithium par spectroscopie d'impédance. Il commence par une description de leurs propriétés thermiques. Puis nous présentons l'étude des verres LS avec 27 à 36% molaires de Li_2O avant traitement thermique par spectroscopie d'impédance. Puis nous nous sommes concentrés sur le verre stœchiométrique LS2 afin d'identifier l'apport de la spectroscopie d'impédance dans l'étude de la nucléation et de la cristallisation de ce verre avec et sans phosphore. Nucléation et cristallisation sont étudiés à la fois après thermique des verres (étude *ex situ*) et en température au cours du traitement thermique (étude *in situ*).

Dans le chapitre cinq nous appliquons le type d'étude réalisée sur les verres de silicate de lithium aux verres d'aluminosilicate de lithium. Pour cette famille de verre, nous avons fait varier uniquement le taux de phosphore et étudié son impact sur la nucléation et la cristallisation des verres.

Le chapitre 6 montre avec l'exemple d'un seul verre de borosilicate de sodium où la méthode d'analyse par spectroscopie d'impédance est utilisée pour visualiser et étudier la démixtion un verre.

Finalement nous terminerons ce manuscrit par la conclusion de cette étude reprenant les différents résultats obtenus dans cette thèse et les perspectives qui en découlent.

Chapitre 1 :

Etat de l'art

CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART

Introduction

Cette thèse constitue une première réalisation de mesures par spectroscopie d'impédance sur des matériaux tel que le verre au sein de l'équipe I2E de l'IRCP. Ainsi, nous avons souhaité poser des éléments théoriques sur les verres et les vitrocéramiques dans la partie bibliographique avant d'aborder plus spécifiquement un état de l'art sur les travaux reportés dans la littérature alliant caractérisation de verres et de vitrocéramiques par spectroscopie d'impédance. Il nous paraissait essentiel de définir ce qu'est un verre, sa céramisation et donc une vitrocéramique.

Au-delà des deux premiers paragraphes de ce chapitre seront présentés les matériaux qui feront l'objet de caractérisation par cette méthode de spectroscopie d'impédance. Il s'agit des matériaux des familles silicate de lithium (LS), puis aluminosilicate de lithium (LAS) avec l'impact de l'ajout de phosphore comme agent de nucléation dans ces deux familles de verre et enfin les caractéristiques des verres à séparation de phase.

Enfin, nous présenterons la spectroscopie d'impédance, le développement de cette méthode et les résultats majeurs de la littérature qui correspondent à l'objectif de cette thèse avec la mise en évidence des signatures de la nucléation et de la croissance des cristaux dans les matériaux présentés précédemment.

1.1. LE VERRE

1.1.1. Histoire des verres d'oxydes silicatés

Selon la légende de Pline l'Ancien (23-79 ap. J.C.) la découverte du verre serait l'œuvre de marchands phéniciens qui se seraient arrêtés sur les rives sableuses du fleuve Bélos (dans la région de l'actuel golfe arabe). Transportant des blocs de natron (qui ne sont autre que du carbonate de sodium hydraté, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ils décidèrent de s'en servir comme support pour leurs marmites au moment de faire cuire leurs aliments. L'histoire raconte alors qu'ils auraient vu s'écouler une substance inconnue à la suite de la fonte du natron et de sa réaction avec le sable. Ils l'auraient aussitôt appelé verre. C'est ainsi que les Égyptiens se seraient appropriés cette découverte et auraient commencé à faire fondre du sable et du natron dans des fours appropriés afin de réaliser leur propre verre. [1 ; 2]

Malheureusement, cette légende paraît peu probable, l'élaboration du verre en présence de fondant nécessite tout de même une température autour de 1300 °C.

Le verre se trouve facilement dans la nature et notamment sous forme d'obsidienne (verre naturel d'origine éruptive). Ainsi on comprend facilement que les premières utilisations de verre par l'Homme datent de plus de 100 000 ans. Nos ancêtres s'en servaient pour fabriquer des outils, des armes coupantes et des bijoux (figure 1.1.c).

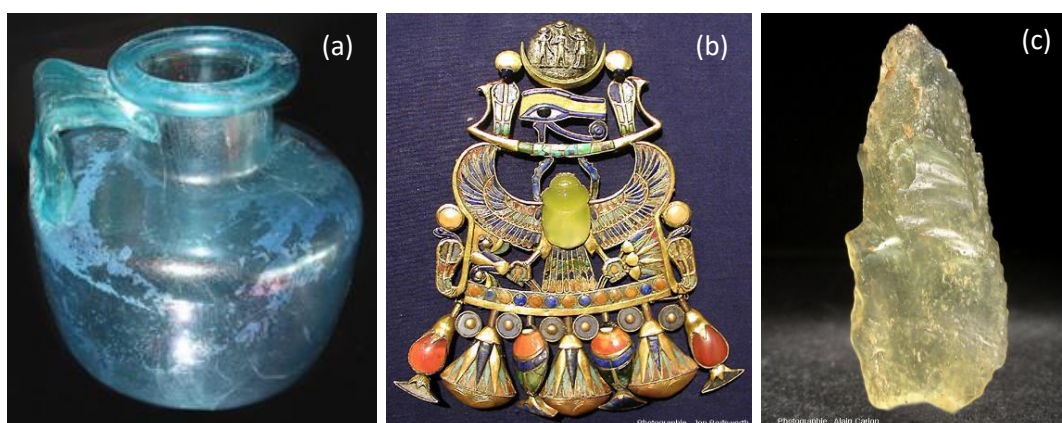


Figure 1.1 : a. Vase, musée du forum Palatin de Rome 79 après J-C ; b. Le pectoral de Toutankhamon, Droits réservés - © 2008 Jon Bodsworth, Le scarabée central est taillé dans du verre libyque ; c. Outil préhistorique en verre libyque, droits réservés - © 2013 Alain Carion.

Il y a environ 5 000 ans en Mésopotamie, en Syrie ou en Égypte l'Homme commence à fabriquer lui-même le verre. Celui-ci est loin d'être transparent ou même translucide. Les premiers verres sont opaques de couleur verte ou bleue. Ce n'est qu'aux environs de 1500 av. J.C. que les verres deviennent translucides grâce à l'amélioration des fours qui permettent d'atteindre une température plus élevée et donc un meilleur affinage et une meilleure homogénéisation du verre. Déjà en l'an -4000 av. J.C., on voit apparaître l'émail dans le décor de poterie avec par exemple la nécropole de Suse en actuel Iran (substance vitreuse constituée d'un fondant incolore, auquel on va donner des couleurs en ajoutant des oxydes métalliques). [3]

C'est au I^{er} siècle av. J.C., en Syrie, que l'on invente la canne à souffler qui permet l'apparition du verre soufflé (figure 1.1.a). Au III^{ème} siècle on découvre le verre incolore, qui est obtenu en ajoutant du

manganèse qui joue le rôle de purificateur dans les verres, on l'appelle « savon des verriers », qui permet d'oxyder le fer II en fer III bien moins coloré. En effet le verre est naturellement teinté de vert dû à la présence d'oxydes métalliques (comme l'oxyde de fer) contenus dans le sable.

Entre le V^{ème} et le X^{ème} siècle deux techniques apparaissent permettant l'essor du verre plat et de la fabrication des vitraux. La première de ces techniques est le soufflage en couronne : un vase soufflé à fond plat est ensuite tourné face à l'ouverture d'un four. La seconde technique est le soufflage en manchon : un cylindre de verre obtenu par l'allongement de la paraison cueillie par le verrier est ensuite fendu, ramolli et aplati. Le verre à vitre commence à se démocratiser au début du XIV^e siècle après la création en France, de la première verrerie à vitre à Bézu-la-Forêt dans l'Eure, conjointement à l'invention des feuilles planes par Philippe Cacqueray.

Ce n'est qu'au XX^{ème} siècle que se profile une nouvelle révolution dans l'histoire du verre avec l'apparition des verres techniques aussi appelés verres spéciaux (par exemple, les verres trempés pour utilisation tactile, ou encore les fibres optiques). L'augmentation de la recherche scientifique au cours des dernières décennies a permis de découvrir de nouvelles utilisations (fibre optique) pour ce matériau en exploitant d'autres propriétés que sa transparence, réflexion, facilité de mise en forme, résistance aux chocs. Aujourd'hui, le verre est un produit courant dans nos sociétés occidentales et il est difficile de s'imaginer qu'un produit comme celui-ci était encore il y a quelques siècles un produit de luxe symbolisant de ce fait le pouvoir. Mais, le verre continue de fasciner la communauté scientifique qui ne cesse de lui découvrir de nouvelles applications ou de nouvelles propriétés, cependant de très nombreuses questions demeurent quant à leur structure à l'échelle atomique.

1.1.2. Définition

Le mot « verre » prend de nombreux sens dans la langue française. Le premier venant en tête et le plus communément utilisé est bien sûr celui du récipient transparent permettant de contenir un liquide. Nous pouvons aussi penser aux verres de montre ou verres de lunette. Mais ici nous allons focaliser notre attention sur le matériau dont est composé ces objets. Même si beaucoup de ces objets sont maintenant fabriqués à base de polymères (verre organique), le verre minéral et en particulier silicate reste l'un des matériaux les plus utilisés au monde. Il est donc intéressant de se demander comment il est défini, par son histoire, ses propriétés qu'elles soient physiques, mécaniques ou chimiques. Qu'est-ce qui le distingue des autres matériaux à l'échelle atomique ? Quelles sont ses particularités ?

Le mot verre vient du verbe latin *videre* qui signifie « voir » qui a donc donné le nom de *vitrum* (*vidtrum* qui signifie « verre ») et dont nous pouvons donner la définition de : transparent, qui fait voir. [4]

A partir de ce cela une première définition est admise. Le verre est un matériau dur, fragile et transparent obtenu à base de silice et de fondant (carbonates de sodium ou de potassium). [5]

Cette définition pose problème auprès de la communauté verrière car elle exclut un nombre important de matériaux comme les verres métalliques, d'halogénures, de chalcogénures et organiques. Dans son livre « verres et état vitreux » en 1982, J. Zarzycki [6] propose une nouvelle définition pour ce matériau en se basant sur ses propriétés structurales. Il oppose alors la définition du cristal et du verre.

Les solides cristallisés se définissent comme présentant un état organisé de la matière. Ils comprennent à la fois un ordre à courte, moyenne et longue distance. [7 ; 8] Les solides amorphes, comme le verre, quant à eux sont dépourvus d'ordre à longue distance [9]. Seul l'ordre à courte, voire à moyenne

distance, existe. Cet arrangement d'atomes est aussi désordonné que celui d'un liquide mais se trouve figé dans le cas des verres.

Le verre est aussi défini par J. Zarzycki par la caractéristique suivante : les verres ont une température de transition vitreuse, T_g , séparant le domaine du verre ($T < T_g$) de celui du liquide surfondu ($T \geq T_g$). Elle est observable par exemple en calorimétrie différentielle à balayage (DSC – *Differential Scanning Calorimetry*) (figure 1.2) par une augmentation de la pente de dH/dT du système, lors du chauffage du verre quand la région de transition vitreuse est franchie, correspondant au passage de l'état solide amorphe, dur et fragile à l'état de liquide surfondu, visqueux et malléable, conduisant à une plus forte consommation de chaleur provoquant un effet endothermique. Lorsque la température augmente la structure du liquide surfondu va ensuite progressivement laisser place à un état organisé et cristallisé de la matière, pouvant contenir une ou plusieurs phases cristallines (si le liquide est suffisamment fluide et si la vitesse de chauffe n'est pas trop rapide), visible par le pic de cristallisation, T_c , sur le thermogramme typique en figure 1.2. Si la température augmente encore les cristaux formés vont fondre, la température de fusion T_f ou de fusion partielle est alors atteinte. Cette définition peut alors être résumée de cette façon : le verre est un solide non cristallin dont un phénomène de transition vitreuse est observable lors du chauffage du matériau.

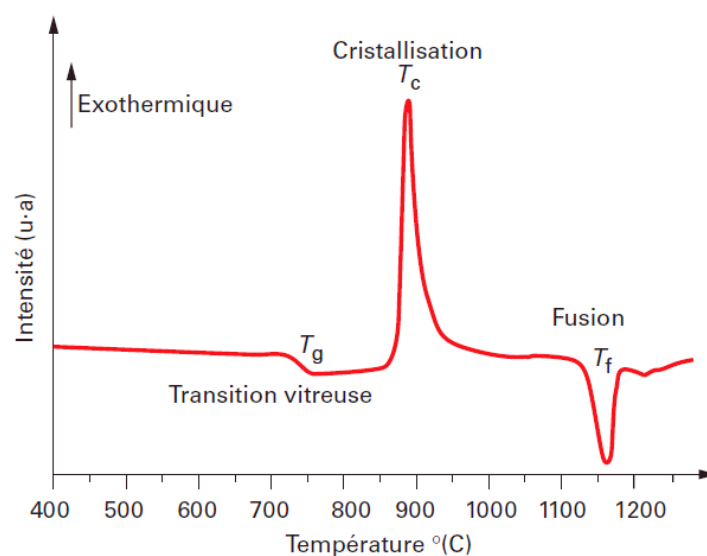


Figure 1.2 : Thermogramme DSC typique au cours du chauffage d'un verre montrant les trois températures caractéristiques T_g , T_c et T_f [10]

Même si la définition de J. Zarzycki reste la plus communément admise dans le domaine verrier, E. D. Zanotto et J. C. Mauro [11] apporte une autre théorie en 2017. Ils exposent le verre comme un matériau liquide dont la viscosité, même élevée, engendre le fluage de celui-ci, sur un temps infini non observable à l'échelle de temps observable par l'homme. Il distingue grâce à cette propriété le verre de la famille des matériaux amorphes.

En effet, ils expliquent que la différence entre les solides amorphes et les verres est leur évolution au cours du temps. Là où donc le verre va fluer et se déformer de façon macroscopique, comme expliqué dans le schéma récapitulatif en figure 1.3, les matériaux amorphes, autre que le verre, vont eux évoluer vers un état organisé de la matière, énergétiquement plus stable.

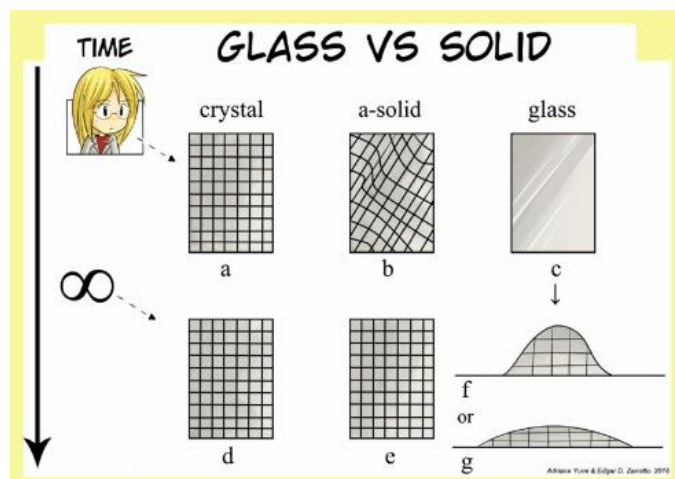


Figure 1.3 : Schéma représentatif de l'évolution de la structure du cristal opposé à celle du verre, à l'échelle humaine et à un temps infini, tiré de l'étude de E. D. Zanotto et J. C. Mauro. [11]

1.1.3. Considérations thermodynamiques de la formation du verre

Le verre est le plus souvent obtenu par refroidissement très rapide d'un liquide, trempe. Lorsque l'on abaisse la température du liquide jusqu'à la température de fusion (T_f) ou de liquidus, nous observons une diminution linéaire des variables thermodynamiques telles que le volume (V) et l'enthalpie (H). Si la vitesse de refroidissement du système est suffisamment rapide pour que $T < T_g$, entraînant une viscosité élevée, le liquide surfondu n'aura pas le temps de cristalliser au cours du refroidissement et se trouve alors dans un état métastable. La viscosité de ce liquide va alors beaucoup augmenter lors du refroidissement. Quand cette viscosité atteint environ 10^{12} Pa s, on observe une rupture de pente dans la variation du volume et de l'enthalpie (figure 1.4). Celle-ci est due à l'incapacité du système à se réorganiser rapidement et à atteindre l'équilibre local.

Le matériau a alors une structure et une viscosité correspondant à un liquide surfondu. La structure est la même que celle du liquide, sans ordre à longue distance mais sa viscosité est assez élevée pour permettre la mise en forme du matériau qui est donc assez malléable. La température correspondant à cette rupture de pente est appelée transition vitreuse (T_g). Sous cette température ce matériau est appelé « verre », sa structure est figée, elle est la même que celle du liquide surfondu mais la viscosité du matériau est telle qu'aucune mise en forme n'est possible sans rompre le matériau qui devient alors dur et cassant (comportement de solide). (Figure 1.5) [12]

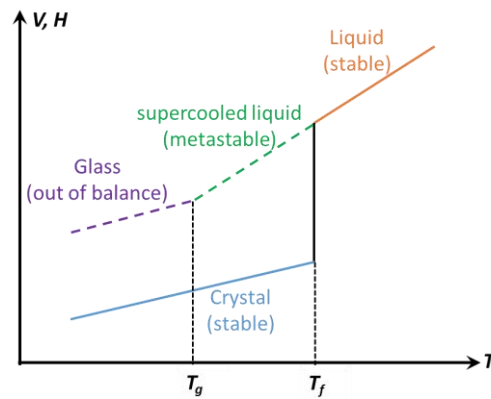


Figure 1.4 : Variation de l'enthalpie et du volume d'un verre en fonction de la température, extrait de [13]

La T_g d'un verre peut être déterminée en observant les variations de propriétés physiques en fonction de la température telles que l'indice de réfraction, l'enthalpie (DSC) (figure.1.2) ou encore la conductivité électrique en fonction de la température. En effet, on constate un changement systématique de la pente de la courbe représentant ces propriétés en fonction de la température lorsque l'on passe la T_g . [13]

Ce phénomène est très important pour les verriers car il est réversible. Il permet alors de diminuer la viscosité du matériau ce qui le rend plus malléable facilitant sa mise en forme sans en changer sa structure.

1.1.4. Structure du verre

Le verre contrairement aux matériaux cristallins ne comporte pas d'ordre à longue distance à la différence des cristaux présentant un ordre à courtes, moyennes et longues distances, comme visible figure 1.5.

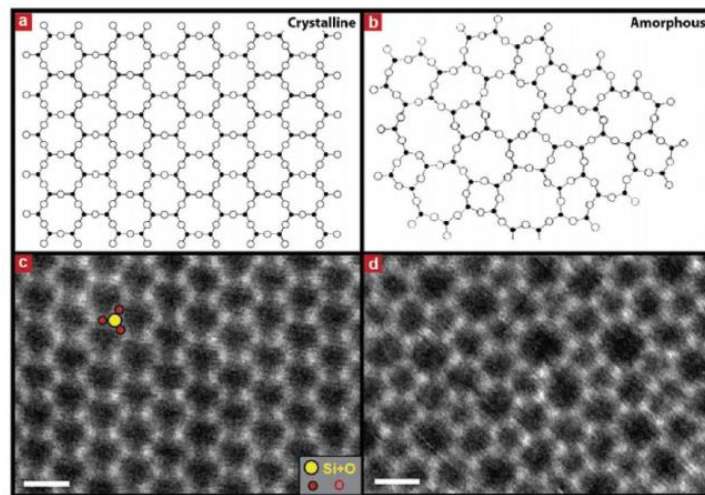


Figure 1.5 : a. Schéma du réseau ordonné des anneaux de tétraèdres $[SiO_4]$ dans la silice cristalline ; b. Réseau désordonné dans la silice vitreuse selon Zachariasen [14] (angles variables Si-O-Si entre tétraèdres), anneaux de tétraèdres reliés de taille variable. c. Structures 2D de la silice cristalline ; d. silice vitreuse observée par microscopie électronique, d'après l'étude de Huang et al. [15] Barre d'échelle : $5\text{\AA}$. Forte ressemblance entre le schéma de Zachariasen et l'image MEB de Huang séparés de plus de 80 ans.

Le verre est un matériau non-cristallin et présente uniquement un ordre à courte distance $<10\text{\AA}$. Le verre n'est pas le seul matériau présentant ces propriétés, nous retrouvons aussi dans cette catégorie, certains polymères thermoplastiques ou thermodurcissables, les plus répandus étant le PVC et le polystyrène.

La façon la plus communément admise dans le monde scientifique pour reconnaître un verre est la présence d'une température de transition vitreuse et l'absence d'ordre à longue distance (observable par DRX), définie au paragraphe précédent.

Il existe de nombreux types de verres, dont les verres inorganiques pouvant être répartis en 10 catégories :

- Verres sodocalciques ; verres au plomb ; verres borosilicatés ; verres oxyazotés ; verres d'aluminosilicates ; verres de fluorures ; verres de phosphates ; verres de chalcogénures ; verres métalliques et verre de quartz.

Dans les travaux de cette thèse, nous allons nous intéresser à des verres d'oxydes, silicates alcalins et aluminosilicates alcalins.

La structure des verres d'oxydes peut être simplifiée en deux zones :

- Le réseau percolant constitue le squelette du verre et contient les cations formateurs de réseaux tridimensionnels, créant des liaisons à fort caractère covalent. Dans les verres de silicates alcalins et aluminosilicates alcalins les formateurs de réseaux seront Si^{4+} (SiO_2) ainsi que Al^{3+} (Al_2O_3) (formateur de réseau s'il est associé à d'autres cations permettant de compenser sa charge, ex : Na^+). Ce réseau est donc composé uniquement d'oxygène pontant, Si-O-Si ou Si-O-Al, par exemple.
- Le réseau généralement non-percolant (excepté pour les fortes concentrations en alcalin où ce réseau peut percoler) est constitué de cations modificateurs de réseau, dans notre cas nous utiliserons uniquement des alcalins comme Na^+ ou Li^+ qui sont à l'origine de la formation d'atomes d'oxygène non-pontants (Si-O^-) dans le réseau vitreux suivant l'équation (1.1) :



Ces oxydes alcalins M_2O sont des sources de fondants pour les verres silicates ou aluminosilicates, ce qui engendre une diminution de la viscosité du verre et une diminution de la température du liquidus du système. Ceci est lié à la formation d'oxygène non-pontant permettant de diminuer la rigidité du réseau vitreux (augmentation du caractère ionique du verre), abaissant donc la quantité de réseau percolant.

Le dernier élément utilisé dans les verres étudiés dans cette thèse, est le bore, il est souvent introduit dans la composition des verres de silicate en quantité significative (verre Pyrex®, verre nucléaire...). L'objectif de cet ajout est de diminuer la température de fusion des verres. En effet, le bore est un agent fondant et permet donc de diminuer la température du liquidus. Il est parfois préféré aux alcalins car c'est un formateur de réseau et donc permet de fortifier le réseau vitreux. *A contrario*, l'ajout d'alcalins engendre une dépolymérisation du réseau et donc diminue la durabilité du matériau (le rend plus sensible à l'hydrolyse par l'eau contenue dans l'atmosphère), même si cet effet existe aussi avec le bore, il est moindre.

Le bore est alors présent sous deux formes : BO_3 et BO_4^- , lorsqu'il est en coordinance 4 et se comporte dans le réseau comme les ions Al^{3+} . La différence est que l'oxyde B_2O_3 conduit facilement à un verre contrairement à Al_2O_3 . L'alumine facilite alors dans les verres utilisés dans cette thèse la cristallisation du réseau vitreux.

1.2. LES VITROCERAMIQUES

1.2.1. Histoire des vitrocéramiques

Lorsque l'on entend le mot « vitrocéramique » il est très courant de penser aux plaques de cuisson. Mais l'univers de ces matériaux est très large même si, relativement jeune par rapport à l'univers du verre.

L'idée de réaliser une céramique à partir de la cristallisation d'un verre a été émise en France pour la première fois en 1739 par René-Antoine Ferchault de Réaumur dans le mémoire qu'il lut à l'Académie royale des sciences. Il donna dans ce mémoire le procédé qui lui permettait de transformer le verre commun, silicates sodocalciques en une sorte de porcelaine, qui sera nommé par la suite « Porcelaine de Réaumur ». [16]

Mais ce n'est réellement qu'en 1953 que les vitrocéramiques ont été découvertes par le scientifique S. Donald Stookey, alors employé de l'entreprise Corning Glass Works aux Etats-Unis. Cette découverte inattendue permit à l'entreprise Corning de développer de multiples vitrocéramiques. Certains éléments ajoutés dans la matrice (oxydes de titane, zircone...) permettent d'obtenir une nucléation dans la masse et donc une cristallisation plus homogène et non seulement en surface. [17]

Les vitrocéramiques trouvent aujourd'hui de nombreuses applications. Ce fort intérêt pour les vitrocéramiques est dû à la grande variation de leurs propriétés, qu'il est aujourd'hui possible de contrôler. En effet, elles peuvent présenter de très bonnes propriétés de résistance aux chocs thermiques, dues à un coefficient de dilatation thermique faible, parfois négatif, des cristaux formés dans la matrice vitreuse. Nous utilisons donc beaucoup de vitrocéramiques dans nos cuisines où elles sont soumises fréquemment à de brutales variations de températures. Nous y trouvons des plaques de cuisson ou encore des ustensiles de cuisine.

Elles trouvent d'autres applications moins connues. Certaines vitrocéramiques ont des propriétés de résistance mécanique exaltées par la présence des cristaux. Nous les utilisons dans le domaine de la téléphonie, afin d'accroître la résistance mécanique de certains smartphones, en tant que renfort arrière des coques. Mais aussi dans le domaine de l'armement, pour la confection du radôme de missiles balistiques.

Elles trouvent aussi des applications dans le domaine biomédical, comme substitut, support ou précurseur pour les os et les dents. Ces vitrocéramiques sont à la fois biocompatibles et très résistantes aux chocs. L'intérêt de ces matériaux repose sur leur faible coût lié à une mise en forme facile, et des propriétés (résistance mécanique et transport thermique) que ne possèdent pas le verre ou la céramique considérés individuellement.

1.2.2. Définition

Les vitrocéramiques sont des matériaux composites constituées d'une phase vitreuse contenant des cristaux en proportion importante dispersés dans celle-ci.

L'un des procédés permettant l'obtention des vitrocéramiques est la dévitrification induite par un traitement thermique réalisé sur le verre parent. Lors de ce processus de dévitrification, des agrégats se forment (étape de nucléation) dans les verres appelés « germes » ou nucléi qui vont croître par la suite dans la matrice de verre et donner des cristaux (étape de croissance). Les vitrocéramiques

peuvent alors être considérées comme des composites, une matrice vitreuse résiduelle (phase amorphe) renforcée par des cristaux (phase cristalline) dispersés dans la masse. En faisant varier la composition de la matrice, celle de la phase cristalline, la morphologie et la quantité de cristaux, en changeant le traitement thermique ou en modifiant les compositions, il est possible d'obtenir une large gamme de propriétés. Dans l'exemple des plaques de cuisson, les propriétés visées sont la transparence (taille des cristaux inférieure à $\lambda/4$, λ correspond à la longueur d'onde de la lumière incidente) et la résistance aux chocs mécaniques et thermiques. [18]

1.2.3. Théorie de la dévitrification

1.2.3.1. Théorie classique de la nucléation (CNT, Classical Theory of Nucleation)

On peut distinguer la nucléation homogène et hétérogène.

La nucléation hétérogène, est le type de nucléation le plus répandu. Dans des verres parfaits sans aucune contrainte et d'écart à la composition, nous aurions une nucléation homogène. [19] Comme cet état est extrêmement difficile à obtenir, nous sommes confrontés le plus souvent à une nucléation hétérogène, la nucléation a alors lieu sur les impuretés présentes dans la masse ou à partir de la surface. [20 ; 21] Les verres utilisés dans ce travail de thèse sont considérés le plus souvent dans la littérature comme des verres à nucléation homogène sans agent de nucléation, ce sont les verres de silicate de lithium. [22 ; 23]

Lors de la nucléation hétérogène, la formation de germes se produit sur des sites de nucléations préférentiels comme des impuretés, des bulles, des défauts, des agents de nucléation ou de la surface. La croissance des cristaux est souvent cinétiquement limitée par la diffusion des composants dans le verre.

La nucléation hétérogène est contrôlée par la thermodynamique (variation de l'énergie libre) et les cinétiques (barrière d'activation). La thermodynamique considère la variation de l'énergie libre ΔG_v lors de la formation d'un cristal à partir du liquide surfondu (figure 1.6) :

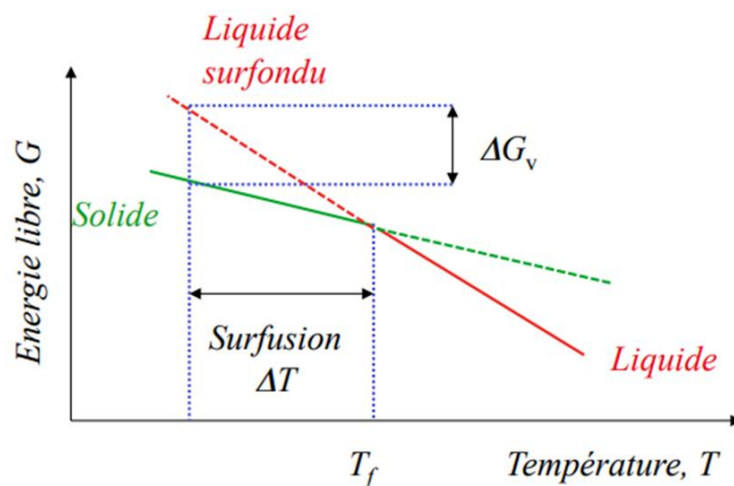


Figure 1.6 : Enthalpie libre du liquide surfondu et du cristal en fonction de la température, en pointillé est représenté l'état métastable [24]

$$\Delta G_v = G_c - G_l < 0, \text{ pour } T < T_f \text{ ou } T_{\text{liquidus}} \quad (1.2)$$

Avec :

- ΔG_v : variation d'enthalpie libre associée à la cristallisation de liquide surfondu, force motrice de la cristallisation
- G_c : enthalpie libre des cristaux
- G_l : enthalpie libre du liquide surfondu

La cristallisation est donc gouvernée par la diminution de l'enthalpie libre entre le liquide surfondu et le cristal. L'énergie d'interface verre-cristal est la barrière d'énergie à surmonter pour que la nucléation dans le verre ait lieu, cela car le rapport S/V est élevé lors de la nucléation (figure 1.7). Il faut que le rayon du germe atteigne la valeur du rayon critique r^* à partir duquel l'énergie de surface est suffisamment faible pour être stable et que le germe puisse croître (figure 1.8).

La diminution de l'enthalpie libre, dans le cas d'un nucleus sphérique de rayon r et de volume $\frac{4}{3}\pi r^3$, est donnée par (1.3) :

$$\Delta G = \Delta G_v \times \frac{4}{3}\pi r^3 > 0 \quad (1.3)$$

La barrière d'énergie de surface est donnée par (1.4) :

$$\gamma \times 4\pi r^2 < 0 \quad (1.4)$$

Avec :

- γ = tension de surface
- $4\pi r^2$ = surface du nucleus sphérique

En combinant l'énergie de surface (terme > 0) et la diminution de l'enthalpie libre (terme < 0), diminution due à la formation d'un nucleus ($G = \Delta G_v \times \frac{4}{3}\pi r^3 + \gamma 4\pi r^2$), nous pouvons alors déterminer le rayon critique d'un nucleus (r^*) ainsi que la barrière d'enthalpie libre associée à la formation d'un germe stable (W^*) :

$$r^* = -2\gamma/\Delta G_v \quad (1.5)$$

$$W^* = \frac{16}{3} \times \frac{\gamma^3}{\Delta G_v^2} \quad (1.6)$$

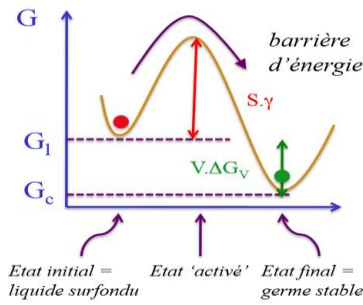


Figure 1.7 : Schéma de l'évolution de l'enthalpie libre du liquide surfondu à la formation d'un germe stable [24]

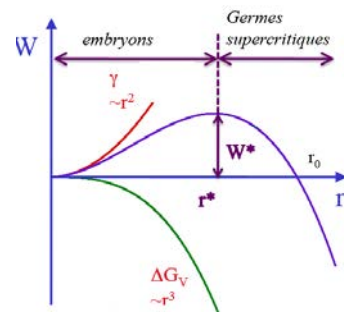


Figure 1.8 : Evolution de l'enthalpie libre d'un embryon sphérique formé au sein du liquide surfondu en fonction de son rayon, montrant la contribution de l'énergie de volume et de sa surface [24]

Si le rayon est plus petit que le rayon critique (r^*), le nucleus ne sera pas stable, il va donc se dissoudre dans le milieu. Si le rayon est plus grand que le rayon critique, le nucleus va pouvoir croître et former un cristal, car l'enthalpie libre du système diminue.

La vitesse de nucléation stationnaire, ou nombre de germes stables formés par unité de temps et de volume, correspond au nombre de germes de taille r^* qui commencent à croître :

$$I = K \exp\left(-\frac{\Delta G' + W^*}{kT}\right) \quad (1.7)$$

K est une constante qui dépend de la surface du germe critique et de la fréquence de vibration des atomes, $\Delta G'$ est l'énergie d'activation de diffusion au voisinage de l'interface (diffusion à très courte distance du germe).

Il fait apparaître à la fois la barrière d'activation à la formation de germe W^* , de nature thermodynamique, et la barrière d'activation au passage de l'interface $\Delta G'$, de nature cinétique. Les deux termes W^* et $\Delta G'$ agissent en sens inverse en fonction de la température si bien que la courbe donnant I en fonction de T admet un maximum (figure 1.9).

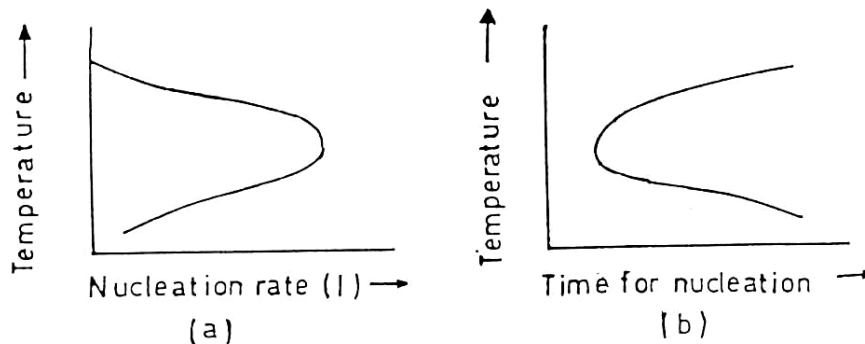


Figure 1.9 : Vitesse de nucléation en fonction de la température

1.2.3.2. Ecart entre expériences et théorie classique de nucléation (CNT)

Des écarts ont été observés entre la théorie classique de la nucléation et les observations expérimentales, notamment par S. Sen et T. Mukerji en 1999 [25] dont la figure 1.10 est extraite. Cette figure montre bien que la CNT permet de reproduire qualitativement les variations des vitesses de nucléation pour différents systèmes, mais environ 20 ordres de grandeurs séparent les valeurs théoriques et expérimentales. Nous n'avons donc pas ici une théorie quantitative.

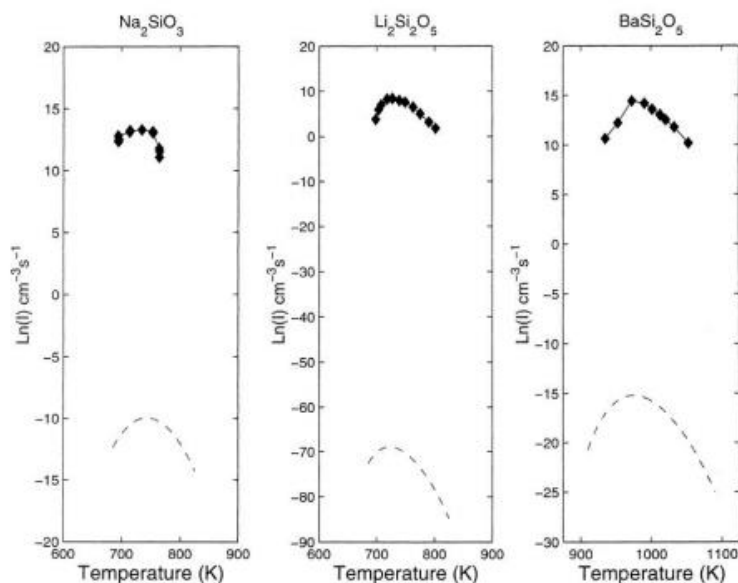


Figure 1.10 : Comparaison des vitesses de nucléation expérimentales (symboles) et celles calculées par la théorie classique de la nucléation (pointillés) dans trois systèmes silicatés présentant théoriquement une nucléation homogène [25]

Plusieurs hypothèses ont été émises pour expliquer l'écart entre l'expérience et la CNT :

- Aucune distinction n'est faite entre les propriétés de la phase cristalline et du germe. Nous leur conférons la même composition, mais il est possible d'avoir des phases intermédiaires métastables aux premiers stades de nucléation. [24]
- Nous caractérisons dans cette théorie la tension de surface de l'interface nucleus/liquide surfondu comme pour une interface macroscopique. La température et l'épaisseur de l'interface pouvant influencer sur ce paramètre ne sont pas considérées.
- L'augmentation de l'énergie élastique lors de la formation du germe est négligée dans le calcul de son enthalpie libre de formation. Or il peut exister une différence de densité importante entre la densité des nucléi et celle du cristal formé.
- Le transport atomique (diffusion) est modélisé par un coefficient qui est relié à la viscosité par la relation de Stokes-Einstein, sans prendre en compte que par exemple dans le cas des systèmes silicatés il existe un découplage entre la mobilité des cations alcalins/alcalino-terreux

et la relaxation du réseau silicaté à des températures proches de la transition vitreuse (zone de température où se produit la nucléation).

1.2.3.3. Croissance cristalline

La quantité et la vitesse d'apparition des cristaux sont limitées par deux facteurs : l'efficacité de la diffusion à l'interface verre-cristal, et le nombre de sites à l'interface disponibles pouvant incorporer des atomes, provenant du liquide surfondu.

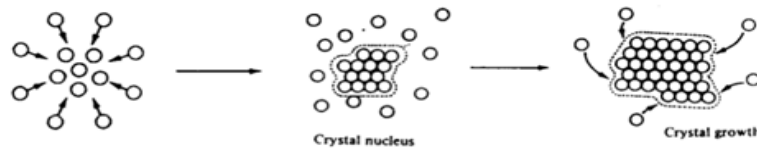


Figure 1.11 : Représentation de la croissance d'un germe de cristal, 1. formation de nucléi sous l'effet des fluctuations au sein du liquide surfondu, 2. augmentation de la taille des germes fort effet de S/V , 3. croissance cristalline, effet S/V négligeable. [24]

L'étape de cristallisation dans un verre est l'étape qui suit celle de nucléation. Une fois les nucléi formés, ils vont pouvoir croître afin de former des cristaux (figure 1.11), s'ils ont atteint leur rayon critique r^* . La cristallisation peut être divisée en différentes étapes. Il est rare que la première phase obtenue soit la phase cristalline la plus stable. La première phase formée va être déterminée par la cinétique et non par la thermodynamique. En effet, comme illustré en figure 1.12, il faut apporter plus d'énergie au système pour pouvoir former la phase la plus stable d'un point de vue thermodynamique.

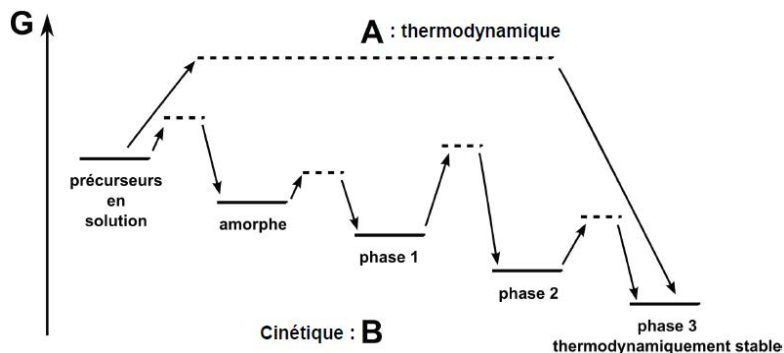


Figure 1.12 : Différence entre un contrôle cinétique (B) et thermodynamique (A) [26]

Par ailleurs, deux types de cristallisations sont à distinguer, comme rapporté en figure 1.13. Les étapes de croissance suivant une cristallisation homogène en volume et inhomogène à la surface sont détaillées ci-dessous :

- La cristallisation en volume [27 ; 28] :
 - 3 étapes de cristallisation : formation des nucléi dans la masse du liquide surfondu, croissance cristalline, formation de la vitrocéramique.

- Elle est souvent due à la présence d'agents de nucléation dans le verre, permettant une nucléation dans l'intégralité du volume de l'échantillon.
- La cristallisation de surface [28] :
 - Nucléation hétérogène et croissance depuis la surface, la nucléation se passe au niveau des défauts du verre, souvent plus présents en surface (rugosité, contraintes, fissures, etc.)
 - Les cristaux vont donc croître vers le centre du verre à partir des germes de surface.

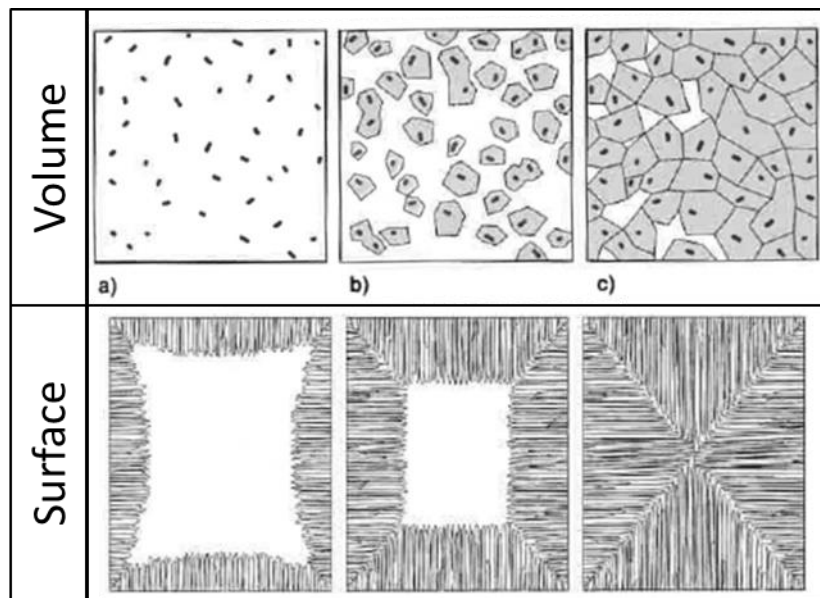


Figure 1.13 : Haut : Nucléation/cristallisation en volume, a. Formation des nucléi, b. croissance des cristaux, c. obtention de la vitrocéramique. Bas : Cristallisation à partir de la surface d'un verre massif, l'évolution présentée de gauche à droite représente la croissance des cristaux au cours du traitement thermique adapté de [28]

La croissance cristalline est contrôlée par trois facteurs :

- La diffusion des unités structurales vers le germe qui se fait à une échelle plus grande que dans le cas de la nucléation.
- La vitesse du passage de l'interface (qui peut être vue comme une réaction chimique).
- La vitesse à laquelle l'énergie libérée par la cristallisation va être évacuée, autrement dit la vitesse du transfert de chaleur à l'interface. Ce point n'est pas abordé car il joue beaucoup moins que les deux premiers facteurs dans les systèmes silicatés (vitesses de croissance peu élevées contrairement aux métaux par exemple).

La figure 1.14 indique la barrière cinétique ΔG_a et le gain d'enthalpie libre (molaire) ΔG_v au passage de l'interface.

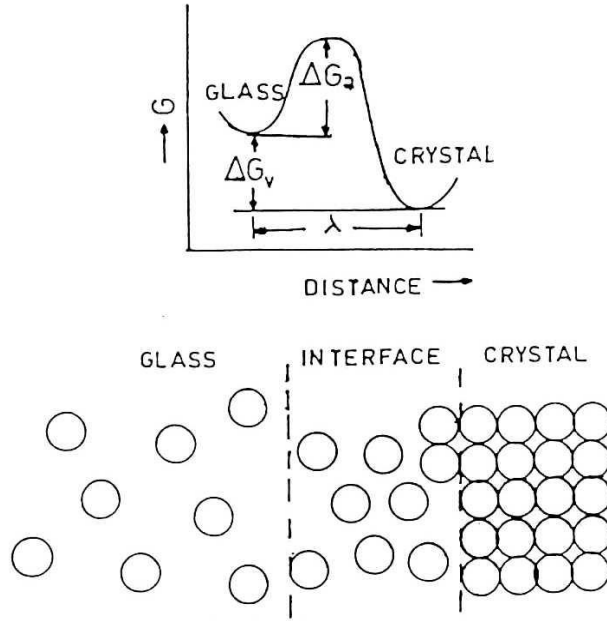


Figure 1.14 : barrière cinétique au passage de l'interface lors de la croissance des cristaux. L'interface cristal-liquide peut être représentée par un double puits de potentiel décalé de la distance de saut λ .

La vitesse de croissance u est égale à la différence entre le nombre d'atomes qui franchissent l'interface dans le sens verre-cristal et le nombre d'atomes qui la franchissent dans l'autre sens :

$$u = \lambda v \exp\left(-\frac{\Delta G_A}{kT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G_v}{RT}\right)\right] \quad (1.8)$$

λ est la longueur caractéristique de l'interface et v est la fréquence de saut près de l'interface. Cette expression est établie dans le cas de la croissance faisant intervenir une interface rugueuse c'est-à-dire présentant de nombreux creux et crans, qui sont autant de sites d'accueil pour de nouveaux atomes (sinon il faut faire intervenir un facteur multiplicatif $0 < f < 1$ représentant la fraction des sites disponibles pour la croissance). La croissance s'effectue à des degrés de surfusion inférieurs à la nucléation du fait que l'énergie de surface ΔG_s peut être négligée dans le cas du grain en cours de croissance.

Aux hautes températures (faibles surfusion ΔT), on peut remplacer l'expression entre crochets par la fraction $\Delta G_v/RT \approx \Delta H_f \Delta T/RT^2$, ΔH_f étant l'enthalpie de fusion. Dans ce cas la vitesse de croissance se réduit à :

$$u = \frac{\Delta H_f \Delta T}{RT^2} v \lambda \exp\left(-\frac{\Delta G_A}{kT}\right) \quad (1.9)$$

Ainsi la courbe représentant l'évolution de la vitesse de croissance en fonction de la température adopte l'allure représentée sur la figure 1.15.

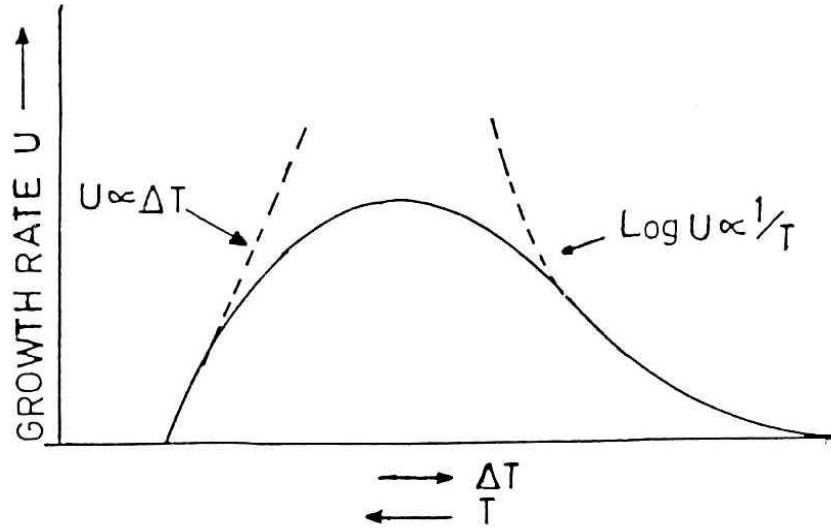


Figure 1.15 : Vitesse de croissance en fonction de la température

Il est intéressant d'expliciter le lien entre la vitesse de croissance et la viscosité η du liquide surfondu. Celle-ci intervient par l'intermédiaire du coefficient de diffusion D , qui lui est inversement proportionnel, dans la relation de Stokes-Einstein (1.10) :

$$D = \frac{kT}{3\pi\eta\lambda} \quad (1.10)$$

D peut être relié à la barrière cinétique de croissance ΔG_a (1.11) :

$$D = \lambda^2 v \exp\left(\frac{-\Delta G_a}{kT}\right) \quad (1.11)$$

Ainsi u peut s'exprimer de la façon suivante (1.12) :

$$u = \frac{kT}{3\pi\eta\lambda^2} \left[1 - \exp\left(\frac{-\Delta G_v}{RT}\right)\right] \quad (1.12)$$

Cette expression traduit bien la forte diminution de la vitesse de croissance lorsqu'on atteint de basses températures, pour lesquelles la viscosité devient élevée.

A partir des considérations que nous avons présentées et notamment à partir de l'allure des courbes de vitesse de nucléation et de croissance en fonction de la température, il est possible de prédire qu'un liquide conduira par refroidissement à un verre si le recouvrement de ces deux courbes est faible (courbes très décalées ou zone de recouvrement où I et u sont peu élevées).

Pour la préparation de vitrocéramiques, les traitements thermiques de dévitrification contrôlée communément adoptés font intervenir deux paliers de température (figure 1.16).

Un palier à température relativement basse au voisinage du maximum de la vitesse de nucléation I peut provoquer une forte nucléation dans le volume, dans l'objectif d'aboutir à une microstructure

fine et uniforme. Cette température est souvent choisie quelques dizaines de degrés au-dessus de la température de transition vitreuse.

- Un palier à température plus élevée pour assurer la croissance des germes.

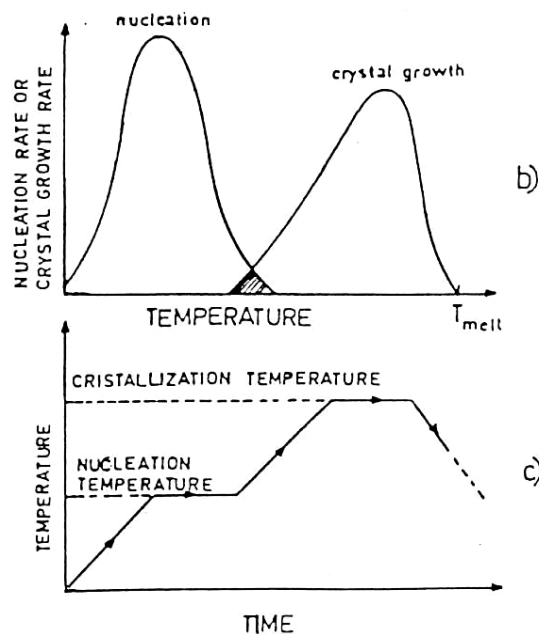


Figure 1.16 : Exemple de traitement thermique de vitrocéramisation

1.2.3.4. Rôle des agents de nucléation

Il existe différents types d'agents de nucléation. Leur rôle est de permettre de contrôler la nucléation, augmentation de la nucléation en volume et augmentation de la cinétique de nucléation. En effet, les agents de nucléation permettent d'homogénéiser la nucléation dans les matériaux, afin de passer d'une cristallisation de surface à une cristallisation volumique, et avoir des cristaux plus petits et plus nombreux. Cela peut permet d'obtenir des vitrocéramiques transparentes avec des propriétés mécaniques bien meilleures.

Dans le cas des matériaux silicatés considérés dans ces travaux, nous pouvons être confrontés à deux types d'agents de nucléation :

- Les métaux nobles, par exemple l'or, l'argent, ou encore dans de rare cas, le platine sont les agents de nucléation historiques dans la réalisation de vitrocéramiques. Ces métaux sont présents et dispersés sous forme colloïdale dans le verre. Une charge se crée autour des particules métalliques, permettant de capter certains ions. Le gradient de concentration des ions créé permet de favoriser la croissance de certains cristaux autour de ces phases métalliques colloïdales. [28 ; 29]
- Certains oxydes tels que TiO_2 ou ZrO_2 sont aussi utilisés comme agents de nucléation : ils peuvent précipiter sous forme ZrO_2 ou $ZrTiO_4$ au cours d'un traitement thermique et

augmenter la cristallisation des phases de type β -quartz. **[18 ; 30-32]** Dans certaines compositions de verre les oxydes (ex. dans les verres LAS) peuvent engendrer une séparation de phase de la matrice vitreuse lors de traitements thermiques, conduisant alors à la précipitation de phases telles que ZrTiO_4 . **[33]**

- Le phosphore est lui aussi présent dans les verres étudiés et a montré de nombreuses propriétés d'agent de nucléation. Le mécanisme de nucléation est toujours assez méconnu. Il est tout de même connu dans la littérature qu'il permet notamment l'homogénéisation des verres de silicates de lithium. **[34-37]** Ceci se traduit par l'augmentation de la différence de température entre la T_g du verre et sa température de début de cristallisation, observable par analyse DSC. L'effet de l'ajout de phosphore est largement détaillé en partie 1.5.

Les quantités d'agents de nucléation classiquement utilisées sont de l'ordre de 1 à 8% mol pour les oxydes et inférieures à 1% mol pour les métaux. Cette quantité diffère selon la composition du verre parent utilisé.

1.3. LE VERRE DE DISILICATE DE LITHIUM STœCHIMETRIQUE (LS2)

Ce verre fait partie de la famille des verres de silicate de lithium qui sont les verres d'intérêt principaux dans ce travail de thèse. La composition LS2 ($33\text{Li}_2\text{O}-66\text{SiO}_2$) est la composition stœchiométrique de cette famille de verre, avec une cristallisation congruente.

1.3.1. Propriétés physiques du verre

La composition de ce verre est très simple, elle est constituée d'oxyde de lithium à 33% molaire, apporté par le carbonate de lithium et de silice à 67%. La température de fusion de ce mélange issue des diagrammes de phases de la littérature [38 ; 39] est d'environ 1050°C et correspond à la température de fusion de la phase cristalline de disilicate de lithium. Afin d'obtenir une viscosité permettant de couler facilement le verre, les fusions sont réalisées à $1400-1450^\circ\text{C}$ avec un palier d'affinage de 2 à 3h [40 ; 41]. Elles sont réalisées dans des creusets en platine. Il est impossible d'utiliser des creusets en oxyde comme l'alumine car les oxydes sont trop solubles dans une fonte corrosive comme c'est le cas ici.

Dans la littérature, nous trouvons les températures caractéristiques de ce verre : une T_g à 454°C , une température de cristallisation, déterminée par DSC, qui varie entre 560°C et 600°C [42-44] et une température de fusion de 1050°C .

Différentes analyses ont été réalisées sur ce verre LS2 dans la littérature. Nous y apprenons que ce verre contient beaucoup de contraintes résiduelles. Afin de les éliminer, le verre est parfois recuit à 300°C pendant 10h. [45] Sa masse volumique est de $2,356\text{ g/cm}^3$. Cette composition de verre est sensible à l'altération atmosphérique par l'humidité due à la forte quantité d'alcalins dans la composition. En effet cette dernière entraîne une augmentation de la quantité d'oxygène non-pontant, facilitant ainsi la réaction d'hydrolyse. Certaines études montrent alors que 48h sont nécessaires au verre (sous une atmosphère de CO_2 humidifié) pour stabiliser sa structure [46], mais cela entraîne aussi la formation d'une couche de carbonate de lithium superficielle, disparaissant lorsque le verre est ensuite chauffé à 150°C . [46]

Le verre LS2 a été analysé par spectroscopie Raman, montrant 5 pics comme visibles sur la figure 1.17 pour des valeurs de nombre d'ondes rapportées dans le tableau 1.1 récapitulatif. Le spectre Raman montre la présence d'entités Q^2 et Q^3 dans le verre ainsi que la présence supposée de quelques Q^4 . [47] H. Maekawa et al. [48] déterminent dans leur travail sur les verres de silicates alcalins par RMN du silicium ^{29}Si , que la majorité des atomes de silicium dans les verres est sous forme de Q^3 (pour des verres contenant environ 33% molaire d'alcalins), le reste des atomes de silicium est alors réparti entre des $\text{Q}^2 + \text{Q}^4$. Ceci est cohérent avec la présence abondante d'atomes d'oxygène non-pontants dans le matériau. Enfin la signature observée entre 200 et 700 cm^{-1} (figure 1.13) est caractéristique du réseau silicaté d'alcalin. Plus le taux de silice dans le verre est élevé, plus le pic visible dans cette zone sera large. Il s'affine quand la quantité d'alcalin augmente.

Enfin, les propriétés électriques de ce verre sont reportées. Les études réalisées montrent que la conductivité de ce verre est d'environ 10^{-3} S.m^{-1} , à température ambiante, ce qui correspond au domaine de conductivité ionique des matériaux. L'énergie d'activation associée est alors comprise entre $0,60$ et $0,69\text{ eV}$ mesurée à des températures inférieures à 250°C [45 ; 49].

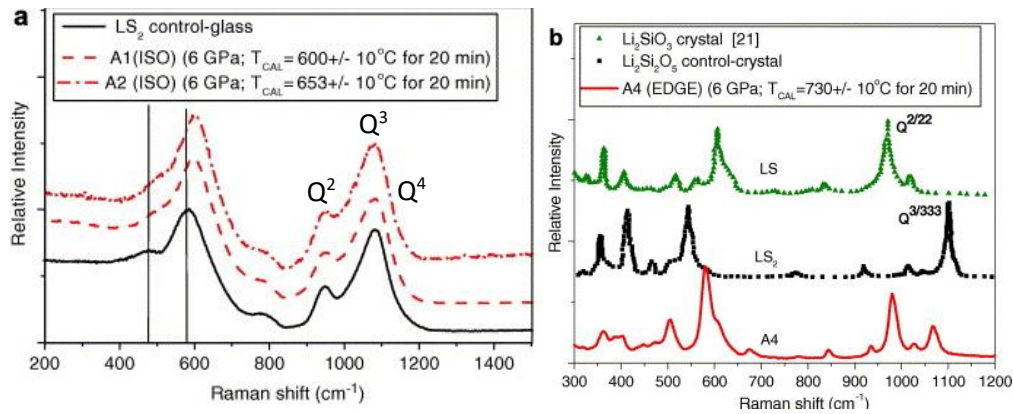


Figure 1.17 : (a) Spectre Raman du verre témoin LS2 pour différentes température et pression (b) Spectre Raman de l'échantillon LS2 cristallisé à 6 GPa à une température de TTC = $730 \pm 10^\circ\text{C}$ pendant 20 min. Les spectres Raman de LS cristallin et LS2 sont présentés à titre de comparaison. D'après l'étude de Fuss et al. [47]

Tableau 1.1 : Attribution des bandes dans les spectres Raman du LS2 cristallisé [47]

Bande Raman (cm^{-1})	Attribution des bandes Raman [47]
$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ control-glass	
474	Q^4 ? – leur observation est difficile en spectroscopie Raman car ils sont trop symétriques
583	Si–O–Si élancement et / ou flexion
773	Si–O–Si élancement
947	Si–O– élancement – Q^2
1081	Si–O– élancement – Q^3

1.3.2. Vitrocéramisation

La vitrocéramisation des verres de silicate de lithium se fait en deux étapes : la nucléation et la croissance.

La nucléation permet la formation des nucléi. Ce sont les entités permettant l'amorce de la cristallisation des verres. La quantité et la taille des nucléi dépendent, tout comme la cristallisation, de la température et du temps de palier. L'un des premiers à avoir étudié la nucléation des verres de silicates de lithium est P.F James [44], et il trace une courbe de vitesse de nucléation de la phase LS2 en fonction de la température de nucléation, reprise en figure 1.18, qui donne une température de densité de nucléation maximale de 454°C , très proche de la T_g de ce verre. Une deuxième étude plus récente de J. Deubener [50] détaille les courbes de nucléation (figure 1.19) et détermine cette

température à 452°C. Les températures de croissance varient entre 560°C et 619°C dans le cas de l'étude de J. Deubener. Plus la température est élevée, plus la croissance des cristaux sera rapide par effet cinétique, il est possible de contrôler les tailles des cristaux en contrôlant la quantité de nucléi. Comme visible dans l'article de O. Kanert et al. [45], en microscopie optique, les cristaux de disilicates de lithium sont bien sous forme d'hexagones, ce qui confirme l'hypothèse de disilicate de maille orthorhombique, tel que présenté en figure 1.20.

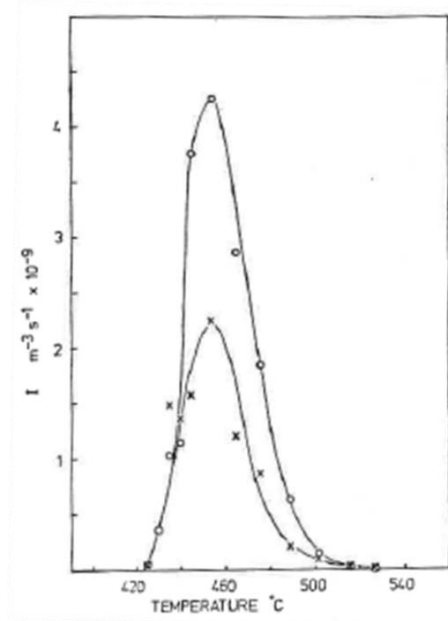


Figure 1.18 : : Vitesse de nucléation en régime stationnaire en fonction de la température : o composition de verre proche du disilicate de lithium (33,1% en mole de Li_2O) X : verre de lithium silicate contenant 35,5% en moles de Li_2O [44]

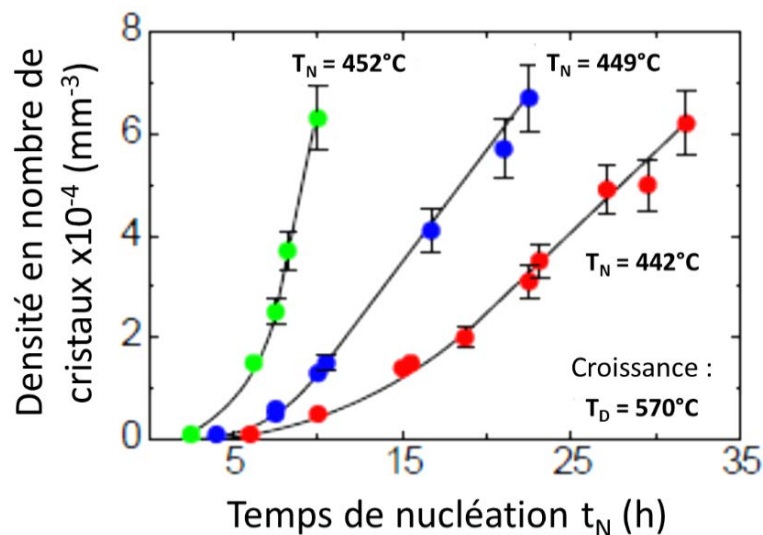


Figure 1.19 : Courbe densité de cristaux en fonction du temps de nucléation à trois températures différentes du verre LS2, selon J. Deubener [50]

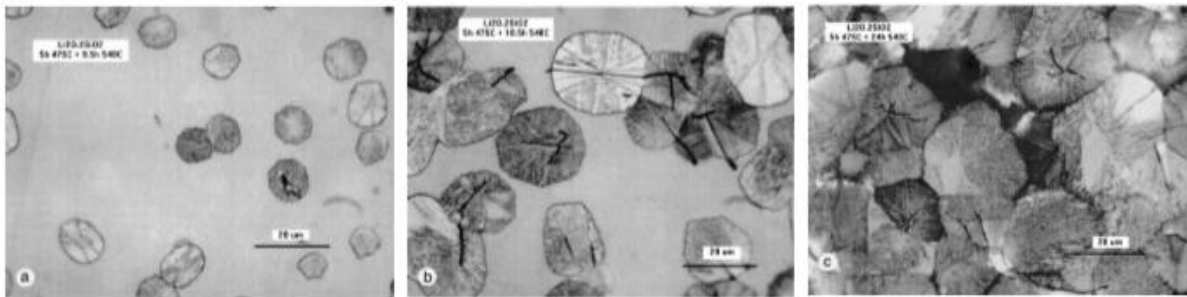


Figure 1.20 : Micrographies optiques du disilicate de lithium (LS2) à différents stades de dévitrification. Les temps de recuit sont de 9,5h (a), 18,5h (b) et 24h (c) à $T_c = 540^\circ\text{C}$. Des noyaux de cristal ont été formés par nucléation à 475°C pendant 5h. D'après les travaux de O. Kanert et al. [45]

Ce verre LS2 est connu pour avoir une cristallisation congruente (composition de la phase cristallisée identique à celle du verre) d'une phase de $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ orthorhombique [51-53], représentée en figure 1.21. Ceci montre que la présence des cations Li^+ dans la structure engendre une structure lamellaire où les feuillets sont liés grâce aux liaisons ioniques formées entre les atomes d'oxygènes et les cations Li^+ . Cette phase cristalline est reconnaissable en analyse DRX par son triplet de pic autour de $23^\circ 2\theta$, comme visible sur la fiche JCPDS du disilicate de lithium donné en annexe 1.

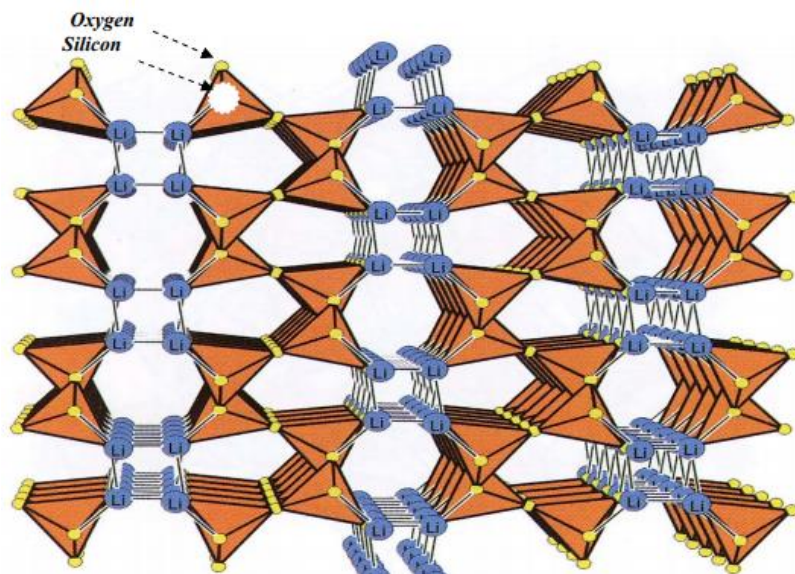


Figure 1.21 : Structure du disilicate de lithium ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), tirée de Höland et Beall [28]. Les atomes de silicium se trouvent dans les tétraèdres orange, les atomes d'oxygène sont aux sommets des tétraèdres en jaune et les atomes de lithium sont en bleu.

Certaines études réalisées par microscopie électronique en transmission (MET) montrent qu'il existerait une phase d'amorce de cristallisation via du métasilicate de lithium (Li_2SiO_3). Cette phase peut aussi apparaître lorsqu'un écart à la composition stœchiométrique apparaît. [54] La spectroscopie Raman montre bien la présence d'une phase de disilicate de lithium, dont l'orientation des cristaux anisotropes peut impacter les rapports d'intensité des pics correspondant à cette phase, tout comme le montre l'article de Belli [55]. D'autres articles montrent aussi la présence de métasilicate de lithium, d'après Fuss. [47]

La dernière et troisième phase possible dans ces verres est une phase de silice cristallisée. Comme le montre le diagramme de phase de l'article de B. Konar et al. [56] à basse température, le verre de composition stœchiométrique se situe sous le dôme de démixtion, pouvant donc induire une faible séparation de phase dans le verre, engendrant l'apparition d'une phase, parfois indétectable par DRX, de silice. Indépendamment de la séparation de phase, si nous avons un écart à la stœchiométrie peut placer la composition LS2 dans une zone du diagramme de phase où la cristallisation engendre l'apparition d'une phase LS2 et de silice.

1.4. LES VERRES D'ALUMINOSILICATES DE LITHIUM

1.4.1. Structure des verres aluminosilicates

Comme décrit précédemment, un verre possède un ordre à courte distance (proches voisins $< 10\text{\AA}$), qui dépend des éléments constituant le matériau et qui s'organisent sous forme de polyèdres. La silice, définie par Zacharisen [14] comme formatrice de réseau, forme des tétraèdres SiO_4 . Il est possible de former un verre uniquement constitué de tétraèdres de silice arrangés de façon tridimensionnelle formant des anneaux (figure 1.22). Ce réseau est donc totalement polymérisé, tous les tétraèdres sont liés entre eux par les sommets, la structure ne contient aucun oxygène non-pontant.

L'ajout d'alumine Al_2O_3 dans le verre engendre une modification de sa structure. En effet, elle est définie comme étant un « oxyde intermédiaire ». Cela signifie que l'alumine peut jouer le rôle de formateur ou de modificateur de réseau en fonction de la composition du verre. Mais il n'est pas possible d'obtenir un verre d'alumine pur.

Lorsque Al_2O_3 est ajouté dans un verre de silice ne contenant pas d'oxyde alcalin modificateur de réseau, les ions Al^{3+} vont se placer en modificateur de réseau en adoptant une coordinance 6. A l'inverse lors de son ajout dans un verre contenant déjà des modificateurs de réseau, comme les verres binaires $\text{SiO}_2\text{-M}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{alcalin}$, dans notre cas Li^+), l'alumine s'insère en tant que formateur de réseau, en coordinance 4. Les tétraèdres $[\text{AlO}_4]^-$ formés, vont s'associer aux tétraèdres $[\text{SiO}_4]$ en formant des liaisons Si-O-Al plus favorables énergétiquement que les liaisons Si-O-Si ou Al-O-Al (principe d'évitement de Lowenstein [57]).

Une partie des cations qui précédemment étaient modificateurs de réseau vont maintenant se placer en compensateurs de charge des tétraèdres $[\text{AlO}_4]^-$, comme présenté en figure 1.22 ci-dessous.

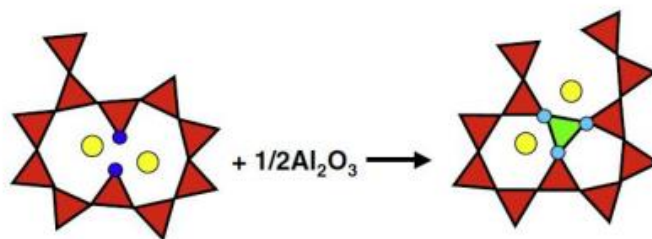


Figure 1.22 : Influence de l'ajout d' Al_2O_3 représenté par le triangle vert dans le réseau binaire $\text{SiO}_2\text{-M}_2\text{O}$ (oxyde modificateur représenté par en jaune). Les atomes d'oxygènes non-pontants formés sont représentés par les cercles bleu clair. Les charges négatives deviennent donc plus dispersées. Figure tirée de Stebbins et al. [58]

Une partie des cations compensateurs de charges ne sont alors plus disponibles après l'ajout d'alumine, pour former des atomes d'oxygène non-pontants dans le réseau vitreux. Cela diminue donc la proportion de réseau non-percolant dans le système. L'ajout d'alumine permet donc de diminuer la démixtion des verres et de mieux contrôler la cristallisation de ceux-ci.

La littérature nous montre que les alcalins sont plus mobiles dans le réseau aluminosilicaté, car ils sont moins liés au tétraèdre $[\text{AlO}_4]^-$ qu'ils ne l'étaient aux tétraèdres SiO_4 en raison de la délocalisation de la charge. Néanmoins ces verres sont tout de même plus résistifs que les verres $\text{SiO}_2\text{-M}_2\text{O}$, car les

alcalins sont certes plus libres dans ce réseau, mais la compaction (augmentation de la polymérisation du réseau) de celui-ci engendre une gêne stérique au mouvement des ions. De plus la quantité d'alcalins présente dans ces verres est moindre que dans des verres silicates alcalin simples.

Il est aussi possible de trouver l'aluminium en coordinance 5 ou 6 dans les réseaux aluminosilicatés dépendant de la quantité d'oxydes M_2O dans les verres. La proportion des différentes coordinances dépend du rapport $R = \frac{Al_2O_3}{M_2O}$. De ce rapport il en a été déduit 3 régions :

- $R < 1$: verre peralcalin
- $R = 1$: verre méta-alumineux
- $R > 1$: verre peralumineux

Dans notre cas, nous aurons uniquement des compositions de verre où $R < 1$ ($R = 0,38$) ; donc nous nous situons dans la zone peralcaline. Cette zone montre un excès d'ions modificateurs de réseau par rapport aux ions Al^{3+} . Nous nous attendons alors à n'avoir que de l'aluminium en coordinance 4 puisqu'il y a suffisamment de charges positives apportées par les modificateurs de réseau pour compenser les charges négatives des tétraèdres $[AlO_4]^-$.

Néanmoins, une faible contribution de l'aluminium en coordinance 5 a été observée dans cette zone [59]. La force du champ électrostatique ($F = z/r^2$ où z est la charge de l'ion et r son rayon) de l'ion modificateur a une incidence sur la proportion d'aluminium en coordinance 5, sa proportion augmente lorsque la force de champ électrostatique de l'ion augmente [60 ; 61].

1.4.2. Les verres d'aluminosilicates de lithium

Le diagramme ternaire $Al_2O_3 / Li_2O / SiO_2$ réalisé par Richet et al. [62], en figure 1.23, montre le domaine de vitrification, dans des conditions normales de formation d'un verre (fusion-trempe), qui se situe là où les compositions sont les plus riches en silice. Cette zone du domaine vitrifiable définit un triangle de composition dont les sommets sont :

- SiO_2 pur
- β -eucryptite ($Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, $LiAlSiO_4$)
- Composition entre celles des disilicate et métasilicate de lithium (environ 43% molaire de Li_2O et 57% molaire de SiO_2).

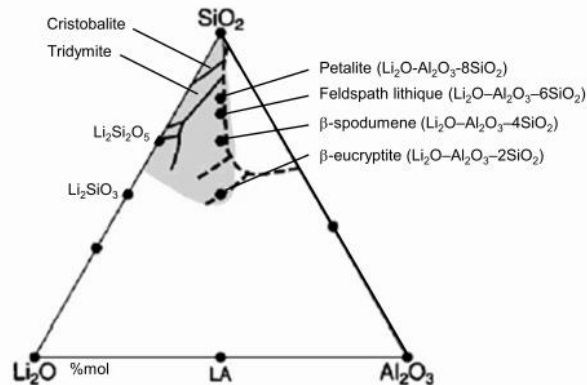


Figure 1.23 : Diagramme de phase du système $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (LAS) en % mol. La zone grise représente le domaine de vitrification d'après Richet et al. [62]

La ligne de composition visible entre la silice pure et le β -eucryptite, contient les compositions de verre parent LAS les plus utilisées dans l'industrie. Cela est dû à la capacité de ces compositions à former des vitrocéramiques contenant des cristaux à coefficient de dilatation nul voir parfois négatif. Celui d'une vitrocéramique étant défini comme la moyenne des coefficients de dilatation thermique de la phase vitreuse résiduelle et des phases cristallines présentes dans le matériau, il est possible de le contrôler. Ces propriétés sont très recherchées dans l'industrie, car elles permettent une meilleure résistance aux chocs thermiques.

1.4.3. Vitrocéramisation

Lors de la vitrocéramisation de ces compositions, quatre phases cristallines sont principalement obtenues. Chacune de ces quatre compositions et leurs structures sont décrites ci-dessous :

- β -quartz :

Il s'agit de la phase la plus utilisée dans la famille de vitrocéramiques pouvant former des cristaux dont le coefficient de dilatation thermique est nul ou négatif. Cette phase est métastable, elle n'est pas mentionnée dans le diagramme de phase présenté précédemment en figure 1.23. Et pour cause, cette phase est un polymorphe haute température (stable entre 573 et 870°C à pression atmosphérique) de l' α -quartz (stable à température ambiante et jusqu'à 573°C).

La structure du β -quartz pur est formée d'une maille hexagonale, comprenant des chaînes de tétraèdres SiO_2 enroulées en hélice selon l'axe c, des canaux ouverts se forment alors selon cet axe. [28] Il est possible de stabiliser cette structure à température ambiante en insérant des ions Al^{3+} . Ceux-ci vont remplacer aléatoirement des atomes de silicium dans la structure en hélice et permettre aux ions Li^+ de s'insérer dans les canaux en compensation de charge des tétraèdres $[\text{AlO}_4]^-$. Les ions lithium se placent préférentiellement dans les sites octaédriques, cela permettant de pérenniser la structure β -quartz. [63] On forme alors une solution solide de β -quartz, de composition $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Si}_{1+x}\text{O}_4$. Il est possible de former une structure β -quartz stable à température ambiante jusqu'à $x \leq 0,67$, la structure est visible en figure 1.24.

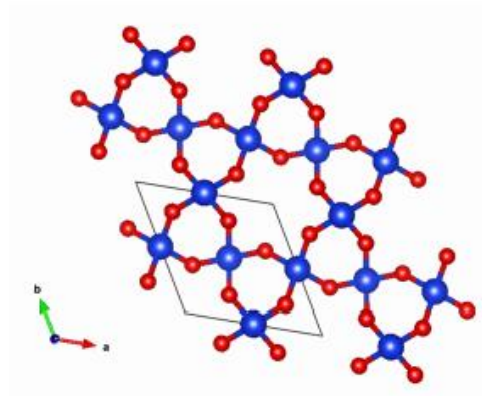


Figure 1.24 : Structure β -quartz, Si : bleu foncé, O : rouge.

- **β -eucryptite (LiAlSiO_4)**

La structure de la phase β -eucryptite, présentée en figure 1.25, est la même que celle du β -quartz à la différence que ses paramètres de maille sont doublés et que la moitié des atomes de silice sont remplacés de façon ordonnée par des atomes d'aluminium.

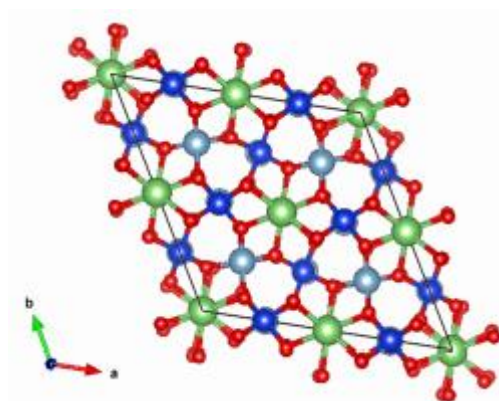


Figure 1.25 : Structure du β -eucryptite, Si : bleu foncé, Al : bleu clair, Li : vert, O : rouge.

- **β -spodumène**

Cette phase appartient elle aussi à la famille de cristaux dont l'obtention est recherchée pour leur faible dilatation thermique. Elle appartient à la famille des polymorphes de la silice et il s'agit d'une solution solide de kéatite. Le β -spodumène est généralement obtenu par traitement thermique du β -quartz entre 900°C et 1000°C. Le principal changement durant cette transformation du β -quartz est l'accroissement des cristaux (d'un facteur 5 à 10 par rapport à la taille initiale). Cependant, dans notre étude aucune température de traitement thermique supérieurs à 800°C dans nos verres n'a été considérée.

- **Disilicate de Lithium ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$)**

La structure de cette phase est présentée précédemment au paragraphe 1.3.2, figure 1.21. Par rapport aux trois phases cristallines à base silicique présentées ici, cette phase est constituée de plans de tétraèdres SiO_4 reliés entre eux par les ions lithium.

1.5. IMPACT DE L'AJOUT DE PHOSPHORE DANS LES VERRES DE SILICATE ET D'ALUMINOSILICATE ALCALIN

Il est possible de trouver des exemples de verres phosphatés dans de nombreux domaines, ainsi que dans la nature. Les roches volcaniques sont principalement composées de silice et il est possible de trouver le phosphore dans de nombreux magmas silicatés étudiés en géochimie. Ce domaine de recherche a montré que la quantité de phosphore présente dans ces magmas influence leurs propriétés physico-chimiques. Il en va de même pour des roches vitrifiées telles que certains basaltes.

Les verres contenant du phosphore trouvent aussi diverses applications dans l'industrie. Ils sont utilisés pour l'élaboration de matrices de confinement pour les déchets nucléaires car il est possible de dissoudre une quantité plus importante de déchet au sein de ces verres que dans des verres borosilicatés [64]. Nous en trouvons aussi dans l'optique laser, où ils sont plébiscités pour leurs propriétés thermo-optiques. [65] Ou encore dans le domaine médical pour le comblement osseux, faisant appel à leurs propriétés bioactives [66] ou en restauration dentaire où l'oxyde de phosphore joue le rôle d'agent de nucléation dans les verres de disilicate de lithium, qui sont aussi les principaux verres d'intérêt de cette thèse.

1.5.1. Insertion du phosphore dans les verres

La structure électronique du phosphore est $(\text{Ne})3s^23p^3$ et possède une charge formelle +5. L'hybridation sp^3 de ses orbitales atomiques permet au phosphore une conformation tétraédrique, $[\text{PO}_4]^{3-}$. Ces tétraèdres peuvent, tout comme les tétraèdres de silice, former des liaisons P-O-P. Les tétraèdres sont alors connectés entre eux par des atomes d'oxygène pontants. Il est aussi possible pour le phosphore de former des liaisons de type π avec l'oxygène. [67] Ces différentes propriétés engendrent 4 conformations possibles pour le phosphore, présentées en figure 1.26. [68]

Une terminologie particulière est utilisée pour décrire les différentes conformations possibles des tétraèdres (de phosphore ou de silicium) : Q^n , n correspondant au nombre d'oxygènes pontants dans le tétraèdre.

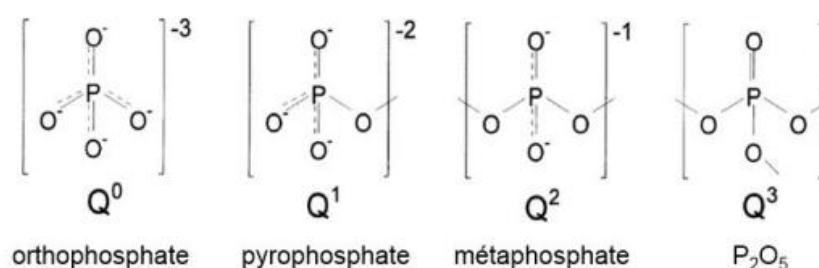


Figure 1.26 : Représentation et nomenclature des 4 configurations des tétraèdres $[\text{PO}_4]$ possibles d'après Brow [67]

Certaines études nous donnent accès à la conformation prise par le phosphore dans les verres de silicate alcalins. [69 ; 70] Pour des taux de phosphore faibles (inférieurs à 8% molaire de P_2O_5) il se trouve majoritairement sous les formes dépolymérisées d'orthophosphate Q^0 ou pyrophosphate Q^1 . Le phosphore a une acidité supérieure à celle du silicium, il se trouve donc être un meilleur accepteur d'anion O^{2-} . [71] Cela a pour conséquence une faible intégration du phosphore dans le réseau vitreux

et s'entourant ainsi principalement des ions modificateurs de réseaux, comme le lithium dans notre cas. Les unités $[\text{PO}_4]^{3-}$ ne seront liés qu'au maximum à 3 autres atomes et 4 en présence d'alumine comme le montre la figure 1.27, un des atomes d'oxygène formant une double liaison avec le phosphore.

Lors de l'ajout de phosphore dans un verre il faut faire attention à la solubilité de celui-ci au cours de la fonte du verre. La solubilité de celui-ci dépend de la composition du verre. L'insertion de P^{5+} dans les liquides silicatés étant énergétiquement défavorable, plus le taux de silice dans la fonte de verre est important moins le phosphore sera soluble. *A contrario*, plus le taux d'aluminium est important, plus le phosphore sera soluble dans la fonte. [72]

Différentes études sur l'ajout de phosphore dans les fontes de verres ont été réalisées, portant sur les liaisons et l'environnement du phosphore. Toplis et Schaller [73] ont mis en évidence par RMN du phosphore, la présence de complexes aluminophosphates POAl, dans les verres de type $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2-y\text{P}_2\text{O}_5$, présentés en figure 1.27. La quantité de ces complexes augmente quand le ratio $R = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{M}_2\text{O}}$ augmente.

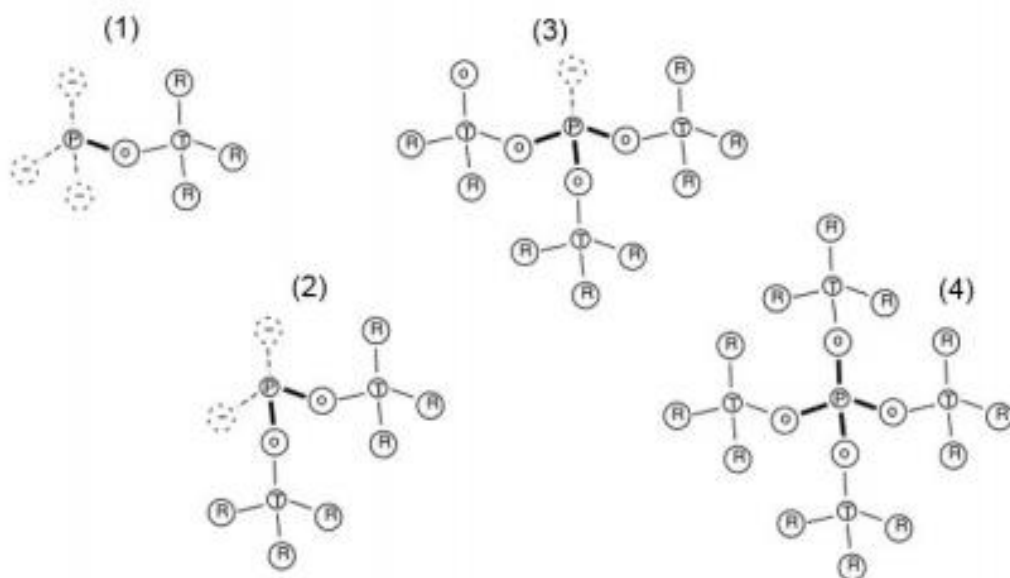


Figure 1.27 : Représentation schématique des complexes POAl (T=Al), ligne épaisse : liaison P-O-Al, ligne pointillée : liaison avec un oxygène non-pontant, O en pointillé : oxygène non-pontant, R : réseau aluminosilicaté, d'après des travaux de Mysen et Cody [74]

Cody et al. [75] ont réalisé une étude sur des verres de silicate de sodium riches en silice ($\text{Na}_2\text{O}.9\text{SiO}_2$) avec un ajout de 2% de P_2O_5 . Ils mettent en évidence par RMN du phosphore la présence d'un pic dont le déplacement chimique n'est relié à aucun environnement connu du phosphore. Ils en déduisent donc que ce pic correspond à une nouvelle liaison P-O-Si, qui disparaît lors de l'ajout d'alumine dans le verre. Ce n'est que 12 ans après que cette liaison pu être observée de façon directe, par Fayon et al. [76] grâce à la RMN de couplage phosphore-silice.

1.5.2. Rôle du phosphore dans la nucléation et la cristallisation des verres de silicate alcalin et aluminosilicate

L'influence du phosphore sur la cristallisation des verres ayant pour base une matrice silicatée diffère en fonction des espèces en présence. Par exemple, des études sur le magma basaltique citées précédemment et réalisées par Toplis et al. [77] montrent que le phosphore présent sert à stabiliser la cristallisation de la phase magnétite Fe_3O_4 , cela en formant avec les ions Fe^{3+} des complexes POFe , permettant de stabiliser les ions ferriques.

Le phosphore sert donc souvent à stabiliser des verres en augmentant la différence de température existant entre leurs températures de transition vitreuse et de cristallisation. Par exemple une étude d'un verre complexe du système BaO-SrO-ZnO-SiO_2 réalisée par Thieme et al. [78] a permis de mettre en évidence le rôle du phosphore dans la stabilisation du verre stœchiométrique en évitant la cristallisation de la phase $0,5\text{BaO-}0,5\text{SrO-}2\text{ZnO-}2\text{SiO}_2$ lors de la coulée du verre. De plus lors des recuits, aucune cristallisation en volume de cette phase n'est observée, confirmant que le phosphore ne joue pas le rôle d'agent de nucléation dans ce cas.

Dans le cas du verre de disilicate de lithium, il a été montré que le phosphore jouait cette fois-ci un rôle d'agent de nucléation. Même si aucun agent de nucléation n'est nécessaire dans le verre stœchiométrique pour obtenir la cristallisation en volume de la phase de disilicate de lithium, une étude de James [79 ; 80] a montré, pour le verre $65,7\text{SiO}_2\text{-}33,3\text{Li}_2\text{O-}1\text{P}_2\text{O}_5$ (%mol), que l'ajout de P_2O_5 permet d'augmenter d'un facteur 1000 la vitesse de nucléation du système. Ce verre a néanmoins montré une séparation de phase amorphe-amorphe, qui n'était pas présente dans le verre sans phosphore. Par ailleurs en choisissant des compositions plus riche en Li_2O et donc plus éloignées du dôme de séparation de phase ($62,9\text{SiO}_2\text{-}36\text{Li}_2\text{O-}1,1\text{P}_2\text{O}_5$ %mol), la vitesse de nucléation était toujours la même mais la séparation amorphe-amorphe n'était plus visible. Ceci amène à la conclusion que la séparation de phase et l'accélération de la nucléation ne sont pas liées.

James conclut que l'ajout de P_2O_5 ne permet pas de diminuer la barrière cinétique ΔG_D en favorisant la séparation de phase, mais il permettrait de diminuer la barrière thermodynamique ΔG^* . Il émet alors deux hypothèses sur le rôle du phosphore :

- Diminution de l'énergie d'interface nucleus/liquide surfondu
- Apparition d'une phase phosphatée servant de site de nucléation (nucléation hétérogène)

Cette phase avait été mise en évidence et identifiée 13 ans auparavant par Headley et Loehman [81] dans un verre de composition $67,1\text{SiO}_2\text{-}23,7\text{Li}_2\text{O-}2,8\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2,8\text{K}_2\text{O-}2,8\text{B}_2\text{O}_3\text{-}1,0\text{P}_2\text{O}_5$. Après un traitement thermique à 1000°C permettant la cristallisation d'une phase de Li_3PO_4 , ils ont observé une croissance par épitaxie de disilicate de lithium à sa surface comme visible sur la figure 1.28.

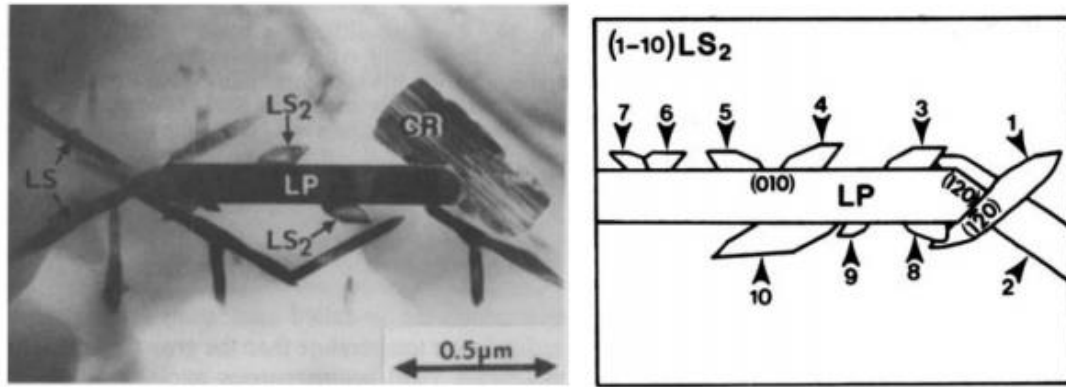


Figure 1.28 : Croissance par épitaxie de cristaux de disilicate de lithium (noté LS_2) sur un cristal d'orthophosphate de lithium Li_3PO_4 (noté LP) lors d'une rampe de chauffage après un traitement préalable à $1000^\circ C$, travaux de Headley and Loehman [81].

Une autre étude menée par Höland et al. [35] axée sur la cristallisation de la phase disilicate de lithium dans un verre complexe $SiO_2-Li_2O-Al_2O_3-K_2O-ZrO_2-P_2O_5$ à différents taux de phosphore montre qu'avant $840^\circ C$ la phase Li_3PO_4 n'est pas observable par DRX. Les phases méta et de disilicate de lithium sont observables dès $540^\circ C$. Ils ont alors réalisé des clichés par microscopie électronique à balayage haute résolution sur un échantillon recuit à $560^\circ C$ pendant 2h et après attaque à l'acide fluorhydrique, reporté en figure 1.29. Des agglomérats de cristaux de disilicate de lithium sont observés ainsi que des cavités d'environ 100nm, attribuées ici à des nano-phases de Li_3PO_4 désordonnées, n'étant donc pas visibles par DRX mais distribuées de façon uniforme dans le matériau. Ceci permettrait donc de favoriser la nucléation du méta et du disilicate de lithium.

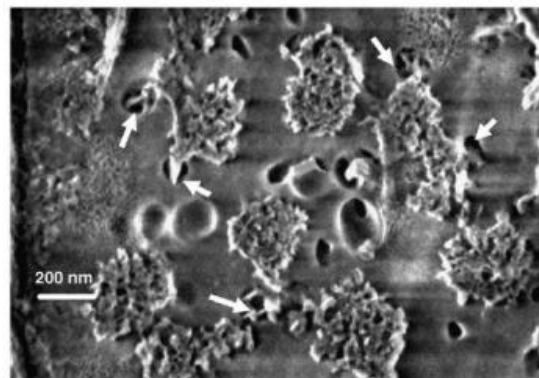


Figure 1.29 : Image MEB-HR, face de fracture après attaque acide à l'HF 40% pendant 10 secondes d'une vitrocéramique traitée à $560^\circ C$ pendant 2h. Des agglomérats de $Li_2Si_2O_5$ y sont visibles, en contact avec des trous attribués à des cristaux de Li_3PO_4 (dissous par attaque HF) et mis en évidence par les flèches blanches, d'après les travaux de Höland et al. [35]

1.5.3. Résumé des connaissances acquises sur le rôle du phosphore dans la nucléation des verres lithium aluminosilicate (LAS) au cours des travaux de thèse de P. Glatz

D'après les résultats de l'étude menée dans la thèse de P. Glatz [82], l'ajout de phosphore dans les verres LAS en faible quantité (proche de 1% molaire) engendre une modification de la polymérisation du réseau vitreux. La présence d'espèces phosphatées POAl, est visible dans cette famille de verre quel que soit le ratio $R = \frac{Al_2O_3}{Li_2O}$. Néanmoins ce ratio n'est pas sans influence puisque le nombre de liaisons P-O-Al augmente quand le ratio R augmente. En conséquence, plus R augmente, plus le nombre d'espèces libres PO_4^{3-} est faible dans le verre.

Deux comportements ont été observés pour les verres aluminosilicates étudiés dépendant du ratio R :

- $R < 0,7$: P_2O_5 joue le rôle d'agent de nucléation
- $R \geq 0,7$: P_2O_5 ne joue pas le rôle d'agent de nucléation

La capacité d'agent de nucléation du P_2O_5 dépend donc de la présence d'unité Q^0 (OAl) dans le verre. Une quantité trop importante d'alumine dans le verre entraîne la formation de complexes POAl inhibant la cristallisation d'une phase phosphate dans les verres. L'étude du verre LAS0.2-P (74,3SiO₂-4,2Al₂O₃-20,7Li₂O-0,82P₂O₅ %mol) a montré une cristallisation en volume ainsi que l'apparition d'une phase Li₃PO₄ désordonnée aux premiers stades de cristallisation, comme mis en évidence sur le spectre de résonance magnétique nucléaire, RMN, de la figure 1.30. [82]

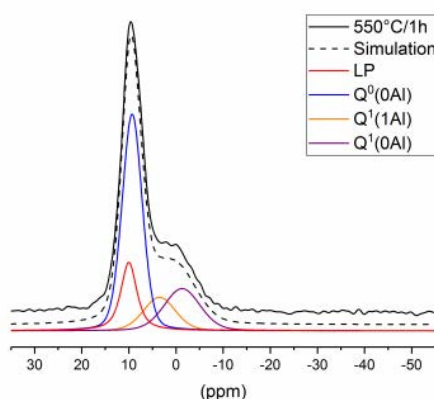


Figure 1.30 : Spectre de RMN MAS (RMN du solide) du ^{31}P du verre traité à 550°C-1h ($B_0=9,4$ T, $\nu_{rot}=12,5$ kHz, temps de recyclage $D_1=140$ secondes) et sa simulation. D'après la thèse de P. Glatz [82]

Le modèle final défini dans cette thèse sur l'impact du phosphore dans la nucléation des verres LAS pour un ratio R de 0,2 est le suivant.

Dans le verre parent obtenu après trempe, le phosphore est réparti sous forme d'unités orthophosphates Q^0 isolées, entourées de lithium permettant la compensation des charges. Dès 550°C, il est observé l'apparition d'une phase désordonnée de Li₃PO₄ provoquant la ségrégation des entités phosphate à l'échelle mésoscopique de l'ordre de 3 à 4 nm. L'hypothèse ensuite est la suivante : les zones de ségrégation des unités phosphate pourraient contenir plusieurs régions. Certaines contenant

du Li_3PO_4 cristallisé et d'autres des unités phosphate isolées. Le schéma récapitulatif est présenté en figure 1.31.

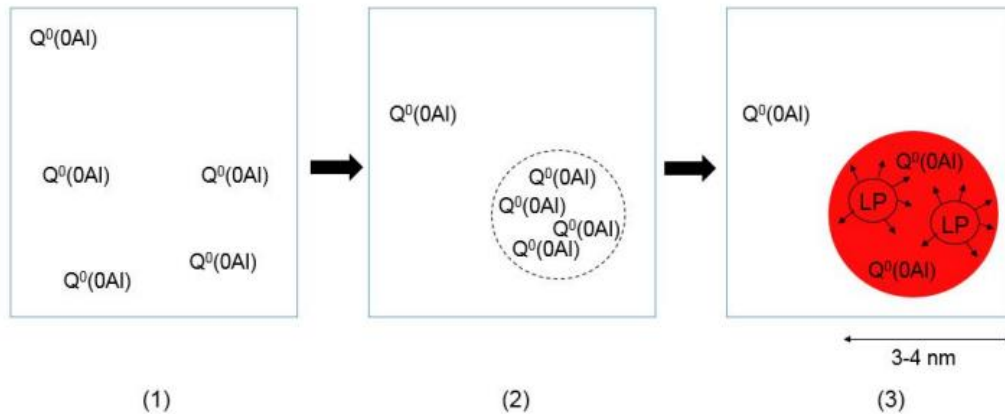


Figure 1.31 : Représentation schématique de la formation des espèces Li_3PO_4 désordonnées aux premiers stades de la cristallisation dans le verre LAS0.2-P1. (1) : verre parent homogène (2) : stade intermédiaire indiscernable de (3) : régions riches en entités $\text{Q}^0(\text{OAl})$ et début de cristallisation des espèces orthophosphates de lithium (LP) désordonnées, non cristallisées.

La création de zones enrichies en lithium autour des zones de ségrégation des phosphates favoriserait ensuite la cristallisation des phases de méta et disilicate de lithium. La phase de solution solide de β -quartz apparaîtrait à plus haute température dans les zones appauvries en lithium. Le schéma présenté en figure 1.32 résume cette hypothèse sur la cristallisation des verres LAS.

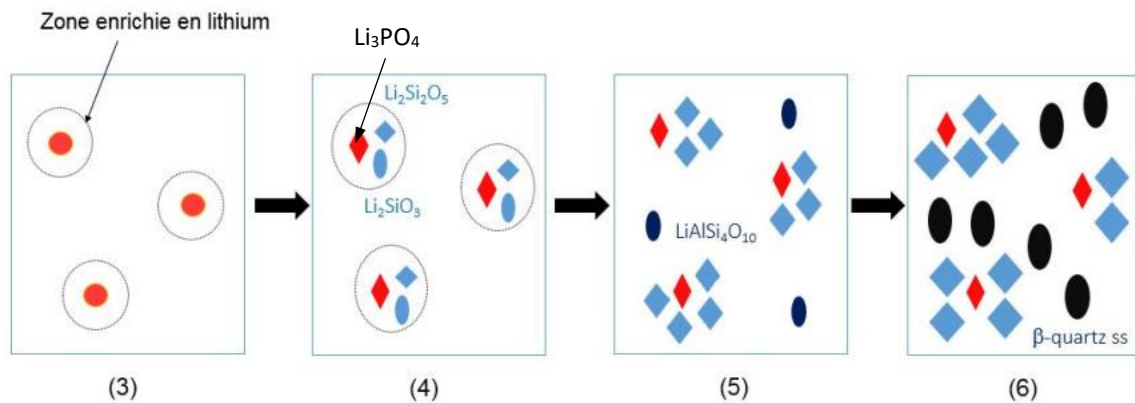


Figure 1.32 : Schéma représentant le cycle de cristallisation du verre LAS0.2-P1 [82]

1.6. Les verres à séparation de phase

1.6.1. Théorie thermodynamique de la séparation de phase

1.6.1.1. Introduction à la thermodynamique de séparation de phase

Dans un système de composition AB, illustré en figure 1.33, à une température T et une pression P (classiquement égale à la pression atmosphérique), nous pouvons suivre l'évolution du mélange en fonction de la variation de l'énergie libre de Gibbs ΔG_m (1.13) :

$$\Delta G_m = G_{AB} - [(1-c)G_A^0 + cG_B^0] \quad (1.13)$$

Où $(1-c)$ est la fraction molaire de A et c le fraction molaire de B. G_A^0 et G_B^0 sont les enthalpies libres molaires standard de A et de B. G_{AB} est l'enthalpie libre molaire du mélange AB et ΔG_m variation de l'énergie libre de Gibbs suite au mélange de A et B. Trois possibilités s'offrent alors à nous :

- $\Delta G_m > 0$: le système reste séparé
- $\Delta G_m < 0$: le système est mélangé
- $\Delta G_m = 0$: Aucune des situations précédentes n'est favorisée
-

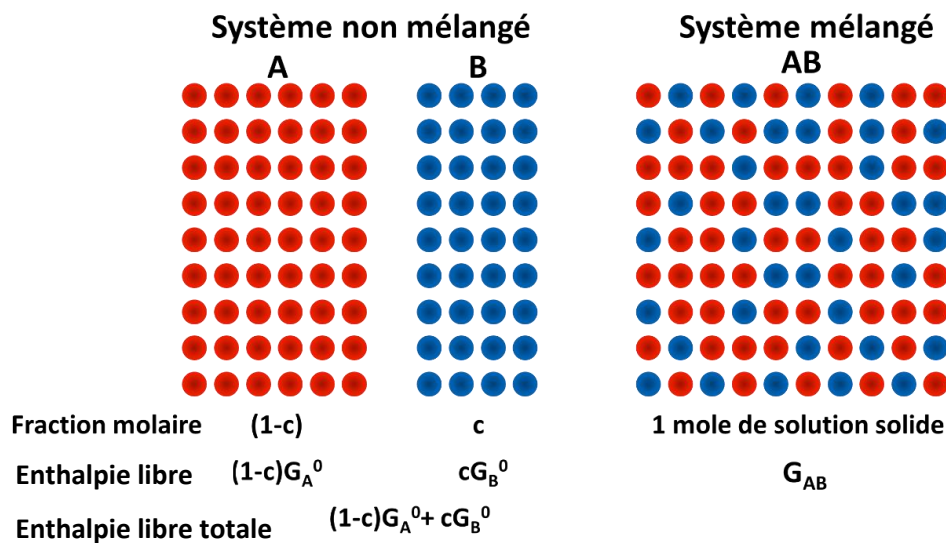


Figure 1.33 : Energie libre d'un mélange de composition AB

La variation de l'enthalpie libre du mélange ΔG_m peut aussi être définie comme suit (1.14) :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (1.14)$$

- ΔH_m : Variation d'enthalpie du mélange
- ΔS_m : Variation d'entropie du mélange, définie en fonction de la fraction molaire, comme suit (1.15) :

$$\Delta S_m = -R[(1-c) \ln(1-c) + c \ln(c)] \quad (1.15)$$

Où R est la constante des gaz parfaits. Dans tous les cas, la fraction molaire, c , est toujours inférieure à 1, ce qui signifie que ΔS_m est toujours positive et elle augmente quand c tend vers 0,5 (mélange 50/50).

Pour une solution idéale $A_{(1-c)}B_c$, $\Delta H_m = 0$, l'enthalpie libre du mélange est donc forcément inférieure à 0 pour toutes les températures. Pour toutes les autres solutions où $\Delta H_m \neq 0$, l'enthalpie libre du mélange est définie par l'équation (1.16) :

$$\Delta H_m = \alpha c(1 - c) \quad (1.16)$$

α représente ici l'excès d'énergie d'interaction d'équation (1.17) :

$$\alpha = N_A Z \left[E_{AB} - \frac{E_{AA} + E_{BB}}{2} \right] * \frac{E_{AA} - E_{BB}}{2} \quad (1.17)$$

- N_A : nombre d'Avogadro (mol^{-1})
- Z : nombre de plus proches voisins autour de chaque atome
- E : énergie des différentes liaisons

ΔH_m peut alors être positif ou négatif en fonction du signe de α . Dans le cas où ΔH_m est positif et que la température est inférieure à la température critique T_{CRIT} , définie dans la figure 1.34.b, le matériau de composition $A_{(1-c)}B_c$, va se séparer en deux phases de composition a et b. Cela s'explique par le fait qu'en dessous d'une température critique T_{CRIT} , la variation de l'enthalpie libre ΔG_m (entre a et b, définie en figure 1.34.a) augmente légèrement dans cette zone. En prenant comme exemple la composition M (figure 1.34.a), nous pouvons remarquer que ΔG_M diminuera lors d'une séparation de M en deux phases de composition a et b. Conduisant au point M' d'enthalpie libre plus faible que le mélange AB homogène.

Une autre représentation du dôme d'immiscibilité en fonction de la composition et de la température est illustrée sur la figure 1.34.b sous forme de diagramme de phase. L'obtention d'un seul liquide n'est possible qu'au-dessus de la température T_{CRIT} définie pour chaque composition par la courbe orange.

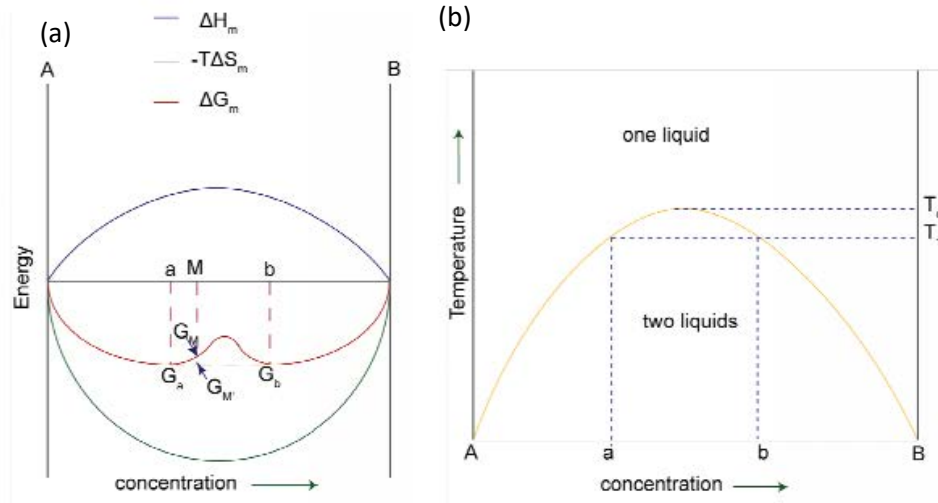


Figure 1.34 : Représentation schématique de a. l'enthalpie libre d'un mélange AB pour $\Delta H_m > 0$ et des températures inférieures à T_c ; b. Diagramme de phase correspondant montrant le dôme de démixtion et la température critique en dessous de laquelle peut intervenir une séparation de phase [83]

1.6.1.2. Décomposition binodale et spinodale

Les analyses de certains verres par microscopie conduisent à définir deux morphologies de séparation de phase : binodale et spinodale. La figure 1.35 suivante nous aide à définir ces deux zones d'un point de vue thermodynamique. Les deux zones sont séparées dans le diagramme de phase en figure 1.35.a par le trait en pointillés rouge et dans la variation d'enthalpie libre de mélange par les points d'inflexion définis par : $\frac{d^2G}{dc^2} = 0$ en figure 1.35.b.

La variation d'enthalpie libre du système est donnée par l'équation suivante (1.18) :

$$\Delta G = G(c) - G(1 - c) = \frac{1}{2} \frac{d^2G}{dc^2} \int_V h^2 dV \quad (1.18)$$

- dV : variation infinitésimale du volume du système
- h : enthalpie massique du système

Comme h^2 est forcément positive, le signe de ΔG dépend uniquement de la dérivée seconde $\frac{d^2G}{dc^2}$ représentant des variations de composition locale dans la matrice, à chaque température inférieure à T_1 .

- $\frac{d^2G}{dc^2} > 0$ (région concave entre a et b) : nous nous plaçons à la composition M définie dans la figure 1.35.b, où l'on observe alors une augmentation de l'enthalpie libre passant de G_M à $G_{M'}$. Le système va donc se scinder en deux compositions a et d, assez éloignées de la composition initiale M. Nous observerons alors l'apparition de nodules sphériques de verre dans une matrice vitreuse. Cela est le cas pour toutes les compositions de la figure situées entre a et d et e et b ; cela définit la zone binodale, l'interface est bien marquée entre les deux phases dès

le début de la séparation de phase, avec des compositions proches de a et b dès le début de la séparation de phase.

- $\frac{d^2G}{dc^2} < 0$ (région convexe entre a et b) : nous nous plaçons à la composition M_1 définie dans la figure 1.35.b, où nous observons alors une diminution de l'enthalpie libre passant de G_{M1} à $G_{M1'}$. Cette zone montre une faible variation de l'enthalpie libre pour atteindre la stabilité. Pour toutes les compositions situées entre les compositions d et e, nous observerons donc une séparation de phase spinodale. L'interface entre les deux phases est mal définie dès le départ et la composition des deux phases évolue avec le temps tendant progressivement vers a et b.

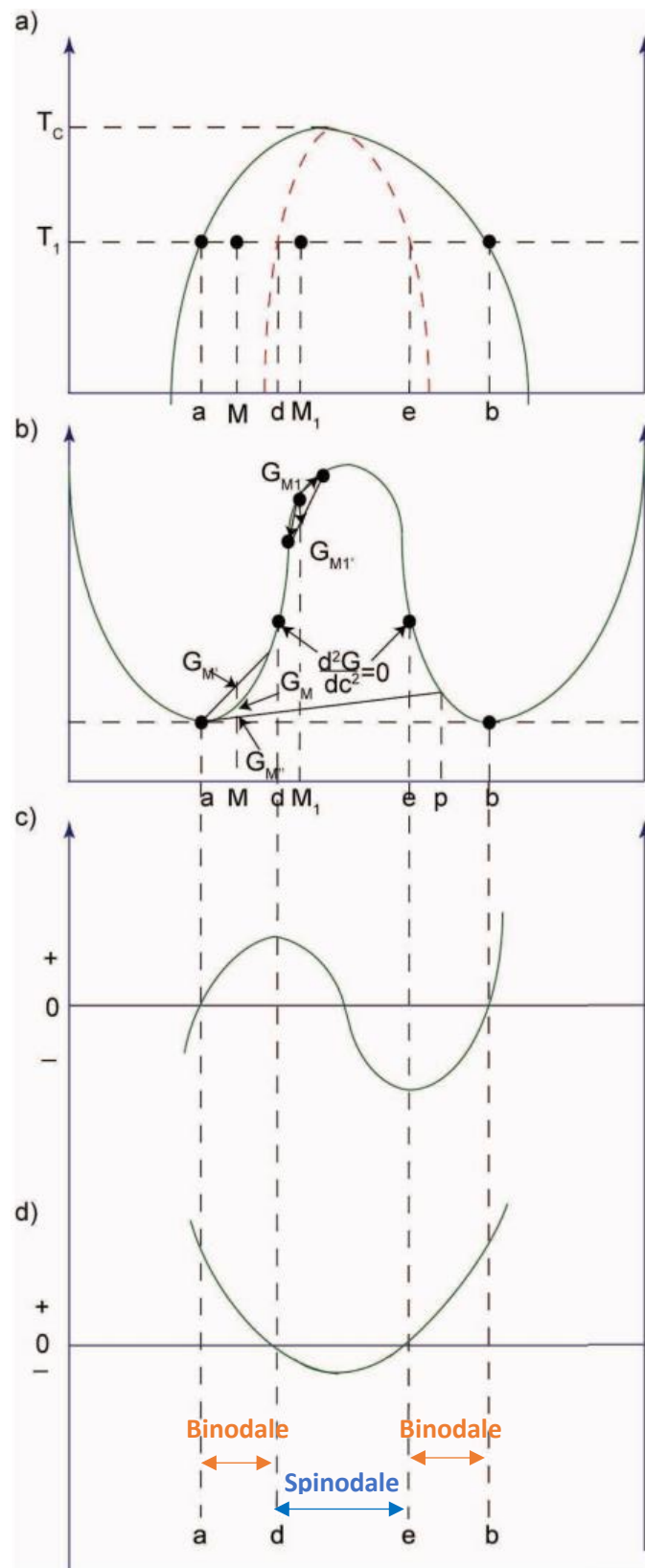


Figure 1.35 : a. Dôme d'immiscibilité de composition binaire ; b. Variation de l'enthalpie libre de mélange correspondante à a à la température T_1 . ; c. Courbe dérivée de l'enthalpie libre du système ; d. Courbe dérivée seconde de l'enthalpie libre du système [84]

La figure 1.36 présente l'exemple de verres silicates de sodium binaires, et illustre un domaine de séparation de phase, où le binodale se distingue en deux zones peuvent être distinguées :

- Une zone avec peu de sodium (type A) : nous observerons des nodules de verres alcalins se former dans une matrice de verre de silice quasi entièrement dépourvue de sodium.
- Une zone plus riche en sodium (type C) : dans ce cas-ci, nous observerons l'inverse ; soit des nodules de silice apparaissant dans une matrice de verre silicate de sodium enrichie en sodium.

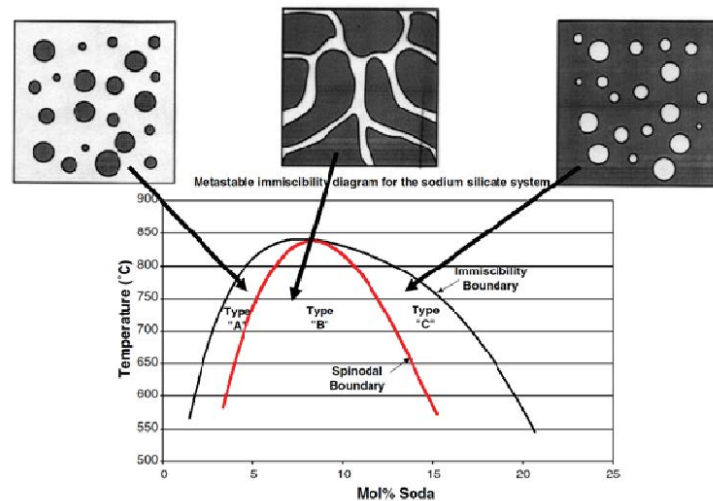


Figure 1.36 : Diagramme d'immiscibilité du système binaire de silicate de sodium et les microstructures typiques attendues correspondantes aux différentes zones du diagramme de phase. D'après les données de Shelby [85]

1.6.1.3. Observation par microscopie

Le premier type de microscopie utilisée pour l'observation de la séparation de phase dans les verres est la microscopie électronique en transmission, dont l'utilisation a été vulgarisée par Vogel et al. [86]. Il permet alors de différencier les différentes microstructures dans les verres $20\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}80\text{SiO}_2$ et dans les verres de types Vycor[®] après séparation de phase, telles qu'illustrées en figure 1.37.

Nous pouvons aisément différencier les morphologies binodales (1.37.a) des morphologies spinodales (1.37.b). Il est aussi possible d'observer facilement le squelette silicique du verre Vycor[®] (1.37.c et 1.37.d). Pour certaines compositions de verre, ce type d'imagerie peut être obtenu par microscopie électronique à balayage.

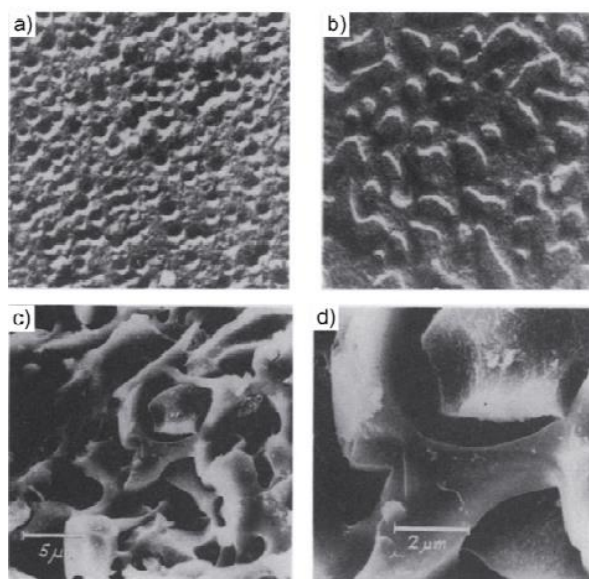


Figure 1.37 : Images MET de la topologie du verre $20\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}80\text{SiO}_2$ a) décomposition binodale b) décomposition spinodale à deux traitement thermiques différents ; c et d) topologie d'un verre de type Vycor®, de type décomposition spinodale, avec différentes tailles de pores, après différents traitements thermiques. Après attaque acide. [86 ; 87]

La séparation de phase dans les verres peut être également observée en microscopie à force atomique. Elle permet d'observer la topographie d'un matériau grâce au déplacement d'une pointe mesurant les interactions entre les atomes de la surface d'échantillon et la pointe du microscope, en ajustant ensuite sa distance à l'échantillon en fonction de celle-ci. La figure 1.38 illustre l'étude de Wheaton et al. [88] sur des verres de silicate de sodium, présentant une séparation de phase spinodale. Une attaque acide préalable de ces verres a permis de dissoudre la phase alcaline et laisser la phase riche en silice. Nous pouvons alors observer dans cette étude une augmentation de la séparation de phase spinodale avec le temps de traitement thermique (six temps sont observés ici : 40, 80, 160, 320, 540 et 1020 min). Nous remarquons alors que cette séparation de phase spinodale a une cinétique assez lente.

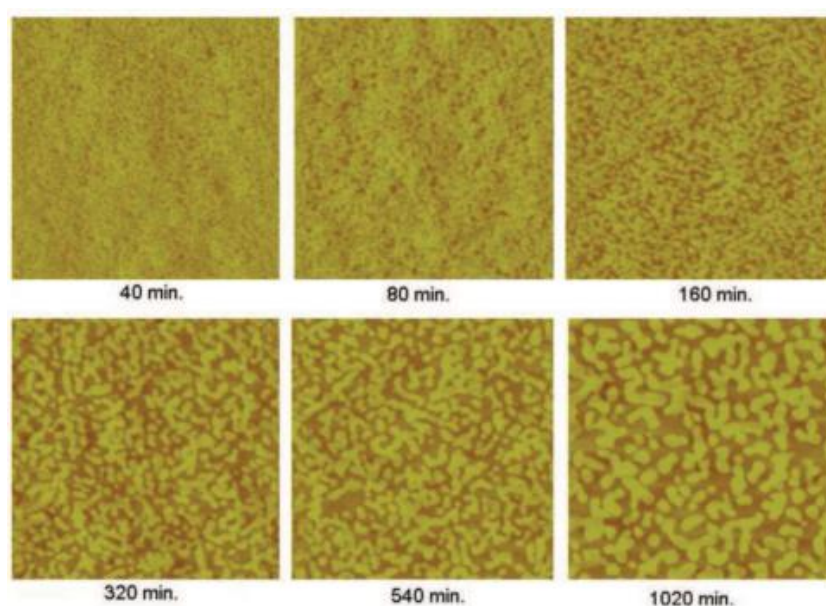


Figure 1.38 : Images AFM de la topologie de la surface du verres 12.5Na₂O-87.5SiO₂ (%mol) représentant l'évolution de la séparation de phase à 650°C pour six temps différents, entre 40 min et 1020 min après attaque acide. [88]

1.6.2. Les verres silicates alcalins à séparation de phases

Les systèmes binaires de silicates d'alcalin montrent pour beaucoup une séparation de phase. Dans les années 1930, Kracek [89] montre que la tendance d'un verre à la démixtion augmente quand la force de champ du cation $\frac{z}{r^2}$ augmente (z : valence ; r : rayon ionique). Ce phénomène est montré dans la figure 1.39.a, où l'on observe que la température critique et la largeur des dômes d'immiscibilité diminuent quand la force de champs du cation diminue. Les valeurs de ces forces sont regroupées dans le tableau 1.2. [90]

Tableau 1.2 : Force de champ électrostatique des cations porteurs de charges d'après Dietzel [90].

Élément	Valence z	Coordinnce (CN) la plus fréquente	Rayon ionique (CN=6) r en Å	Force de champ électrostatique $\frac{z}{r^2}$ en Å ⁻²
Li	1	6	0,78	1,65
Na	1	6	0,98	1,04
K	1	8	1,33	0,56

Une étude de Tomozawa et al. [91 ; 92] sur le système alcalin binaire Na₂O-SiO₂ montre que l'ajout d'une faible quantité d'alumine dans ces verres réduit le dôme de séparation de phase, alors qu'à l'inverse un faible ajout de P₂O₅ l'augmente, comme représenté sur la figure 1.39.b.

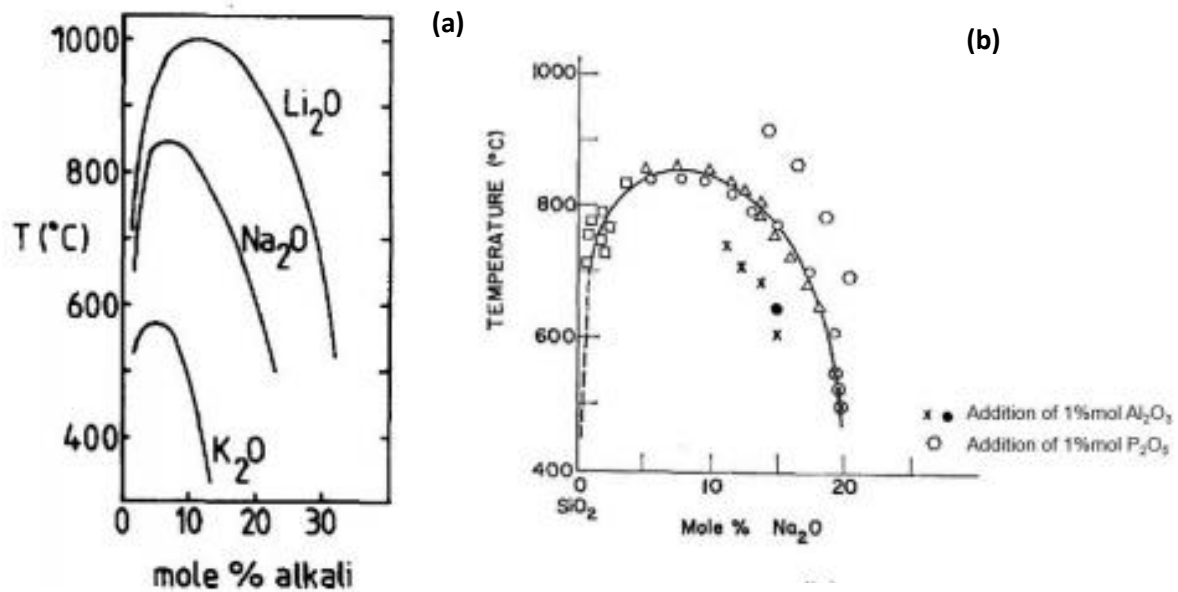


Figure 1.39 : a. Evolution du dôme d'immiscibilité pour les silicates alcalins en fonction de la force de champs des cations alcalins, tirée de l'étude de Tomozawa et al. [92] ; b. Influence de l'ajout d'alumine et de P₂O₅ sur le dôme d'immiscibilité du silicate de sodium, tirée de l'étude de Tomozawa et Obara [91]

La famille de verre silicate alcalin d'intérêt dans notre étude est Li₂O-SiO₂ dont le diagramme de phase en figure 1.40 nous présente le dôme de séparation de phase extrait de l'étude de S. S. Kim and T. H. Sanders [38]. Plusieurs informations essentielles à notre étude peuvent être tirées de ce diagramme. La température critique maximale du dôme de séparation de phase est de 950°C, température au-dessus de laquelle nous aurons une seule phase liquide. Ce dôme s'étend de 30Li₂O-70SiO₂ à 100SiO₂ en pourcentage molaire. Nous voyons aussi en pointillés fins, la séparation du dôme entre les domaines spinodal et binodal, le domaine spinodal s'étendant des compositions 23Li₂O-77SiO₂ à 5Li₂O-95SiO₂.

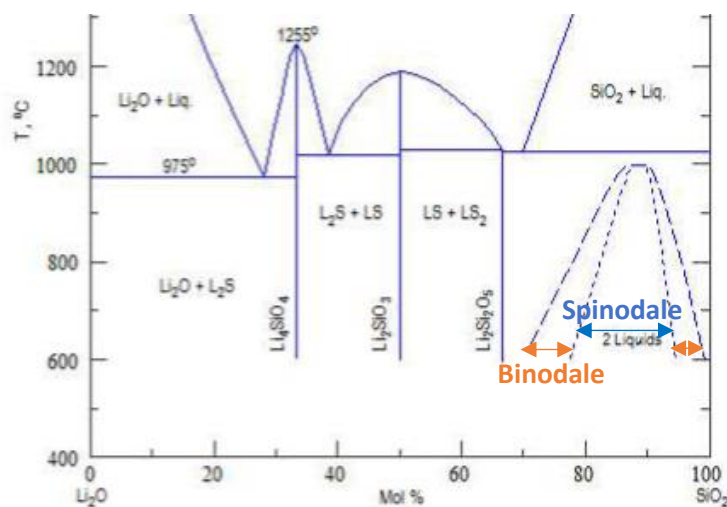


Figure 1.40 : Diagramme de phase du mélange binaire Li₂O-SiO₂ (LS) extrait de l'étude de S. S. Kim and T. H. Sanders [38] montrant la séparation binodale/spinodale du dôme d'immiscibilité.

1.6.3. Les verres de borosilicates alcalins (NBS) à séparation de phase

Dès 1880, Otto Schott remarque que l'introduction de B_2O_3 dans les verres silicatés a pour effet d'augmenter leur résistance aux chocs thermiques mais aussi aux attaques chimiques. Il généralise cette observation à la grande famille des verres silicatés, incluant de ce fait les familles de verre de silicate de lithium et d'aluminosilicates de lithium. Au fur et à mesure des décennies s'est alors développé un grand intérêt pour ces verres. [12]

1.6.3.1. Verres de borates et de borosilicates simples, structures et propriétés

Pour comprendre la structure de ces verres, il est important de commencer par la structure de l'acide borique vitreux. Celui-ci est formé uniquement d'unités BO_3 liées entre elles sous forme d'anneaux plans, appelés unités boroxols $[B_3O_6]^{3-}$ ainsi que sous forme de triangles BO_3 (figure 1.41). Les unités boroxols présentes dans la structure contiennent environ 70% des atomes de bore. [93-95]

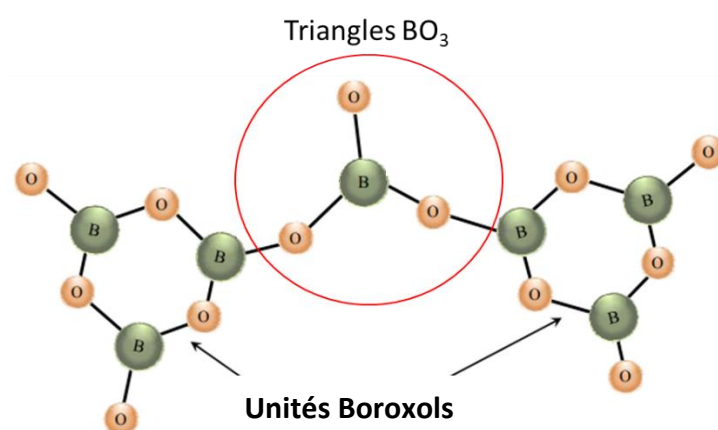


Figure 1.41 : Structure de l'acide borique vitreux présentant des unités boroxols et des triangles BO_3 [96]

Le modèle de Krogh-Moe [97] présente l'effet, sur le réseau vitreux, d'ajout d'alcalin à l'acide borique. Ce modèle montre que cet ajout commence par engendrer une transformation progressive des unités BO_3 trigonales en unités $[BO_4]^-$ tétraédriques (les alcalins se plaçant en compensation de charge), comme le montre le diagramme de la figure 1.42. Cela a des conséquences sur les propriétés physicochimiques des verres, notamment le passage d'un réseau vitreux bidimensionnel (figure 1.41) à un réseau tridimensionnel, engendrant une augmentation de la température de transition vitreuse. Lorsque le taux d'alcalin atteint environ 25% molaire, nous pouvons observer la formation d'atomes d'oxygène non-pontants dans le réseau vitreux, sur les triangles BO_3 restant dans la structure. Le nombre d'atomes de bore en coordinance 4 diminue lui aussi lors de l'apparition d'atomes d'oxygène non-pontants, engendrant une diminution de la température de transition vitreuse, due à un affaiblissement du réseau.

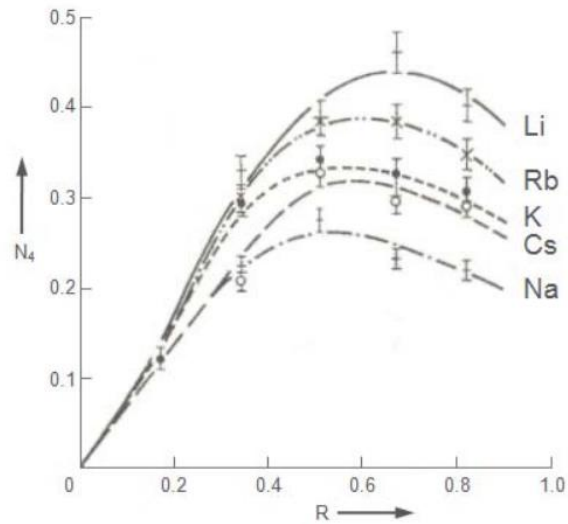


Figure 1.42 : Evolution du facteur $N_4 = [BO_4] / ([BO_3] + [BO_4])$ en fonction du facteur $R = [M_2O] / [B_2O_3]$ pour les verres binaires $M_2O-B_2O_3$, pour $M = Li, Na, K, Rb$ et Cs . [98]

Le système simple $B_2O_3-SiO_2$ a été peu étudié, car le verre est extrêmement difficile à réaliser dû à sa viscosité très élevée [99]. De fait, il apporte peu d'intérêt en terme d'application de ces verres. Son diagramme de phase présenté en figure 1.43 a néanmoins été établi par Rockett and Foster [100] grâce à la réalisation de 28 compositions dans ce système binaire, nécessitant des fusions de 24h et des traitements thermiques de plusieurs jours.

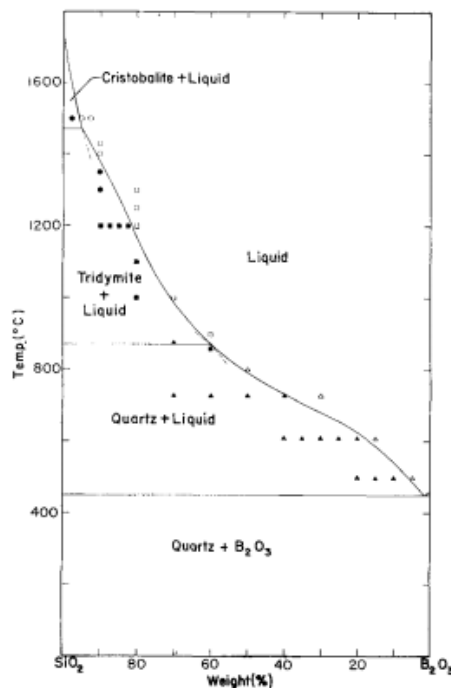


Figure 1.43 : Diagramme de phase du système $B_2O_3-SiO_2$, extrait de l'étude de Rockett and Foster [100]

Il est donc assez entendu dans le domaine verrier qu'il est plus simple de travailler sur un système ternaire avec ajout d'alcalins, comme présenté dans la partie suivante.

1.6.3.2. Verres de borosilicates alcalins ternaires

Le système d'intérêt dans ce projet de thèse et présentant le plus d'études à son sujet est le ternaire $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$. Un modèle structural basé sur une étude RMN a été proposé par Bray et al. [98 ; 101-103] dans les années 1970-1980. Il permet de décrire la structure du verre selon la quantité d'ions modificateurs de réseau introduits dans la composition et le rapport silicium/bore, comme représenté sur la figure 1.44.a. Il définit alors deux paramètres suffisants pour décrire la structure : $R = \frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{B}_2\text{O}_3}$ et $K = \frac{\text{Si}_2\text{O}}{\text{B}_2\text{O}_3}$, avec $K \leq 8$. Quatre zones sont alors définies :

- **$R < 0,5$** : Le verre est composé de deux phases, l'une riche en silice et l'autre en bore et en sodium. Tous les ions sodium présents convertissent les unités BO_3 en unités BO_4 . Une démixtion des deux phases lors de l'apport d'énergie est thermodynamiquement favorisée. Quand R est égal à 0,5, le réseau est constitué principalement d'unités diborates, présenté en figure 1.45.
- **$0,5 > R > R_{\text{MAX}} = 0,5 + \frac{K}{16}$** : Le taux d'alcalin dans le réseau augmente et transforme progressivement les unités diborates en tétraèdres. Ces tétraèdres s'insèrent alors dans le réseau silicaté, où chaque BO_4 va se lier à quatre tétraèdres SiO_4 . Ces regroupements sont appelés reedmergnerites de formule $[\text{BSi}_4\text{O}_{10}]^-$, figure 1.44.b. Cette modification progressive du réseau lors de l'ajout d'alcalins s'arrête lorsque tous les tétraèdres SiO_4 sont compris dans un groupement reedmergnerite.
- **$R_{\text{MAX}} = 0,5 + \frac{K}{16} > R > R_{\text{D1}} = 0,5 + \frac{K}{4}$** : L'ajout supplémentaire de Na^+ n'a plus d'effet sur la coordinance du bore qui reste alors en coordinance 4. Les ions sodium forment alors des oxygènes non-pontants avec les tétraèdres SiO_4 .
- **$R_{\text{D1}} = 0,5 + \frac{K}{4} > R > 2 + K$** : En continuant d'ajouter du sodium dans le verre, les ions Na^+ vont tout d'abord casser les groupements reedmergnerites pour former des tétraèdres SiO_4 avec deux atomes d'oxygène non-pontants par tétraèdre. Les atomes de bore vont eux se réorganiser en unités pyroborates (figure 1.45) où chaque unité BO_3 comprendra elle aussi deux atomes d'oxygène non-pontants. A ce stade le verre contient donc un réseau vitreux très dépolymérisé.

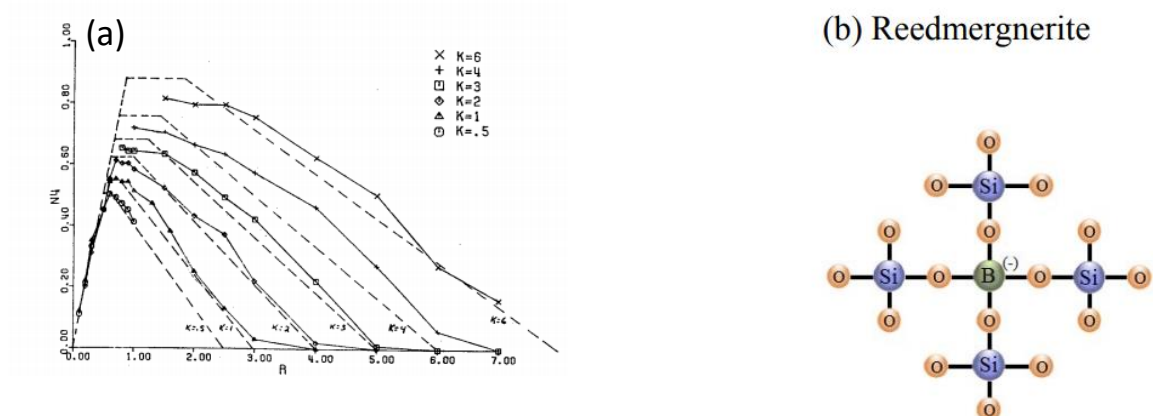


Figure 1.44 : a. Evolution du facteur $N_4 = [BO_4]/([BO_3]+[BO_4])$ en fonction des facteurs $R=[Na_2O]/[B_2O_3]$ et $K=[SiO_2]/[B_2O_3]$ dans un verre ternaire du système $SiO_2-B_2O_3-Na_2O$ (traits pointillés : courbes théoriques du modèle de Bray) [98]. b. Représentation structurale de l'unité reedmergnerite.

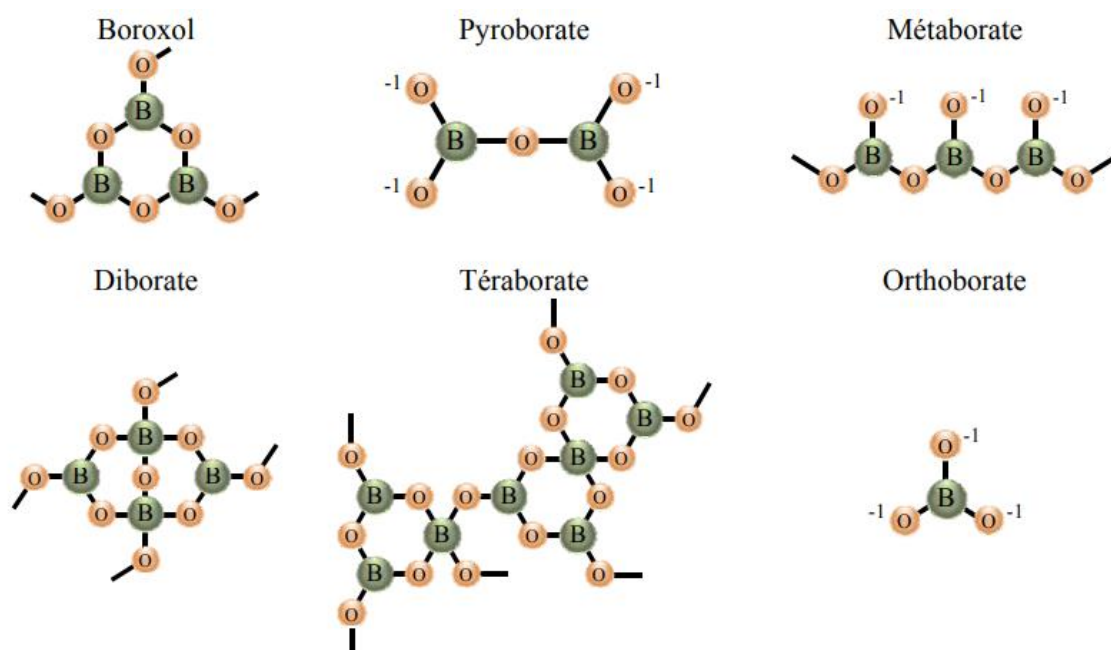


Figure 1.45 : Représentations schématiques des unités borates intermédiaires présentes dans les verres $B_2O_3-M_2O$ [98]

Par cette étude, nous remarquons que les verres $SiO_2-B_2O_3-M_2O$ (M = alcalin) ont une zone où les compositions sont thermodynamiquement peu stables, pour des taux d'alcalins faibles, souvent inférieurs à 20% molaire en M_2O . Dans les diagrammes de phases nous pouvons alors observer une zone de composition à séparation de phase. Une étude de Galakhov et al. [104] montre que la taille de la zone de démixtion dépend du cation alcalin introduit dans la composition. La figure 1.46 montre alors que le lithium a la plus grande zone de démixtion et que cette zone diminue lorsque la force de champ du cation diminue (de Li^+ à Cs^+).

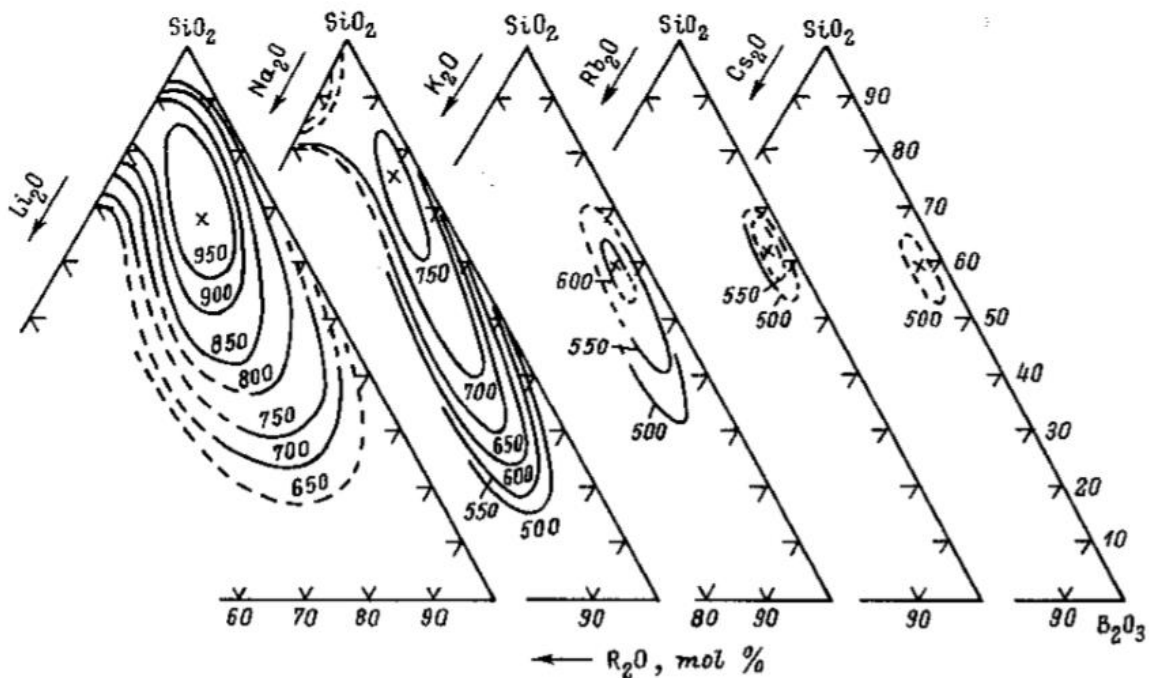


Figure 1.46 : Régions d'immiscibilité des compositions ternaires $M_2O-B_2O_3-SiO_2$ ($M = Li, Na, K, Rb, Cs$) d'après les études de Galakhov et al. [105 ; 106] et Alekseeva et al. [107]

Une seconde étude menée par I. G. Polyakova [108 ; 109] environ 15 ans plus tard, a permis d'affiner les zones des démixtions des compositions contenant du sodium, du potassium et rubidium. Cela mit en évidence la complexité croissante de ces zones avec la diminution de la force de champ des cations alcalins. Pour $M = Na$, elle révéla alors une zone de composition où la séparation de phase forme non pas deux, mais trois verres ainsi que la délimitation pour les basses températures de la région d'immiscibilité de ces compositions. La figure 1.47, montre que la zone d'immiscibilité des compositions de borosilicate de sodium se divise en deux régions :

- La composition se sépare en deux phases.
- La composition se sépare en trois phases, comme observé par J.M. Fernandez Navarro et El Vidrio [110].

Nous abordons ici différentes informations importantes à considérer pour cette thèse. Avant les travaux de J.M. Fernandez Navarro *et al.*, le phénomène incombé à ces zones d'immiscibilités était une séparation de phase du verre en deux verres. Maintenant nous sommes capables de déterminer si la composition de verre étudiée subit une ou deux séparations de phases successives lors d'un traitement thermique. Le diagramme de phase présenté en figure 1.47, nous apporte aussi la gamme de température critique de la composition, grâce aux isothermes présentés sur celui-ci.

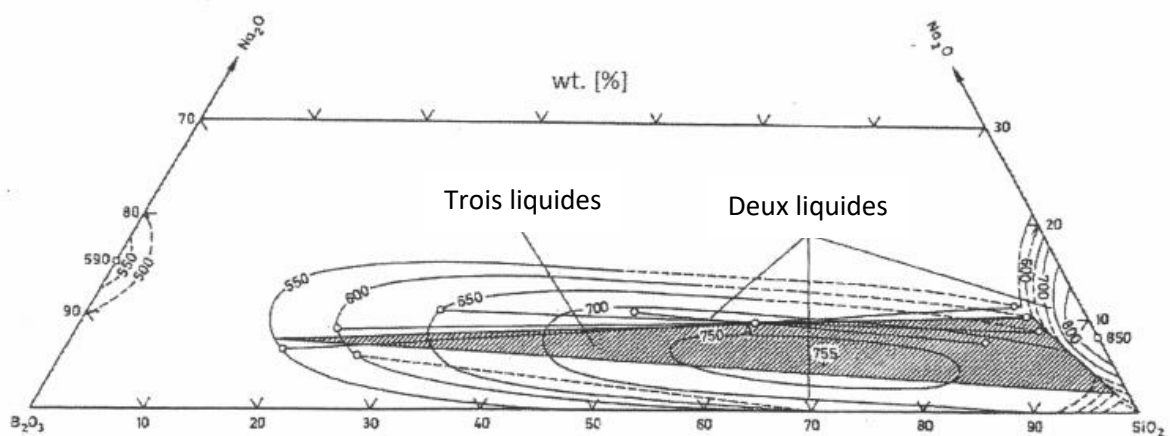


Figure 1.47 : Diagramme de phase des compositions $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ extrait de J.M. Fernandez Navarro et El Vidrio [110] montrant les deux régions de la zone d'immiscibilité, la zone grisée correspond à la séparation en trois phases.

La présence de trois liquides dans certaines parties du diagramme s'explique par la présence d'une séparation de phase secondaire du verre enrichi en alcalin formé lors de la première séparation de phase.

1.7. SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ET VERRES

L'utilisation de cette technique dans la caractérisation des verres est encore peu répandue. Néanmoins, la grande sensibilité du signal d'impédance aux modifications de structure des matériaux pourrait en faire une technique de choix dans la caractérisation des verres, en particulier pour la nucléation, la croissance et les phénomènes de séparation de phase, modification de la structure et de la chimie du verre. [111] En effet, cette technique permettrait d'augmenter nos connaissances sur la première étape de la céramisation, la nucléation des verres. Elle se déroule à une échelle nanométrique, voire atomique, aucune technique actuelle ne permet l'observation directe (par microscopie par exemple) de ce phénomène. La spectroscopie d'impédance pourrait permettre de suivre les variations des propriétés de transport des ions dans les verres, et ainsi permettre de faire une relation entre la microstructure des verres et leurs propriétés diélectriques et électrochimiques. [112 ; 113] La majorité des verres d'oxydes contenant des ions alcalins possède une conductivité ionique élevée à medium à haute température. [111 ; 114]

La spectroscopie d'impédance offre la possibilité de réaliser des mesures électriques à haute température et donc pourrait permettre le suivi *in situ* de la transformation des verres en vitrocéramiques. Les études déjà parues sur le sujet supportent la valeur de telles mesures. [111]

1.7.1. Utilisation dans l'étude des verres

1.7.1.1. Mobilité et conductivité des ions dans les verres

Lors de l'étude des verres par spectroscopie d'impédance, la mobilité des porteurs de charge à l'intérieur du matériau pourrait être suivie. Dans le cas des verres étudiés dans cette thèse, les porteurs de charges sont des ions mobiles dans le réseau vitreux (alcalin, alcalino-terreux).

Notre étude ne s'appuie que sur des ions porteurs de charge de la famille des alcalins soumis à un champ de potentiel E appliqué pour réaliser les mesures d'impédances. Dans ce cas, l'ion est soumis à une force dépendante de la valence de l'ion, z , la charge de l'électron, e , et du champ appliqué, E . Cette force est alors égale à zeE . Ayant une seule espèce de porteur de charge dans les verres étudiés, les ions lithium, nous pouvons exprimer la vitesse électrique des ions comme suit (1.19) :

$$v_e = \frac{\sigma E}{z e c} \quad (1.19)$$

- c : concentration des porteurs de charge en ions.m⁻³.
- σ : conductivité électrique du matériau en S.cm⁻¹.

Nous pouvons alors en déduire la mobilité électrique de l'espèce porteuse de charge (1.20) :

$$\mu_e = \frac{\sigma}{z^2 e^2 c^2} \quad (1.20)$$

La mobilité μ_e est surestimée par rapport à la réalité, puisqu'elle considère tous les ions de l'espèce porteuse de charge comme étant mobiles dans le matériau. Néanmoins il s'agit de la seule mobilité calculable d'après des mesures électriques. Si nous souhaitons remonter à la mobilité réelle des ions dans le verre, il nous faudrait effectuer une étude grâce à d'autres techniques telles que les traceurs chimiques [115 ; 117].

Comme nous savons aussi que $\mu = \frac{D}{kT}$, si nous estimons ces deux équations égales, nous pouvons en déduire la relation de Nernst-Einstein, qui nous servira dans la suite de cette étude à calculer les coefficients de diffusion électrique, D (1.21) :

$$\sigma = \frac{z^2 e^2 c D}{kT} \quad (1.21)$$

1.7.1.2. Détermination de l'énergie d'activation des porteurs de charges d'un verre, diagramme d'Arrhenius

La détermination de la mobilité ionique et de l'énergie d'activation des ions porteurs de charges dans l'étude des verres est importante dans cette étude, car elle permet de déterminer si des modifications de structure ont eu lieu dans celui-ci en fonction de la température ou du temps. En effet, chaque matériau, et par extension chaque structure de verre a une énergie d'activation qui lui est propre relative aux modes de migration et en particulier la variation d'enthalpie associée. Ce paramètre est sensible aux modifications de transport des porteurs de charges dans la matrice vitreuse, corrélé au degré de polymérisation de celui-ci.

L'énergie d'activation est déterminée en utilisant la loi d'Arrhenius, appliquée à la conductivité électrique (calculée d'après les mesures d'impédance et les dimensions des échantillons sur lesquels les mesures sont effectuées), la loi d'Arrhenius est alors appliquée sous la forme (1.22) :

$$\sigma = A * e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (1.22)$$

Elle est utilisée depuis longtemps pour déterminer l'énergie d'activation, comme le montre l'étude de Agarwal et Day [116] datant de 1982 réalisée sur des verres de silicates alcalins, à 24-25% molaire en M_2O ($M = Li, Na$ et K), dont le diagramme d'Arrhenius est représenté en figure 1.48.a. Cette figure représente le log de la conductivité en fonction de la température notée en $1000/T$. Nous observons que la pente des droites d'Arrhenius augmente légèrement quand la taille du cation augmente, ce qui est corrélé avec l'évolution de l'énergie d'activation de la mobilité des ions porteurs de charge dans les verres.

Une autre étude de Beier et Frischat [117] datant de 1985, s'intéressant plus particulièrement aux mécanismes de transport dans les verres de silicates alcalins, trace les diagrammes d'Arrhenius en Log (D), comme repris en figure 1.48.b. En effet comme présenté précédemment dans l'équation 1.21, D et σ sont reliés par le facteur $\frac{z^2 e^2 c}{kT}$. Lorsque le diagramme est présenté en fonction de $1/T$, le facteur $\frac{z^2 e^2 c}{k}$ correspond à la pente de chacun des diagrammes d'Arrhenius. Nous observons une augmentation de la pente de droites d'Arrhenius quand le taux de lithium augmente dans les compositions de verre, ce qui note une augmentation de l'énergie d'activation de diffusion des ions lithium dans la matrice vitreuse.

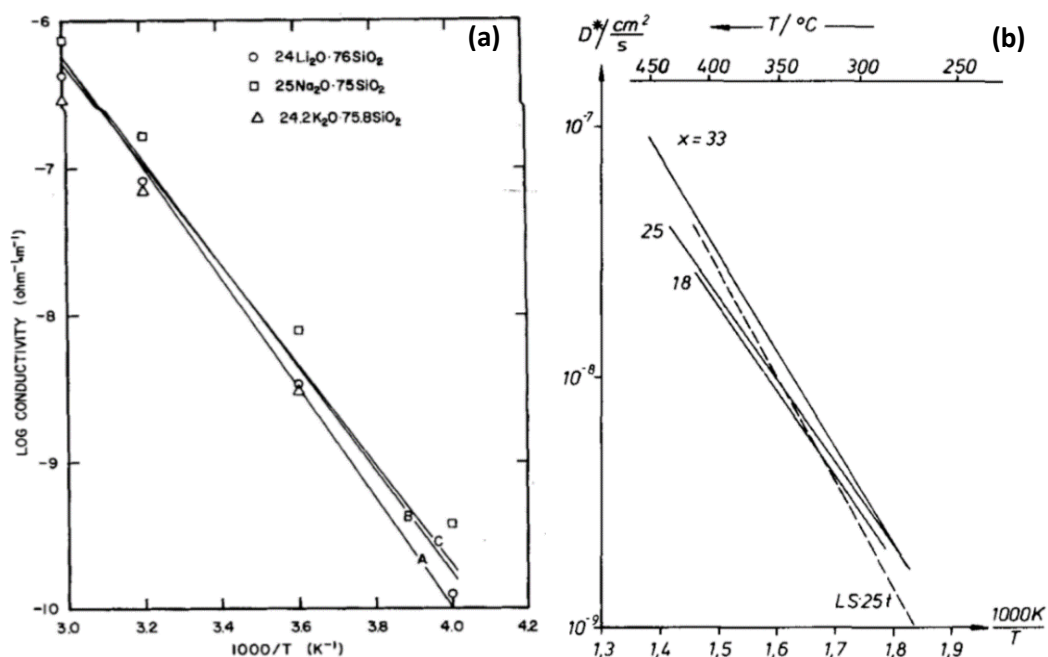


Figure 1.48 : a. Diagramme d'Arrhenius servant à la comparaison de la conductivité pour trois compositions de verres $\text{M}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ($\text{M} = \text{Li} ; \text{Na} ; \text{K}$), pour 25%mol de M_2O , extrait de Agarwal et Day [116] ; b. Diagrammes d'Arrhenius de différents verres du système $x\text{Li}_2\text{O}-(1-x)\text{SiO}_2$ représentant le coefficient de diffusion en fonction de $1000/T$ [117]

1.7.1.3. Relation entre conductivité et paramètres physico-chimiques des verres

La littérature reliant les différents paramètres des verres (tous types de verres confondus) est assez pauvre. En effet, cette technique dans les verres sert principalement à la détermination des énergies d'activation des ions porteurs de charges dans les verres à des températures bien inférieures à la température de transition vitreuse de ceux-ci.

Néanmoins, nous trouvons quelques études exploitant cette méthode à plus haute température pour comprendre les modifications de structure des verres au cours du chauffage. Une étude de Otto en 1966 [118], montre que l'énergie d'activation des verres de silicate alcalins diminue quand le taux d'alcalin diminue.

Par la suite, dans une étude publiée en 1980, par Tuller et al. [119] axée sur le verre $25\text{Li}_2\text{O}-75\text{B}_2\text{O}_3$ (%mol) dont l'impédance mesurée à 3 températures différentes (253°C ; 357°C et 455°C) montre l'impact de la température sur la réponse du verre, figure 1.49. Ils notent que le diamètre du demi-cercle aux plus hautes fréquences et associé à la contribution du verre voit sa valeur diminuer quand la température augmente. Il en résulte aussi une augmentation de la fréquence de résonance (fréquence correspondant au point maximal des demi-cercles) due à l'activation thermique. Tuller et al. ajoutent que seules les contributions des électrodes restent visibles à 455°C .

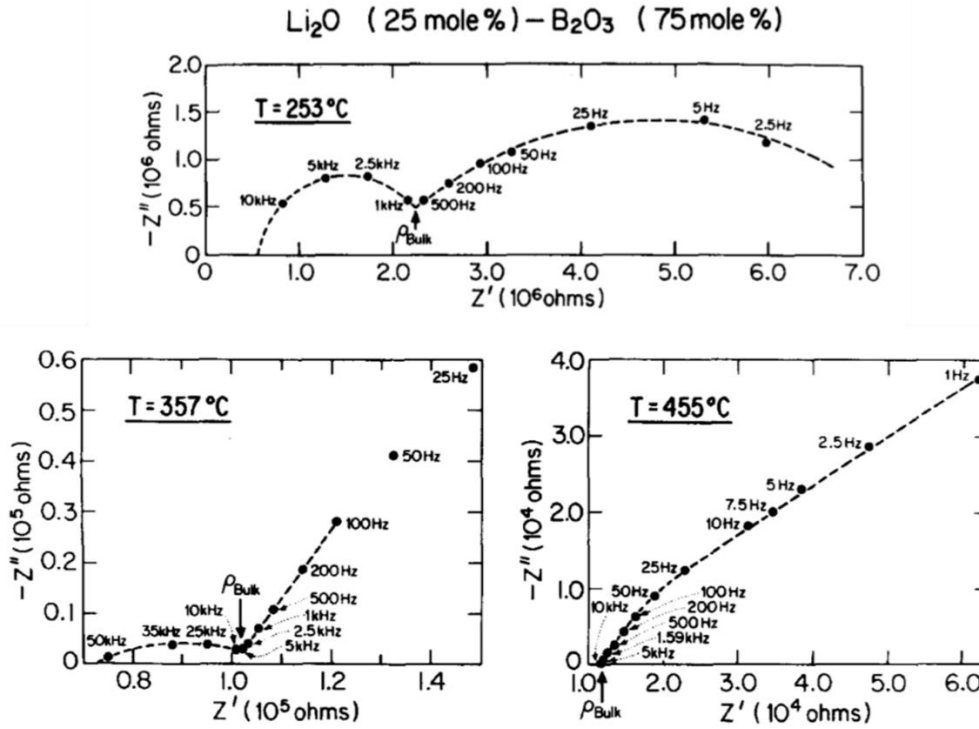


Figure 1.49 : Diagramme d'impédance (représentation de Nyquist $Z'' = f(Z')$) du verre $25\text{Li}_2\text{O}-75\text{B}_2\text{O}_3$ (%mol) en fonction de la fréquence à 3 températures différentes : 253°C ; 357°C ; 455°C , extrait de Tuller et al. [119].

Une étude plus récente de Abrahams et Hadzifejzovic [120] dans les années 2000, fait une corrélation (à $T = 35^\circ\text{C}$) entre la microstructure des échantillons et leurs réponses en spectroscopie d'impédance, pour un verre de phosphate de lithium de composition $50.5\text{Li}_2\text{O}-0.5\text{Al}_2\text{O}_3-9\text{TiO}_2-40\text{P}_2\text{O}_5$. Pour le verre sous forme de poudre ainsi que pour la vitrocéramique massive mesurée, la contribution majoritaire n'est plus celle du verre massif, mais des joints de grains et/ou des cristaux présents dans les échantillons. Une forte augmentation de la conductivité du verre est observée passant des ordres de grandeur de $10^{-7} - 10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$ à 25°C à $10^{-2} - 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ à 350°C . Ces valeurs sont cohérentes avec l'étude de Min et al. [121] réalisée en 1995 sur des verres de compositions similaires.

La spectroscopie d'impédance peut aussi mettre en évidence des différences de conductivités entre le verre et le cristal, ainsi que des modifications autour des températures de transition vitreuse. Cela est montré dans une première étude menée par Rodrigues et al. [122] en 2007, sur un verre de composition $17\text{Na}_2\text{O}-33.2\text{CaO}-49.8\text{SiO}_2$. Le diagramme d'Arrhenius (figure 1.50.a) montre que plus le taux de cristaux (correspondant au terme α dans la figure) augmente, plus la conductivité du matériau diminue, dû à l'augmentation de densité du réseau. La droite représentant l'échantillon polycristallin totalement cristallisé contient une discontinuité à une température entre 450°C et 500°C , causée par la transition de phase cristalline (par exemple au passage d'une phase cristalline tétraédrique à une orthorhombique ayant la même composition chimique). La figure 1.50.b montre que la conductivité du verre augmente quand le taux d'alcalin augmente (ici Na_2O), ce qui corrobore l'étude de Otto présentée précédemment.

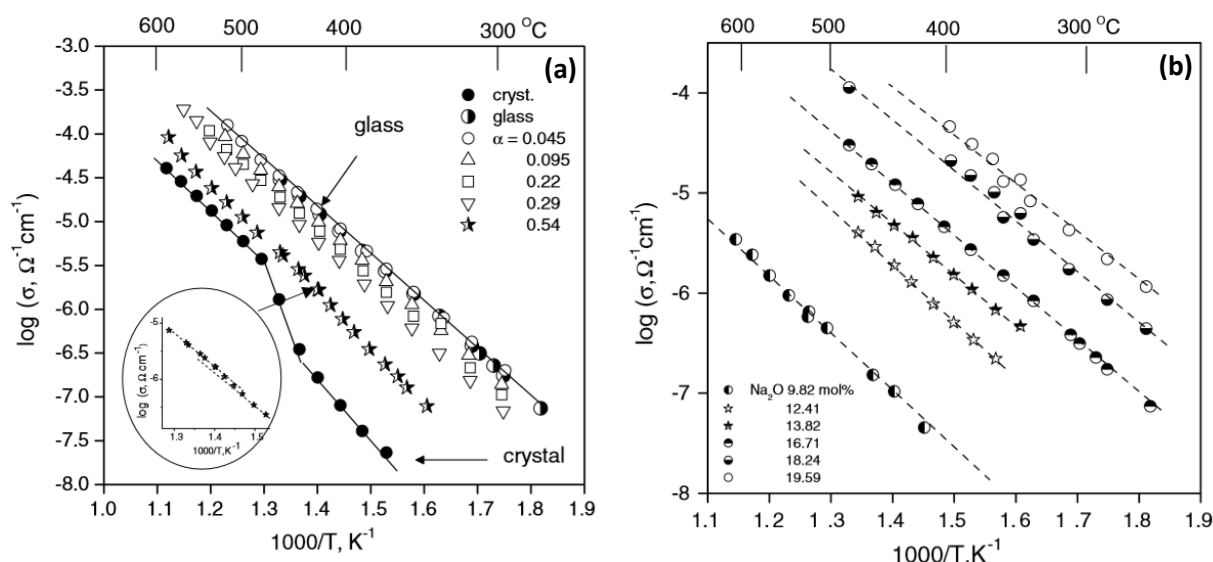


Figure 1.50 : a. Diagramme d'Arrhenius représentant la conductivité électrique du verre et des vitrocéramiques avec des taux de cristaux différents, de composition $17\text{Na}_2\text{O}-33.2\text{CaO}-49.8\text{SiO}_2$; b. Diagramme d'Arrhenius représentant la conductivité électrique des verres $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ avec différent taux de sodium, extrait de l'étude de Rodrigues et al. [122]

Une seconde étude montre une corrélation entre la conductivité du verre et les températures de la transition vitreuse et de cristallisation. L'étude de J.E. Garbarczyk et al. [111] rapporte des modifications de la conductivité du verre $15\text{Li}_2\text{O}-70\text{V}_2\text{O}_5-15\text{P}_2\text{O}_5$ entre 40°C et 400°C , corrélées à l'analyse thermique par DSC de celui-ci. Dans la figure 1.51, nous observons alors un changement de la conductivité électrique au moment de la transition vitreuse, assimilé à la zone de température de la nucléation et un deuxième changement lors de la cristallisation dans la masse. La spectroscopie d'impédance permettant d'accéder aux conductivités du matériau, nous pouvons conclure que, dans de bonnes conditions expérimentales, il est possible de suivre la nucléation et la cristallisation via cette technique.

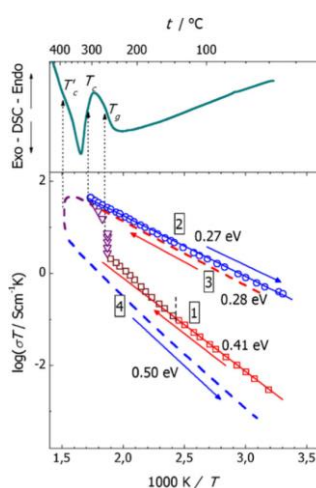


Figure 1.51 : Haut : DSC du verre $15\text{Li}_2\text{O}-70\text{V}_2\text{O}_5-15\text{P}_2\text{O}_5$, bas : diagramme d'Arrhenius, de la conductivité au cours des cycles thermiques, 1 : première montée en température ; 2 : première descente en température ; 3 : seconde montée en température ; 4 : seconde descente en température ; extrait de J.E. Garbarczyk et al. [111]

Enfin, une étude publiée en 2013, réalisé par Al-syadi et al. [114] comparant les conductivités mesurées par spectroscopie d'impédance des verres $72.5\text{V}_2\text{O}_5\text{-}20\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}7.5\text{BaTiO}_3$ et des vitrocéramiques correspondantes, nous montre la possibilité d'observer la cristallisation par cette technique. La figure 1.52, présente les diagrammes de conductivités normalisées par la conductivité DC, correspondant à la conductivité du plateau séparant la contribution du verre et celle des électrodes pour les verres ou des cristaux dans les vitrocéramiques. Nous pouvons voir sur cette représentation qu'une contribution supplémentaire apparaît dès $\frac{\omega}{\omega_h} = 10^{-3}$ dans les mesures réalisées sur la vitrocéramique nommée C pour les 2 diagrammes. Cette représentation permet d'observer plus facilement les modifications des diagrammes d'impédance et donc de la structure des verres et des vitrocéramiques. Dans cette étude nous pouvons observer l'augmentation de la contribution associée à l'apparition de la phase cristalline.

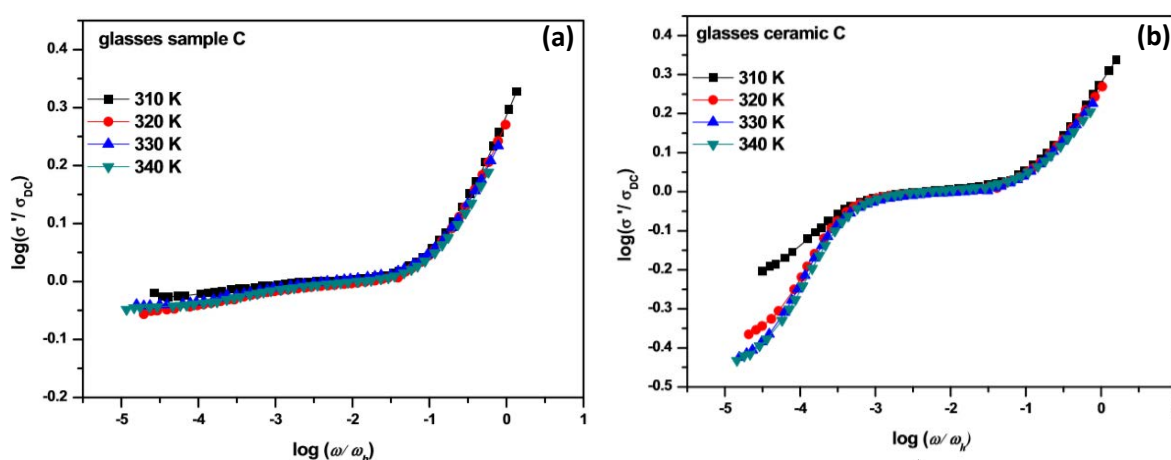


Figure 1.52 : a. Diagrammes normalisés du verre $72.5\text{V}_2\text{O}_5\text{-}20\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}7.5\text{BaTiO}_3$, représentant le $\text{Log}(\sigma/\sigma_{DC})$ en fonction du Log de (ω/ω_h) ($\omega = 2\pi \cdot F$ / $\omega_h = 2\pi \cdot \sigma_{DC} \cdot T$) pour 4 températures ; b. Diagramme normalisé des vitrocéramiques $72.5\text{V}_2\text{O}_5\text{-}20\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}7.5\text{BaTiO}_3$, représentant le $\text{Log}(\sigma/\sigma_{DC})$ en fonction du Log de (ω/ω_h) , pour 4 températures ; extraites de l'étude de Al-syadi et al. [114]

1.7.2. Spectroscopie d'impédance des verres de lithium silicate (LS)

1.7.2.1. Verres sans traitement thermique de nucléation et de croissance

L'une des premières études sur les propriétés électriques du verre de silicate de lithium en fonction de la fréquence du courant appliqué est celle de J. Charles en 1963 [123]. Il a étudié plusieurs compositions de verres LS, avec des taux de Li_2O allant de 7,5% molaire à 40% molaire et détermine les énergies d'activation de la mobilité des porteurs de charges dans le verre, (voir tableau 1.3). Nous pouvons alors observer à partir de 15% molaire d'oxyde de lithium dans les compositions de verres que la variation de l'énergie d'activation avec le taux de lithium est faible. Il semble que la mobilité du lithium dans les verres atteigne un palier, dont le taux de lithium minimum nécessaire pour l'atteindre est de 15% molaire, en dessous de cette valeur la mobilité du lithium est fortement limitée.

Tableau 1.3 : Valeurs des énergies d'activation de la mobilité des porteurs de charges dans le verre de silicate de lithium issue de l'étude de J. Charles [123]

	Li ₂ O (%mol)	E _a (kcal/mol)	E _a (eV)
1	7,5	27,3	1,19
2	15	14,95	0,65
3-3A	30	14,6	0,64
4	40	13,9	0,60

Charles trace ensuite pour chaque verre la perte diélectrique ϵ'' en fonction de la fréquence du courant appliqué. L'étude spécifique concernant les verres à plus haut taux de lithium, montre que le pic correspondant à la matrice de verre est décalé vers les hautes fréquences quand le taux de lithium augmente (figure 1.53), passant d'un maximum d'environ $5 \cdot 10^2$ Hz pour 30%mol de Li₂O à 10^3 Hz pour 40%mol de Li₂O. Ainsi, le taux d'alcalin ne semble avoir un impact que sur la réponse de la perte diélectrique du verre, et non sur l'énergie d'activation des ions Li⁺ dans le verre.

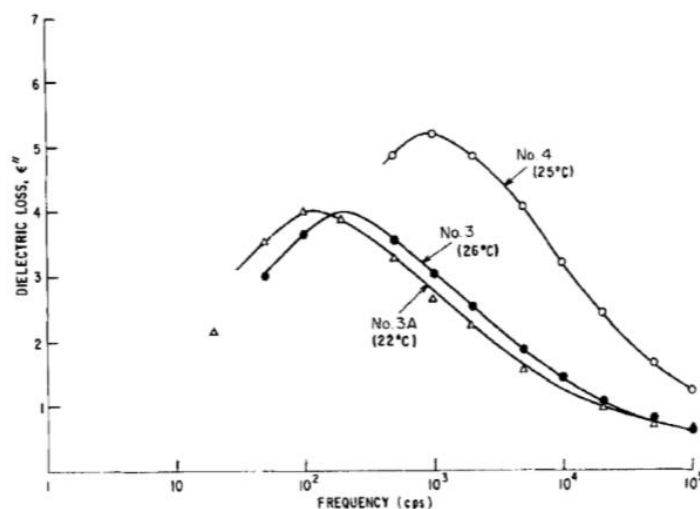


Figure 1.53 : Pertes diélectriques des verres de type lithium silicate notés 3, 3A et 4, avec augmentation du taux de Li₂O entre 3 et 4, en fonction de la fréquence, mesurées à température ambiante [123]

Raid et West [46] observent lors de leur étude du verre de silicate de lithium stœchiométrique 33Li₂O-67SiO₂ (%mol) par spectroscopie d'impédance deux contributions dans le verre de départ disparaissant lors de l'augmentation de la température, comme illustré sur la figure 1.54. Au-dessus de 150°C, la contribution à plus basse fréquence disparaît totalement.

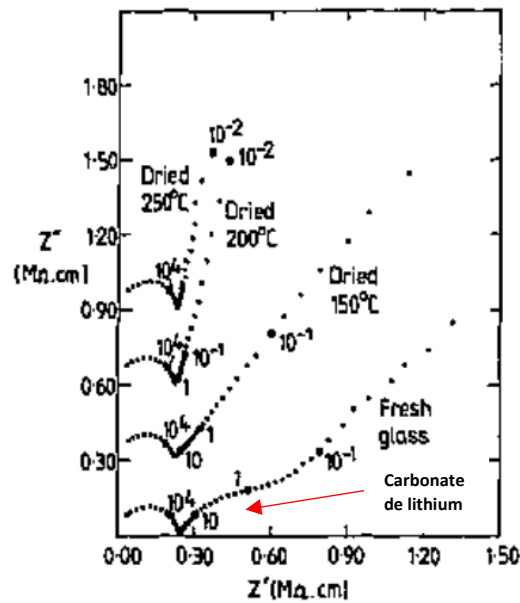


Figure 1.54 : Effet du séchage des verres sous vide avec augmentation progressive de la température sur leur réponse en spectroscopie d'impédance, extrait de l'étude de Raid et West [46]

Le verre contenant beaucoup d'alcalin (33% molaire), cela mène les auteurs à émettre l'hypothèse que cette seconde contribution viendrait d'une couche de carbonate de lithium formée en surface du verre. Dû à son caractère hygroscopique, la surface du verre subirait l'hydrolyse de l'eau présente dans l'atmosphère et formerait alors une phase de carbonate de lithium. Afin de confirmer leur hypothèse, un échantillon fut placé pendant plusieurs heures à température ambiante (jusqu'à 48h) dans une enceinte dont l'atmosphère était chargée en CO_2 humidifié. Les mesures d'impédance réalisées à deux temps d'expositions (20h et 48h) et visibles en figure 1.55 ci-dessous, montrent la réapparition progressive de cette contribution validant alors cette hypothèse.

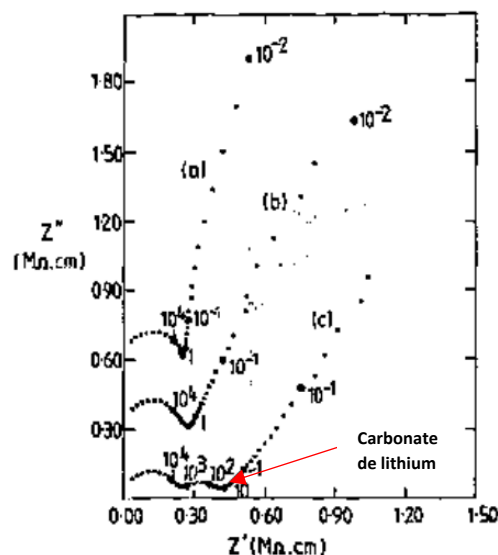


Figure 1.55 : Observation par spectroscopie d'impédance de la reformation de la couche de carbonate de lithium lors de l'exposition des verres à une atmosphère de CO_2 humidifié à (a) 0h, (b) 20h et (c) 48h, mesure à température ambiante. [46]

Il est alors possible d'observer l'impact de l'apparition de phases cristallines dans les verres grâce à leurs propriétés diélectriques, figure 1.56. On observe un décalage en fréquence et en intensité de pic quand la durée du traitement thermique à 500°C augmente et donc le taux de cristallisation du verre.

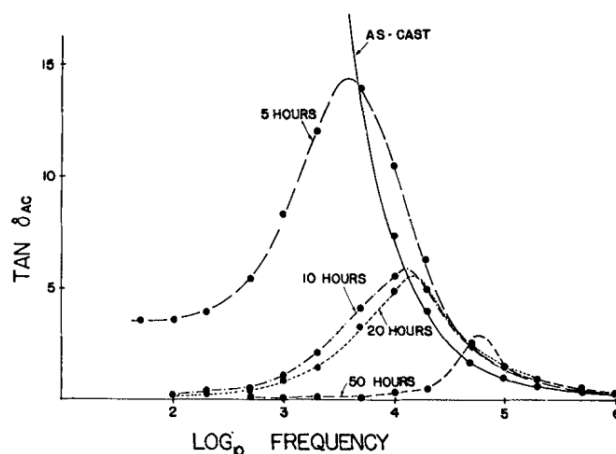


Figure 1.56 : $\tan \delta$ mesuré à 122°C en fonction du Log de la fréquence du courant appliqué sur l'échantillon de verre 17.5Li₂O-70SiO₂ (%mol), pour plusieurs durées de traitements thermiques à 500°C ; AS. CAST : verre sans traitement thermique extrait de l'étude de Kinser et Hench [124]

Une autre étude, sur le verre de silicate de lithium stœchiométrique, étudie l'influence de la cristallisation dans la réponse des vitrocéramiques en spectroscopie d'impédance. Campos-Júnior et Rodrigues [113] effectuent des traitements thermiques à 454°C (considérée comme la température de nucléation, figure 1.18) à six temps différents : 5, 10, 15, 20 et 25 jours. Des temps de traitements thermiques si longs, même à des températures inférieures à la température de cristallisation visible par analyse DSC, finissent par engendrer une cristallisation du verre. Chacun de ces échantillons a été mesuré par spectroscopie d'impédance, dont les diagrammes de Nyquist sont présentés en figure 1.57.

Dès 5 jours à 454°C, une modification de la réponse par rapport à celle du verre initial est observée. Il faut attendre tout de même 20 jours pour observer l'apparition évidente d'un second demi-cercle décorrélé de celui du verre. Après avoir modifié le matériau d'électrode en passant de l'or au platine afin de s'assurer que cette nouvelle contribution n'était pas due à une réaction d'interface électrode/verre, les auteurs concluent que les cristaux apparaissant dans la matrice ont un effet bloquant pour les ions porteurs de charges, Li⁺, laissant place à une deuxième contribution à plus basse fréquence. Celle-ci correspond à une diminution de la mobilité d'un certain pourcentage de cations due à l'apparition de la phase cristalline de disilicate de lithium dont la densité est supérieure à celle du verre (2,2 g/cm³ pour le verre et 2,5 g/cm³ pour le cristal).

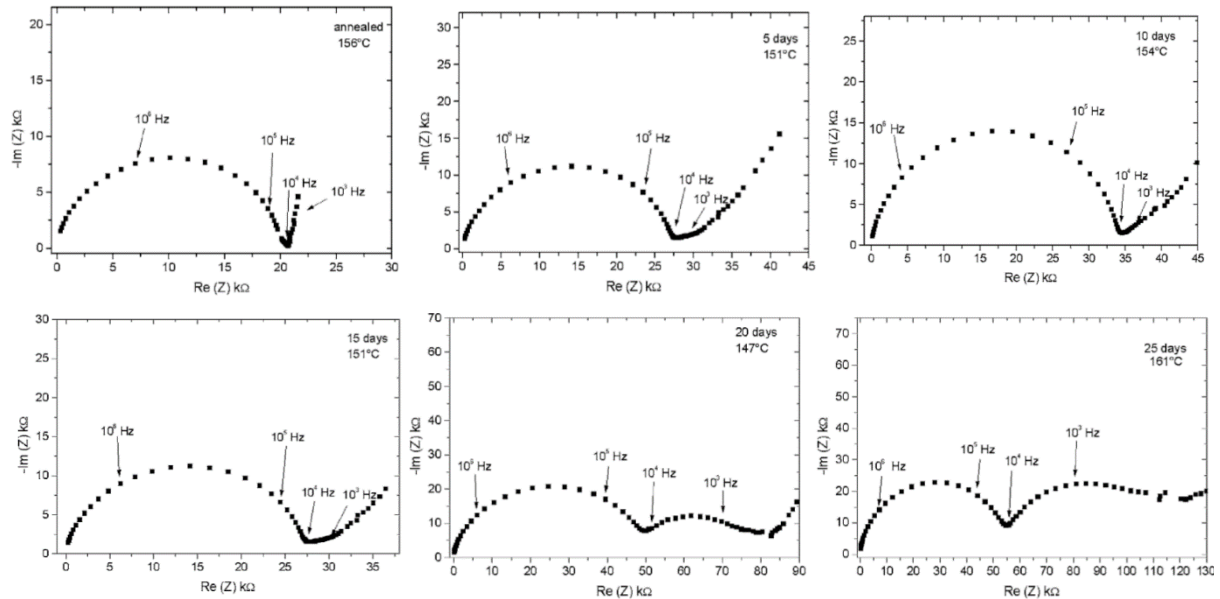


Figure 1.57 : Diagrammes de Nyquist du verre 33Li₂O-67SiO₂ (%mol) mesurés à des températures proches de 150°C, après traitement thermique à 454°C pour différents temps (indiqués sur les diagrammes), extrait de l'étude de Campos-Júnior et Rodrigues [113]

L'influence de la présence de cristaux dans les verres de silicate de lithium est aussi étudiée par spectroscopie d'impédance à la même époque par Küchler et al. [125] là encore sur le verre stœchiométrique LS2, mais à une température de traitement thermique plus élevée, de 537°C pour des temps de 2 à 60h. Dans la figure 1.58, les auteurs indexent chaque contribution visible dans la vitrocéramique pour une fraction cristalline $c = 0,03$. Ils montrent aussi l'influence de la température sur les contributions. La contribution correspondant au verre semble peu varier avec la température, contrairement à celle de la phase cristalline dont la conductivité augmente de 8.10^{-4} à $5.10^{-3} \text{ S.m}^{-1}$ pour une variation de température de 41°C. Leurs énergies d'activations semblent donc bien différentes, ce qui est cohérent avec leur différence de densité.

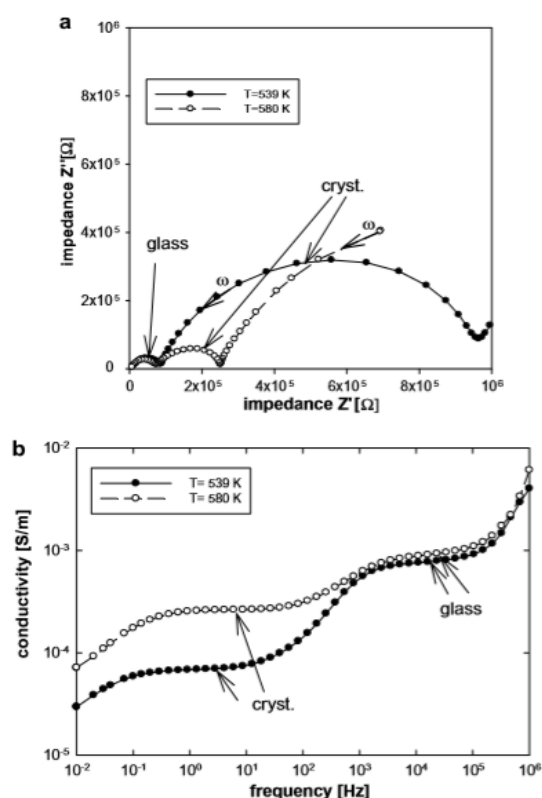


Figure 1.58 : a. Diagramme de Nyquist du verre $33\text{Li}_2\text{O}-67\text{SiO}_2$ (%mol) dont la fraction cristalline est de $c = 0,03$ à deux températures de mesure ; b. Relation entre la conductivité et la fréquence du verre $33\text{Li}_2\text{O}-67\text{SiO}_2$ (%mol) dont la fraction cristalline est de $c = 0,03$ à deux températures de mesure. Extrait de l'étude de Küchler et al. [125]

Pour cinq taux de cristaux variants entre $c = 0$ et 1 , les diagrammes d'Arrhenius (de la figure 1.59), $\sigma_{\text{DC}} \cdot T$ en fonction de $1000/T$, permettent de déterminer $E_a = 0,69 \pm 0,02$ eV pour le verre et $E_a = 1,30 \pm 0,03$ eV pour le cristal pur. Pour les valeurs de $c = 0,05$ et $0,16$, deux contributions avec deux valeurs de σ_{DC} ont donc été observées et reportées. L'une de ces contributions a une énergie d'activation proche de celle des cristaux LS2 ($E_a = 1,20 \pm 0,02$ eV), mais leur conductivité est deux ordres de grandeur plus élevée que celle de l'échantillon dont $c = 1$. En se référant aux études de relaxation de spin de l'atome ^7Li et aux travaux de Soares et al. [126] cette contribution est attribuée à une phase lithium métasilicate métastable, pour $c \leq 1\%$ volume (pourcentage de phase cristalline). La différence de conductivité serait donc causée par une quantité plus importante de lithium dans la phase de métasilicate de lithium que dans la phase de disilicate de lithium.

La valeur σ_{DC} représente ici la conductivité correspondante au palier de visible sur les diagrammes de σ en fonction de la fréquence comme visible sur la figure 1.58.b. Celle-ci correspond à la conductivité totale de la phase vitreuse résiduelle du matériau.

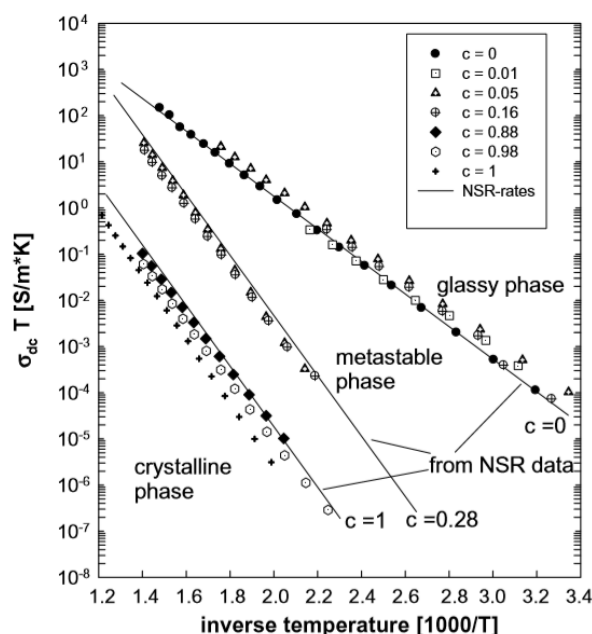


Figure 1.59 : Diagramme d'Arrhenius représentant $\sigma_{dc} T$ en fonction de l'inverse de la température, pour différents taux volumiques c de cristaux de disilicate de lithium. Le verre parent est un verre LS2. Ces données sont comparées ici aux données enregistrées par analyse NSR dans la même étude. [125]

1.7.2.2. Influence de l'ajout de phosphore dans les verres LS en spectroscopie d'impédance

L'étude de O. Kanert et al. [45] montre l'influence de l'ajout d'un pourcent molaire de P_2O_5 dans les compositions de verre de silicate de lithium. Les deux compositions étudiées sont $33.3Li_2O-66.7SiO_2$ (%mol) et $36Li_2O-63SiO_2-1P_2O_5$ (%mol). Le phosphore est ajouté dans le verre en qualité d'agent de nucléation (voir 1.5.2.), l'objectif étant d'obtenir une nucléation volumique homogène. Afin d'étudier l'impact de la nucléation sur ces verres, ils ont subi un traitement thermique de nucléation de 5h à $475^\circ C$, puis l'impact de ce traitement thermique sur la conductivité DC, comme présenté en figure 1.60.

L'énergie d'activation des verres est très peu impactée par la présence de phosphore, passant de $E_a = 0,71$ eV pour le verre sans phosphore à $E_a = 0,68$ eV pour le verre contenant du phosphore. Dans les vitrocéramiques entièrement cristallisées, l'énergie d'activation de la phase cristalline est beaucoup plus impactée, passant de $E_a = 1,38$ eV pour le cristal en absence de phosphore à $E_a = 0,98$ eV pour le cristal en présence de phosphore. Ces données confirment que dans tout le domaine de température, la conductivité du verre est supérieure à celle des cristaux. Ces données montrent donc qu'une petite quantité de phosphore dans le verre suffit à modifier la diffusion des ions Li^+ dans le verre lors de la cristallisation et conduit à une cristallisation plus homogène. Même si le rapport des quantités de silice et d'oxyde de lithium sont différents dans les deux verres, nous avons vu au paragraphe 1.7.2.1. que passé 15% molaire de lithium, l'énergie d'activation de la mobilité des ions porteur de charge dans le matériau est peu impactée par la quantité de lithium

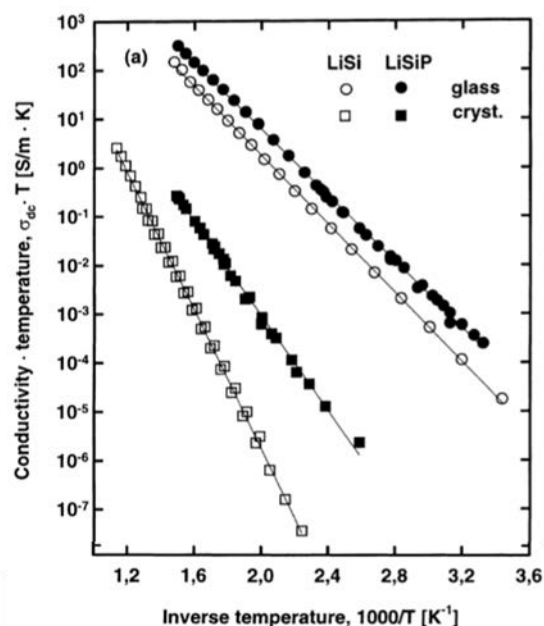


Figure 1.60 : a. Conductivité ($\sigma_{DC} \cdot T$), $\text{LiSi} = 33.3\text{Li}_2\text{O}-66.7\text{SiO}_2$ (%mol) et $\text{LiSiP} = 36\text{Li}_2\text{O}-63\text{SiO}_2-1\text{P}_2\text{O}_5$ (%mol), extrait de l'étude de O. Kanert et al. avant et après traitement thermique de nucléation 5h à 475°C et révélation. [45]

1.7.3. Spectroscopie d'impédance dans les verres d'aluminosilicates de lithium

Les verres d'aluminosilicates de lithium sont plus résistifs que les verres de lithiums silicates dû à la présence d'alumine dans la matrice vitreuse, qui limitent la mobilité des ions Li^+ dans le verre, voir 1.4.1.

Johnson et al. [127] réalisent une étude en 1976, sur 4 verres LiAlSiO_4 avec des ajouts d'agents de nucléation (TiO_2 , ZrO_2 et P_2O_5), présentée dans le tableau 1.4. Leurs conductivités électriques sont mesurées par trois techniques différentes, AC, DC et pulsées, à différentes températures afin de réaliser les diagrammes d'Arrhenius des verres et de leurs vitrocéramiques afin de déterminer les énergies d'activation et d'en déduire l'impact de la composition sur les paramètres diélectriques.

Tableau 1.4 : Compositions en % molaire et codes des verres réalisés dans l'étude de Johnson et al. [127]

	Composition (%mol)					
Matériau	Li_2O	Al_2O_3	SiO_2	TiO_2	ZrO_2	P_2O_5
$\text{LiAlSiO}_4\text{-A}$	25	25	50	-	-	-
$\text{LiAlSiO}_4\text{-B}$	24,3	24,3	48,6	2,8	-	-
$\text{LiAlSiO}_4\text{-C}$	24,3	24,3	48,7	1,6	1	-
Corning	10,6	21,6	62,8	2,8	1,8	0,4

Les auteurs donnent deux diagrammes d'Arrhenius :

- La figure 1.61.a représente les verres avec ou sans agent nucléant et la vitrocéramique, dont la phase du cristal correspondant est le β -eucryptite. Nous pouvons alors remarquer, que comme pour les verres de silicate de lithium, il est possible d'observer la cristallisation des verres grâce à la modification de l'énergie d'activation après la vitrocéramisation. L'énergie d'activation des ions porteurs de charges de tous les verres est égale à 0,68eV (la présence d'agent de nucléation n'affecte donc pas cette valeur) et celle de la vitrocéramique sans agent de nucléation de 1,05eV. De plus la vitrocéramique est moins conductrice que le verre parent.
- Sur la figure 1.61.b sont présentés les résultats pour la vitrocéramique correspondant au verre parent industriel de l'entreprise Corning. Nous pouvons alors remarquer qu'il est possible de distinguer, grâce aux mesures électriques, les deux phases cristallines formées au cours de la céramisation de ce verre. La première est comme précédemment une phase de β -eucryptite dont l'énergie d'activation ici est de 0,78eV, la seconde est une phase de β -spodumène avec $E_a = 0,87$ eV. Les agents de nucléation présents dans le verre Corning ont donc pour effet de diminuer l'énergie d'activation de la phase β -eucryptite, puisqu'ils créent une nucléation et donc une cristallisation en volume plus homogène conduisant à une différence de structure moins bloquante au passage des ions Li^+ porteurs de charges.

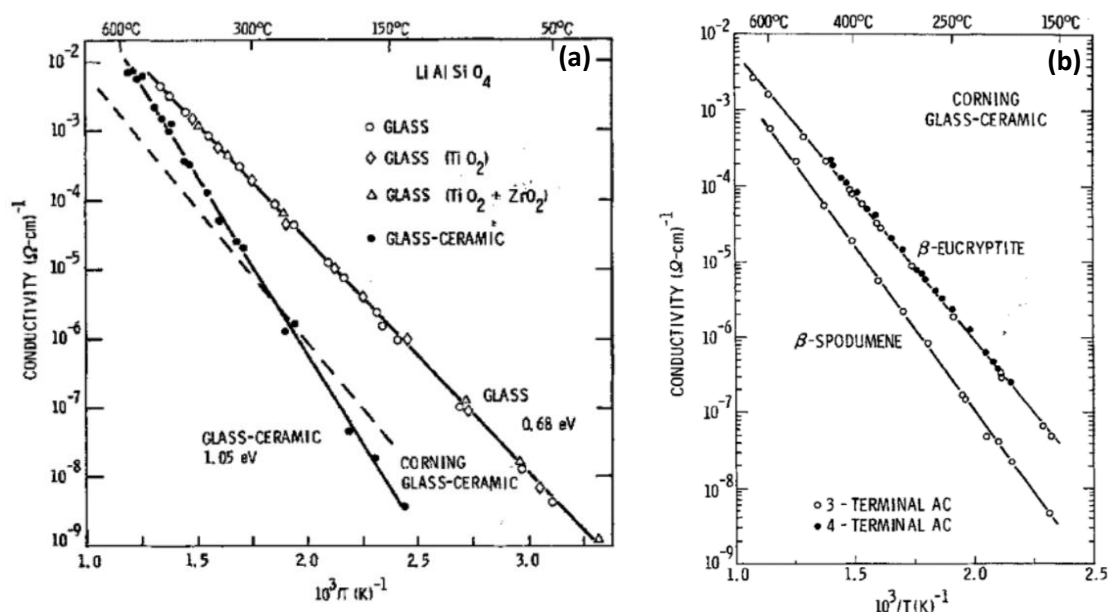


Figure 1.61 : Diagrammes d'Arrhenius représentant la conductivité des échantillons en fonction de $1000/T$; a. Verres avec et sans agents de nucléation et vitrocéramique, β -eucryptite, dont le verre parent ne contient pas d'agents de nucléations ; b. Vitrocéramique Corning présentant deux phases cristallines β -eucryptite et β -spodumène, tirée de l'étude de Johnson et al. [127]

Une seconde étude de 2015 réalisée par Ross et al. [128] utilise cette fois-ci la spectroscopie d'impédance sur 9 compositions de verres LAS, données dans le tableau 1.5, afin d'étudier l'influence du degré de polymérisation des verres sur la mobilité du lithium. La figure 1.62 présente la variation du coefficient de diffusion du lithium dans les verres en fonction du taux de lithium et donc du degré de polymérisation du système, calculé d'après la loi de Nernst-Einstein (équation 1.20 P.59).

Tableau 1.5 : Compositions des verres étudié par Ross et al., [128] où NBO = non-bonding oxygen, oxygène non-pontant.

Composition		Li ₂ O (wt%)	1 σ	Al ₂ O ₃ ^a (wt%)	1 σ	SiO ₂ ^a (wt%)	1 σ	NBO/ T ^d	Li/Al at. ratio
LiAlSiO ₄	[EUC]	11.05		40.66	0.36	47.47	0.25	-0.04	0.93
LiAlSi ₂ O ₆	[SPO]	7.07							
LiAlSi ₂ O ₆ -1 ^b		7.15		27.41		63.79			
LiAlSi ₃ O ₈	[FSP]	5.62		20.68	0.09	73.27	0.04	-0.04	0.89
LiAlSi ₃ O ₈ -1 ^b		5.60		21.24		72.90		-0.02	0.93
LiAlSi ₄ O ₁₀ ^c	[PET]	4.80		16.37		79.09		-0.03	0.90
DG1		9.40	0.14	17.33	0.25	73.36	0.41	0.19	1.85
DG2		8.83	0.64	11.13	0.08	80.94	0.47	0.24	2.71
DG3		9.49	0.23	9.73	0.27	81.66	0.73	0.29	3.33

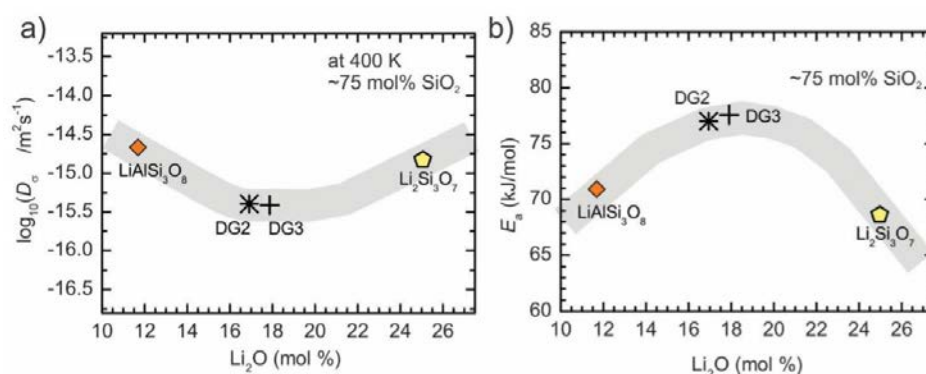


Figure 1.62 : a. Coefficient de diffusion ; b. Energie d'activation ; tous deux en fonction du pourcentage de lithium présent dans la composition des verres ; DG2 et DG3 étant des verres dépolymérisés et ayant le coefficient de diffusion le plus bas et l'énergie d'activation la plus élevée, tirée de l'étude de Ross et al. [128]

Cette étude montre que les verres aluminosilicatés polymérisés sont de meilleurs conducteurs ioniques que les verres dépolymérisés. L'ajout d'un excès de modificateurs de réseau ici Li^+ , dépolymérise le réseau vitreux et conduit à une augmentation du nombre d'atomes d'oxygènes non-pontants dans le réseau. On observe alors une baisse de conductivité et de la mobilité du lithium due à la forte interaction de celui-ci avec les atomes d'oxygènes non-pontants. Cela crée de forts puits de potentiels dans le réseau, augmentant la barrière énergétique permettant la transition des ions Li^+ vers les sites interstitiels. Quand la concentration en alumine augmente, la dissociation des verres s'effectue à l'échelle nanométrique permettant une augmentation de la mobilité du lithium grâce à la

formation de canaux dans la nanostructure du réseau. Ceci diffère fortement de la topologie migratoire des verres de lithium silicate.

1.7.4. Spectroscopie d'impédance dans les verres de Borosilicates alcalins

L'intérêt principal de la spectroscopie d'impédance dans la caractérisation de ces verres est de mettre en évidence les séparations de phases pour lesquelles ces compositions sont connues. L'étude réalisée par Ravagnani et al. [129] sur un verre de composition $48.5\text{SiO}_2\text{-}48.5\text{B}_2\text{O}_3\text{-}3\text{Na}_2\text{O}$ (%mol), met cela en évidence. Ils réalisent des mesures d'impédance entre 340°C et 860°C , séparées en deux diagrammes d'Arrhenius ($340\text{-}440^\circ\text{C}$ et $440\text{-}860^\circ\text{C}$), présentés dans la figure 1.63. Les mesures réalisées aux plus basses températures, présentées en figure 1.63.a, montrent une discontinuité autour de 370°C , correspondant à la transition vitreuse de ce verre. Une autre étude de A. Grandjean et al. [130] basée sur les verre de borosilicate de sodium montre aussi une discontinuité des diagrammes d'Arrhenius lors du passage de la T_g .

Le second diagramme d'Arrhenius est réalisé en deux étapes, l'étape 1 correspondant au refroidissement de l'échantillon depuis 860°C et l'étape 2 à une remontée en température à partir de 500°C . Encore une fois une discontinuité est visible dans le diagramme, en figure 1.63.b. Les courbes correspondant à la montée et à la descente en température sont décalées en conductivité puis se rejoignent pour des températures supérieures à 700°C . Ceci s'explique grâce à une séparation de phase du matériau. En effet pour des températures inférieures à la température critique, le système se sépare en deux phases, l'une enrichie en sodium et une autre enrichie en silice. Au-dessus de cette température critique une seule phase est visible dans le verre.

Le verre de borosilicate de sodium, étudié ici, a une température critique T_c de 700°C , c'est pourquoi au-dessus de cette température les deux courbes réalisées lors du refroidissement et du chauffage se rejoignent. La séparation de phase dans ce verre pour des températures inférieures à 700°C est mise en évidence par MET où des nodules de silice dispersés dans une matrice riche en alcalins sont visibles.

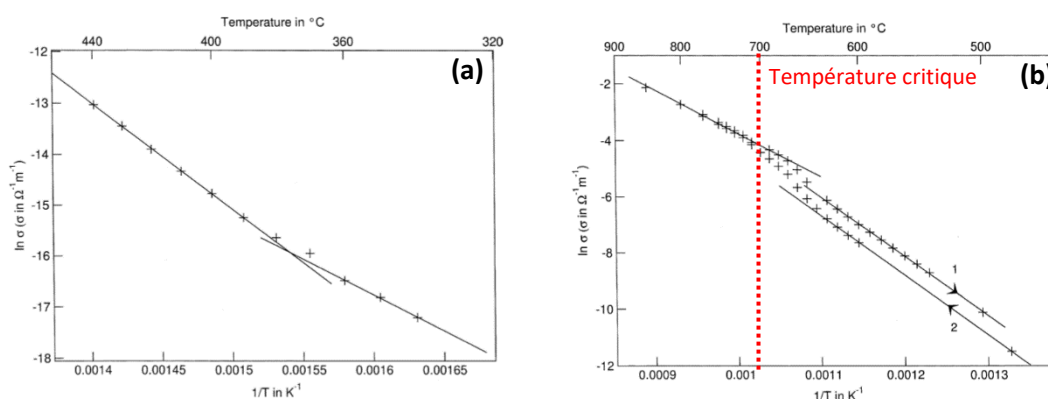


Figure 1.63 : a. Conductivité spécifique du verre $48.5\text{SiO}_2\text{-}48.5\text{B}_2\text{O}_3\text{-}3\text{Na}_2\text{O}$ (%mol) pendant son refroidissement entre 340 et 440°C , le point d'inflexion des droites à 370°C correspondant au T_g du verre ; b. Conductivité spécifique pendant 1. Refroidissement du verre et 2. La montée en température, le point de rencontre des droites à $T = 700^\circ\text{C}$, correspond à la température critique de cette composition. Tirée de l'étude de Ravagnani et al. [129]

Cette étude montre qu'il est possible d'observer une séparation de phase dans un verre grâce à la spectroscopie d'impédance. Il est aussi possible de déterminer la température critique des compositions situées sous un dôme d'immiscibilité, ainsi que d'identifier la T_g d'un verre. Cela est appuyé par une étude parue la même année, menée par Prado et al. [131] où ils mettent en évidence la T_g d'un verre de borosilicate de composition $71.7\text{SiO}_2\text{-}8.33\text{B}_2\text{O}_3\text{-}8.56\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}1\text{MgO}\text{-}2.67\text{CaO}\text{-}7.44\text{Na}_2\text{O}$ (%mol) par spectroscopie d'impédance corrélée à une étude de diffraction des rayons X aux petits angles.

1.8. INTEGRATION DE CETTE ETUDE DANS LA LITTERATURE

Dans la littérature, à ce jour la cristallisation est mise en évidence en spectroscopie d'impédance par l'apparition d'une nouvelle contribution ainsi que par la variation de l'énergie d'activation des ions porteurs de charges de la phase vitreuse. Souvent nous avons uniquement accès à l'étude de la conductivité DC du verre en fonction de la température. Occasionnellement sont présentés des diagrammes de Nyquist et rarement des exploitations des permittivités diélectriques.

Cette thèse a pour but d'augmenter l'exploitation des données obtenues par les analyses réalisées en spectroscopie d'impédance : Exploitation des valeurs de capacités, de conductivité et de déphasage en fonction de la fréquence appliquée, ainsi que la modélisation des diagrammes par l'utilisation de circuits électriques équivalents, sur des gammes de températures plus larges. Cette exploitation des données a pour objectif de relier ces données à la mobilité des ions porteurs de charges dans les verres permettant un accès à de plus amples informations sur la séparation de phase, la nucléation et la croissance.

Nous ciblerons cette thèse sur les verres de silicates et aluminosilicates de lithium ainsi qu'un verre de borosilicate de sodium afin d'étudier sa démixtion. Notre étude sera aussi axée sur l'impact des agents de nucléation, ici le phosphore, sur la cristallisation des verres.

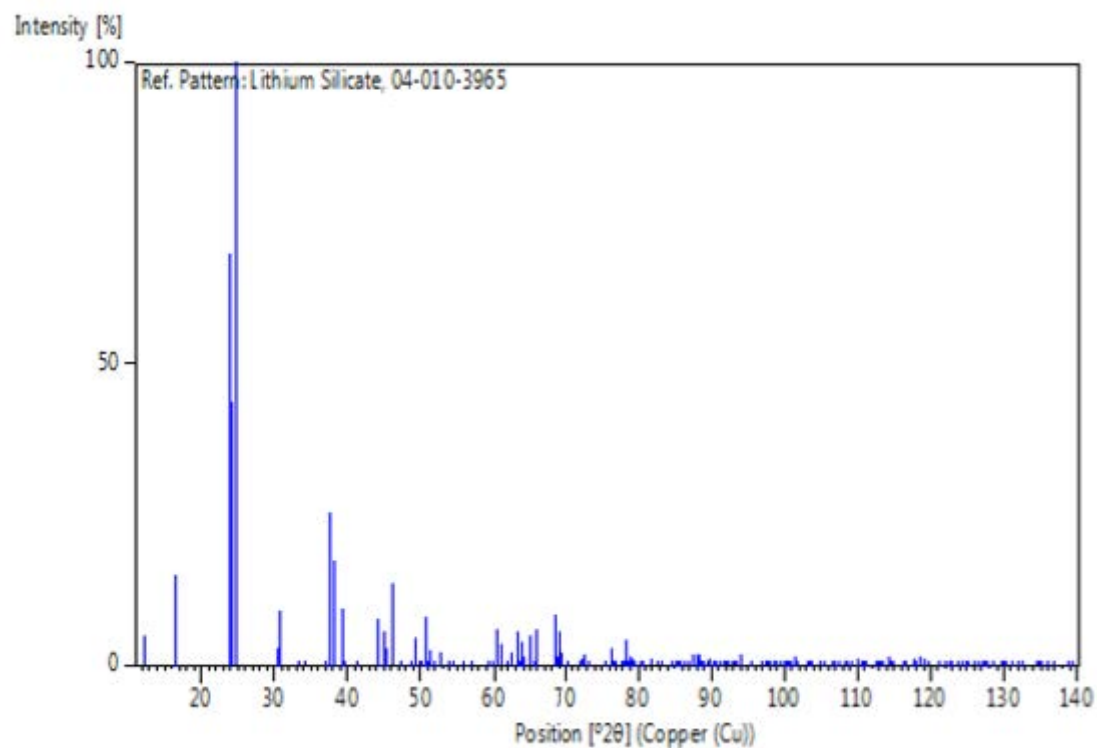
La spectroscopie d'impédance pourrait se placer comme une méthode d'analyse complémentaire du phénomène de cristallisation, notamment par la possibilité de suivre ce phénomène de manière *in situ*. En combinant cette technique d'analyse avec les techniques utilisées traditionnellement (DRX *in situ* et DSC et *ex situ* MEB, MET...) il serait alors possible de faciliter l'attribution et l'ordre d'apparition des phases cristallines formées lors de la céramisation des verres.

Le suivi en température du phénomène de démixtion dans les verres a aussi été mis en évidence dans la littérature. L'attribution des températures caractéristiques des verres à séparation de phase (température critique et domaine de séparation de phase ainsi que la transition vitreuse des verres en règle générale) a aussi été mise en évidence dans une étude [129]. Cette thèse aussi a pour but d'accroître nos connaissances sur cette méthode d'analyse appliquée à la séparation de phase dans les verres et pourrait permettre de faciliter sa détection ainsi que l'accès à la gamme de température sur laquelle le verre démixe.

Le dernier phénomène d'intérêt dans notre étude est la nucléation. Plusieurs études ont montré qu'une modification de la conductivité des verres est observable par spectroscopie d'impédance sur la gamme de température correspondant à la transition vitreuse, qui inclut aussi la température de début de la nucléation. L'étude de ce phénomène par spectroscopie d'impédance permet donc d'accroître nos connaissances sur ce phénomène. Elle permettrait notamment une détection en température de ce phénomène, par une modification de la contribution du verre ou l'apparition d'une nouvelle contribution sur les diagrammes. Il serait aussi possible de détecter l'impact de l'ajout d'un agent de nucléation, le phosphore dans nos verres, en fonction de son taux et de la composition du verre dans lequel il est ajouté.

ANNEXES CHAPITRE 1

Annexe 1.1 : Diffractogramme schématique tracé d'après la fiche JCPDS du disilicate de lithium



Chapitre 2 :

Méthodes expérimentales

CHAPITRE 2 : METHODES EXPERIMENTALES

Dans ce chapitre sont présentées les techniques de préparation des échantillons de verres que nous avons étudié, leurs traitements thermiques pour les caractérisations adéquates et les techniques de caractérisations microstructurales, thermiques et électriques que nous avons mis en œuvre dans notre travail.

2.1. ELABORATION DES ECHANTILLONS

Cette étude nécessite la réalisation de nombreux échantillons par compositions puisqu'elle comporte une partie *ex situ* et une partie *in situ* permettant de corréler les résultats. En effet, certains échantillons subissent des traitements thermiques de nucléation/croissance *ex situ* puis des mesures par spectroscopie d'impédance (ainsi que d'autres caractérisations de type DRX, MEB...); d'autres seront étudiés *in situ* en terme de comportement électrique, dans le but de corréler les résultats de ces deux approches. Il est donc essentiel de disposer d'échantillons identiques pour chaque famille de verre considérée, en terme de géométrie pour ne pas influencer les cristallisations de surface et de volume, mais également en terme de composition pour s'affranchir des effets microstructuraux (modification des phases cristallines, de la proportion des verres formés lors de la séparation de phase...) qui peuvent apparaître même avec une faible variation de composition.

2.1.1. Préparation des verres parents

Les verres ont été réalisés par la technique de fusion-trempe avec deux protocoles différents. Les verres en petites quantités ont été réalisés à l'IRCP (Chimie Paris-tech) et des plus gros volumes ont été préparés au centre de recherche du CETC (Corning European Technology Center).

2.1.1.1. Protocole IRCP

Des petites quantités de verre de 20 à 70 g ont été réalisées au sein du laboratoire IRCP sur différentes compositions de verres de silicate de lithium (LS). Les matières premières utilisées pour réaliser ces verres sont Li_2CO_3 (Alfa Aesar 99%) et SiO_2 (Alfa Aesar 99,5%). Les matières premières sous forme de poudres sont séchées pendant une nuit (en moyenne 15h) à 400°C, puis placées au dessiccateur et pesées en quantité stœchiométrique. Elles sont ensuite mélangées intimement dans un mortier en porcelaine et placées dans un contenant en plastique permettant un second mélange des poudres dans un agitateur mécanique (Turbula) pendant 3 à 5min. Les poudres sont ensuite compactées sous forme de pastille et placées dans des creusets en platine, eux-mêmes dans des coquetiers en alumine. La fusion est ensuite réalisée à haute température dans un four électrique. Le cycle thermique appliqué pour la fusion de ce verre est le suivant : 1h de décarbonatation à 900°C (afin d'éviter que le liquide en fusion ne mousse et déborde du creuset lors de la fusion), puis un palier d'une heure trente à 1450°C, température retenue pour la fusion. Les rampes de montée en température sont de 10°C/min sous air. Le verre est ensuite coulé sur une plaque de laiton afin d'être refroidi rapidement, puis il est broyé manuellement dans un mortier en agate, puis enfourné directement à 1450°C pendant 1h30. Cette dernière étape est essentielle pour homogénéiser au mieux le verre. Le verre est finalement coulé sous forme de goutte sur une plaque en laiton comme illustré sur la figure 2.1. La taille des gouttes obtenues est suffisante pour en extraire quelques échantillons grâce à un usinage décrit dans la partie 2.1.1.3. Aucun traitement thermique de recuit n'est effectué sur les verres trempés dans cette procédure afin de ne pas altérer les propriétés du verre (risque de nucléation lors du recuit) que nous souhaitons

étudier. En effet il est reporté dans la littérature [132] que les recuits de relaxation sont optimaux pour $\text{Log}_{10} \eta = 13$ (recuit de 15min suffisant) et $\text{Log}_{10} \eta = 14,5$ (recuit de 2-3h) où η est la viscosité du verre. D'après les valeurs tabulées par D. Pay pour les verres LS, les températures correspondantes à ces viscosités sont très proches des températures de nucléation de ces verres. Il a donc été choisi afin de ne pas induire de modification structurale dans le verre avant son étude de ne pas réaliser de recuit de relaxation. La fabrication de petite quantité a permis de mettre en place un protocole de fusion pour un passage ensuite à grande échelle, développé dans le paragraphe suivant, ainsi que de réaliser les premiers tests de mesures sur les verres de silicate de lithium.

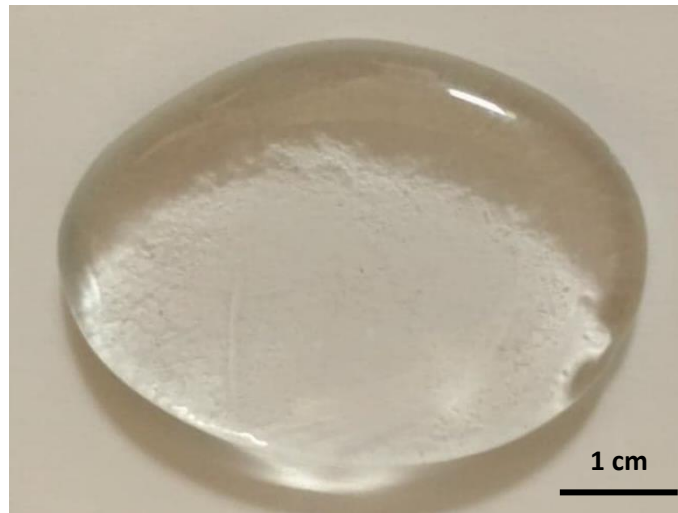


Figure 2.1 : goutte de verre LS30 réalisée au sein de l'IRCP

2.1.1.2. Procédure CETC pour les préparations de grands volumes

Le centre CETC a pris le relais pour fabriquer les compositions en plus grande quantité, afin de disposer d'un grand nombre d'échantillons, *a priori* identiques si issus d'une même fonte (entre 250 et 1000 g de matières premières). Deux familles de verres ont été réalisées, des LS et aluminosilicate de lithium (LAS). Les verres LAS étant bien connus de l'industrie Corning, il ne fut pas nécessaire de réaliser des petites quantités en laboratoire pour cette composition. Pour réaliser ces fontes, les poudres sont pesées et mélangées dans un mélangeur durant une nuit. L'enfournement des matières premières en four électrique s'effectue à 1450°C (1400°C pour LAS) dans un creuset en platine puis une montée rapide (en 2h pour les LAS) à 1550°C suivie d'un affinage de 3h à 1550°C, afin de supprimer par effet de convection les bulles pouvant se former dans la fonte, comme expliqué dans la figure 2.2. A la fin du palier d'affinage, le verre est coulé sous forme de goutte sur un marbre froid (figure 2.3). Pour les teneurs en Li_2O inférieures à 30% molaire dans les verres LS, la goutte de verre a été refroidie par le dessus grâce à une soufflette d'air froid afin de la figer le plus rapidement possible pour éviter la séparation de phase. Par ailleurs, ces verres ne subissent pas de traitement thermique de recuit ; ils sont néanmoins placés dans un four froid durant une nuit pour éviter les dangers d'une éventuelle fracture de la goutte en cas de relaxation des contraintes.

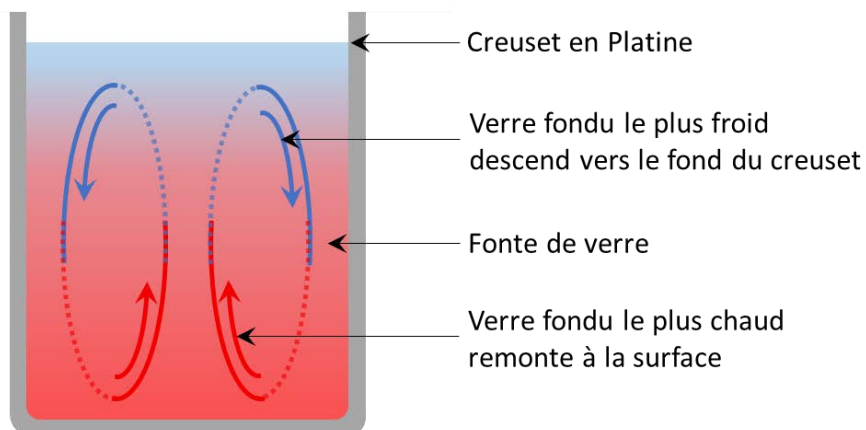


Figure 2.2 : Schéma du principe de convection dans une fonte de verre dans un four à induction utilisé pour la réalisation des fontes de verres au sein de l'entreprise



Figure 2.3 : Goutte de verre LAS-OP C2 réalisée au CETC

Les profils thermiques des deux protocoles de fusions sont présentés en Annexe 2.1.

2.1.1.3. Usinage des échantillons de verre

Afin de réaliser les caractérisations par spectroscopie d'impédance dans des conditions comparables et répétables, les verres sont usinés au sein du CETC par une équipe spécialisée dans la découpe, à des dimensions et un état de surface précis. Les plaques de verres sont dans un premier temps carottées à 10 mm de diamètre. Dans une carotte de verre, des échantillons d'un peu plus de 1mm d'épaisseur sont découpés, puis ramenés à environ 1mm d'épaisseur lors du doucissage de surface grâce à une poudre de CeO_2 de 0,25 μm . Plusieurs épaisseurs, plusieurs diamètres et plusieurs états de surface (poli

miroir ou doucie à différents grammages) peuvent être demandés en fonction des mesures et expériences prévues.

- MEB : toute dimension, poli miroir
- Raman :
 - o *Ex situ* : toute dimension, poli miroir
 - o *In situ* : diamètre 5mm épaisseur 1mm, poli miroir
- Spectroscopie d'impédance : diamètre 10mm, épaisseur classique 1mm ($d > 1\text{mm}$ en cas de test sur l'impact du facteur géométrique), surface doucie avec une poudre de $0,25\mu\text{m}$ de CeO_2 (meilleur accroche des électrodes)

2.1.2. Contrôle des compositions

2.1.2.1. Technique d'analyse des compositions

La plus grande difficulté rencontrée lors des synthèses des verres à base de lithium est de maîtriser sa teneur, celui-ci étant sujet à une évaporation fréquente. Cette analyse a pour objectif de connaître le taux de Li_2O dans les verres après leur synthèse, mais elle permet aussi de connaître le pourcentage d'alcalin s'évaporant durant la fusion du verre afin d'effectuer, si besoin, un réajustement des quantités initiales de matière première et de s'approcher au mieux des compositions souhaitées.

Le pourcentage d'oxyde Li_2O est analysé par spectrométrie d'émission atomique de flamme (F-AES) à l'aide d'un équipement Agilent AA280FS, au CETC. Pour réaliser cette analyse, la préparation des échantillons est la suivante :

- Minéralisation à chaud en système ouvert du verre sous forme de poudre
- Première évaporation à sec avec un mélange de 2 acides (HF/HClO_4)
- Seconde évaporation à sec avec seulement HClO_4
- Reprise du résidu en milieu HCl
- Dilution du résidu pour analyse TDS (*total dissolved solid*) à 100 mg/L
- Détection optique par émission avec une calibration mono élémentaire Li

2.1.2.2. Composition des verres et analyses

Les tableaux ci-dessous regroupent les compositions de verres en pourcentage massique utilisées au cours de cette étude, en bleu dans les tableaux est notée la composition analysée, au sein de l'entreprise Corning. Les valeurs de SiO_2 notées par « * » ont été obtenues par différence et l'incertitude sur les valeurs mesurées est d'environ 2% massique. Nous considérons alors les compositions des verres comme correctes.

Tableau 2.1 : Compositions des verres LS

LS											
%wt											
	LS33-0P	LS33-1P	LS33-2P	LS33-3P	LS33-4P	LS31,5	LS30	LS28,5	LS27	LS36	
Li ₂ O	19,7	20,9	18,2	19,3	18,5	18,7	18,9	18,5	15,5	21,9	
SiO ₂	80,3	79,1	81*	78,7	81*	78	77,2	81*	84,5	78,1	
P ₂ O ₃	0	0	0,79	2	1,67	2,9	3,8	3,51	0	0	0
Total	100	100	100	100		100	100	100	100	100	100

Tableau 2.2 : Compositions des verres LAS

LAS						
%wt						
	LAS-0P	LAS-1P	LAS-3P	LAS-4P		
SiO ₂	82,99	82,14	80,5	79,7	80*	
Al ₂ O ₃	4,12	4,08	4	3,96	4,3	
MgO	2,06	2,04	2	1,98	2,4	
Li ₂ O	10,82	10,71	10,5	10,4	10	
P ₂ O ₅	0	1,02	3	3,96	3,7	
Total	100	100	100	100		

Tableau 2.3 : Composition du verre NBS

NBS		
	SiO ₂	B ₂ O ₃
%mol	60	35
%wt	56,76	38,36
		4,88

2.1.3. Traitements thermiques des échantillons *ex situ*

Au cours de ce travail de thèse, il fut nécessaire de réaliser des échantillons traités thermiquement puis refroidis à température ambiante avant d'être étudiés (études *ex situ*) afin de mieux comprendre les différents mécanismes de nucléation et de cristallisation. Pour cela, différents traitements thermiques ont été réalisés dans les fours CARBOLITE CWF1300 et RHF1500 et tous ces traitements ont été réalisés selon le procédé de trempe thermique : les échantillons sont introduits dans le four à la température choisie (la température du four est stabilisée pendant 30min minimum avant l'insertion d'échantillon) et retirés à la fin du temps de chauffage décidé. Le profil thermique de mode de traitement est disponible en annexe 2.2.

2.1.3.1. Etude de la nucléation

Dans le cas du verre LS33 étudié au début de ce travail de thèse, nous avons dû déterminer la température à laquelle la densité de nucléation était maximale. Pour cela nous avons choisi 6 températures situées autour de la température de transition vitreuse, afin de déterminer quelle serait la température de travail pour suivre la nucléation. Dans la littérature la température de nucléation de ces verres est de 454°C, [133] (figure 1.18), cette température correspond aux températures de transition vitreuse des verres LS33 reportées dans la littérature [134]. Ainsi nous avons choisi de réaliser des traitements thermiques à 410°C, 420°C, 430°C, 440°C, 450°C, 460°C. La durée des traitements a été déterminée en se basant sur les travaux de J. Deubener et son équipe [50] qui montrent que dans le cas de LS33, 25 heures à la température de 449°C permet d'obtenir une quantité de nucléi suffisamment significative dans le verre (figure 2.4).

Après traitement de nucléation il faut effectuer un autre traitement thermique indispensable pour révéler les nucléi dans les verres. Sans cette dernière étape, il est impossible de les analyser, car leurs dimensions sont trop petites. Les échantillons ont donc été révélés à 550°C pendant 1h, cette température a été déterminée par analyse DSC (Differential Scanning Calorimetry, définie au paragraphe 2.2.1) et correspond à une température supérieure de 20°C au-dessus de la température d'onset de cristallisation des verres LS33.

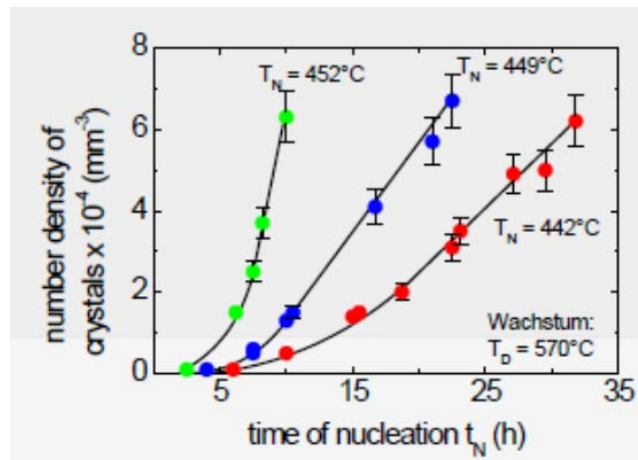


Figure 2.4 : Evolution de la densité de cristaux en fonction du temps de nucléation à 3 températures différentes (452°C-449°C-442°C) pour le verre LS33 [50]

2.1.3.2. Etude de la cristallisation

La deuxième étape de l'étude du verre LS33 est l'étude de la croissance cristalline, de sa cinétique et de la microstructure et de la distribution des cristaux formés. Pour cela nous avons préparé de nombreux échantillons ayant tous subi préalablement le même traitement de nucléation, 440°C pendant 25h, (déterminé grâce à l'étude précédente et dont le détail est présenté au chapitre 4).

Suite à la DSC (figure 2.5) nous avons déterminé 4 températures auxquelles nous souhaitons suivre la cristallisation :

- 530°C : correspondant à la température d'onset de cristallisation (T_x)
- 550°C : $T_x + 20^\circ\text{C}$
- 580°C : température correspondant au maximum du pic de cristallisation (T_c)
- 590°C : $T_c + 10^\circ\text{C}$ (permettant d'étudier le comportement du verre après le maximum du pic de cristallisation)

Pour chacune de ces températures nous avons fait varier le temps de cristallisation en cherchant à atteindre la durée minimale nécessaire pour atteindre une cristallisation maximale des échantillons (disparition de la signature amorphe en DRX (Diffraction aux rayons X), défini au paragraphe 2.2.4). Nous avons donc dans chaque cas procédé par dichotomie. Le temps de départ était d'une heure, si celui-ci était suffisant nous divisons le temps par 2, s'il ne l'était pas nous le multiplions par 2, jusqu'à avoir assez d'échantillons pour déterminer l'évolution de la cinétique et de la microstructure de ce verre pour chaque température, par analyse DRX, MEB et microscopie numérique.

Il est aussi important de noter ici que les courbes de nucléation (figure 1.18 et 2.4) et la courbe de croissance, visible sur le diagramme DSC (figure 2.5) sont disjointes. De ce fait les traitements thermiques de croissance ne génèrent pas de nouveaux germes mais plus la température est élevée plus la redissolution de certains germes devient probable.

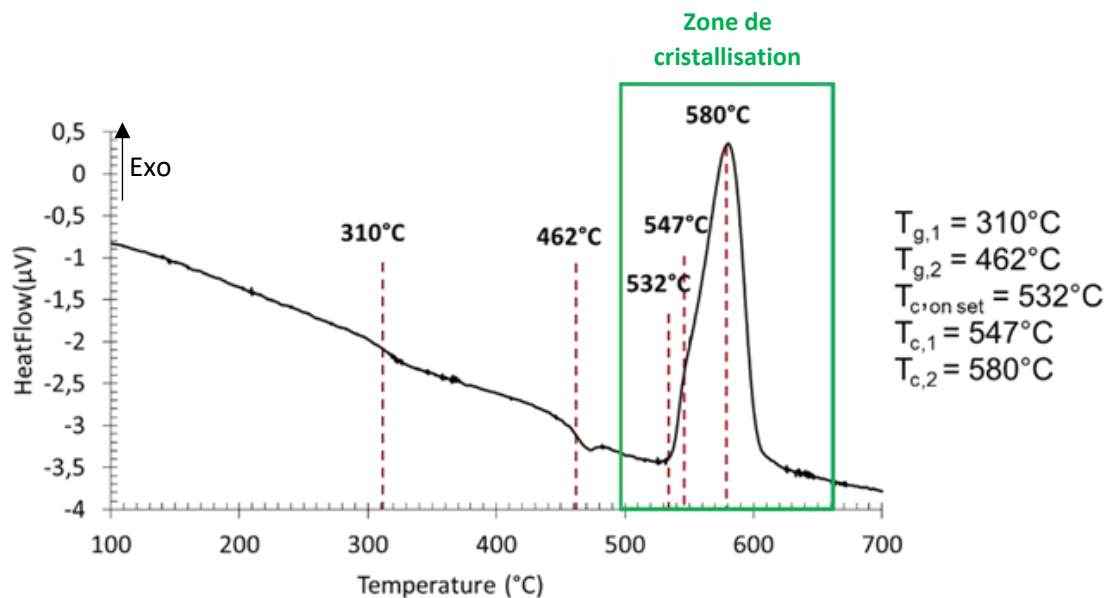


Figure 2.5 : Analyse par DSC du verre LS33-C5, entre 20-700°C, avec une rampe de chauffe de $2,5^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$, sous air (Alphagaz 1), $15\text{mL}.\text{min}^{-1}$, pression atmosphérique, creuset en platine

2.2. CARACTERISATION DES VITROCERAMIQUES

2.2.1. Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)

Les mesures par DSC (Differential Scanning Calorimetry) ont été réalisées dans l'équipe I2E de l'IRCP sur une ATG (analyse thermogravimétrique) / DSC Setaram instrumentation Setsys Evolution. Toutes les mesures ont été réalisées sur des échantillons de verre broyé sous forme de poudre, le grammage utilisé est toujours le même car, pour comparer des verres entre eux au niveau de leur cristallisation lors du chauffage, il est nécessaire d'avoir des granulométries comparables, notamment dans le cas où le verre présente une cristallisation hétérogène (volume et surface). Si le verre présente une cristallisation de surface, le pic exothermique de cristallisation en DSC sera d'autant plus fin et décalé vers les basses températures que la poudre de verre est fine (dans ce cas on augmente le nombre de sites de germination par gramme de verre) [135]. L'équipe PCMTH disposait d'un jeu de tamis avec différentes tailles de maille, et il a été fixé de toujours travailler avec un grammage entre 80-125 μm , à la fois pour ne pas avoir de trop fines particules et pour éliminer les gros morceaux de verre [136]. Les mesures sont réalisées dans des creusets en platine, sur des masses de poudre d'environ 30-35mg. 2 creusets en platine sont nécessaires, le premier est le creuset de référence, c'est toujours le même creuset qui est utilisé comme référence et n'a jamais contenu de poudre de verre, le second contient la poudre de verre à analyser. Un blanc est réalisé avant chaque mesure avec les deux creusets vides.

Les mesures sont réalisées entre 40°C et la température de fin de cristallisation, avant la fusion du verre, afin de protéger les creusets en platine. La température choisie se situe entre la fin du pic de cristallisation et le début de la fusion. Elle se situe à 700°C pour les verres LS et 900°C pour les verres LAS. La rampe de montée appliquée est de 2,5°C/min, aucune rampe n'est définie comme étant normalisée. Dans la littérature néanmoins, J. Zarzycki [6] montre qu'elle a une influence sur la valeur du T_g . Il est donc important dans une même étude de garder cette rampe constante si on souhaite comparer les valeurs des T_g . Dans notre cas, nous avons choisi 2,5°C/min car nous avons souhaité nous rapprocher au maximum des rampes appliquées lors des caractérisations *in situ* par spectroscopie d'impédance, mais également pour mettre en évidence une double T_g dans les verres présentant des séparations de phases, que l'on ne peut pas toujours observer avec une rampe de chauffe trop importante. Ces mesures sont réalisées sous air (Alphagaz 1) à pression atmosphérique avec un balayage de 15mL/min.

Cette technique de caractérisation permet de mettre en évidence les températures caractéristiques des différents phénomènes thermiques que peuvent subir les verres :

- T_g : transition vitreuse (pour la rampe de 2,5°C/min)
- T_x : température de début de cristallisation (aussi appelée *onset* de cristallisation)
- T_c : température au maximum du pic de cristallisation
- La cristallisation est un phénomène exothermique, c'est-à-dire qu'elle s'accompagne d'un dégagement de chaleur. Dans cette étude, les courbes DSC sont orientées dans la convention où les pics exothermiques (cristallisation) sont orientés vers le haut tandis que les phénomènes endothermiques (transition vitreuse et dissolution) sont orientés vers le bas. La température T_g est déterminée par la méthode des tangentes (voir figure 2.6). La température T_x est définie comme le point d'intersection entre la ligne de base et la tangente au point d'inflexion du pic de cristallisation.

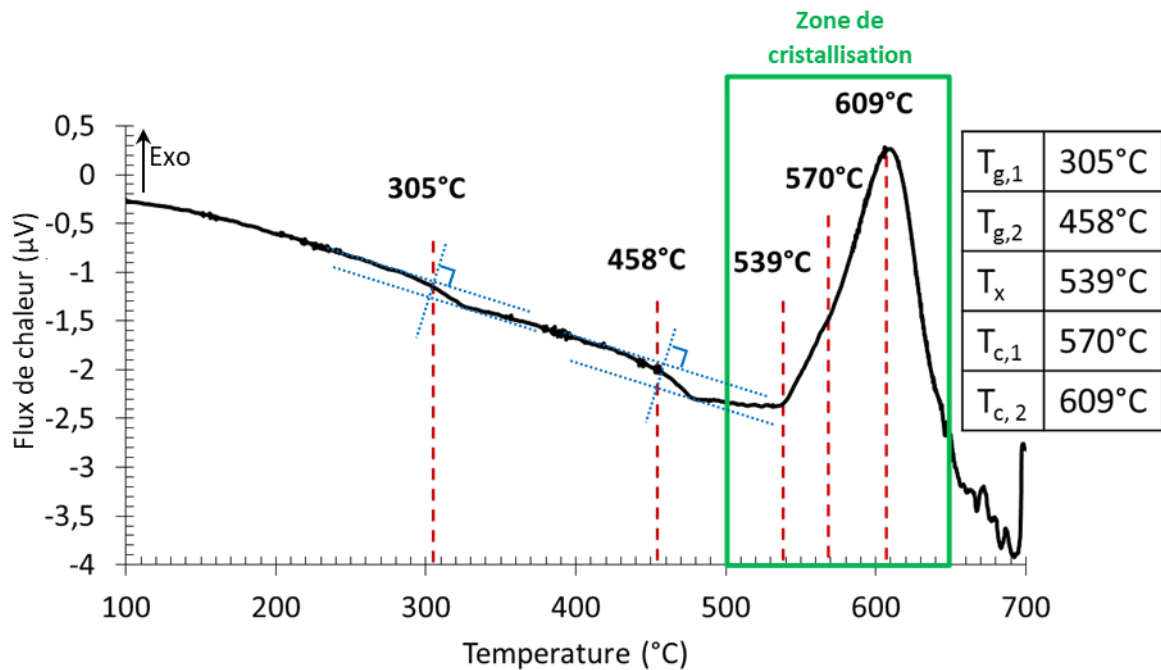


Figure 2.6 : Exemple de DSC du verre LS30 (30% molaire Li_2O), mesurée entre 40°C et 700°C avec une rampe de 2,5°C/min, atm : AlphaGaz1 Air, débit de gaz : 15mL/min, $T_{g,1}$ et $T_{g,2}$: phénomène endothermique de désintégration du carbonate de lithium et températures de transition vitreuse, T_x : onset de cristallisation, $T_{c,1}$ et $T_{c,2}$: températures de sommets de pic de cristallisation représentant la formation de deux phases cristallines différentes.

2.2.2. Microscope électronique à balayage (MEB)

Des observations par microscopie électronique à balayage MEB ont été réalisées sur les échantillons au C2RMF sur un MEB, FEG-SEM, JEOL 7800F équipé d'un détecteur InLens situé dans la colonne, avec une tension d'accélération de 2kV et une distance de travail de 3mm. Les échantillons sont placés sur les plots en métal collés par un adhésif de carbone puis recouverts d'une couche de platine de 1nm (déposée à l'aide d'un métalliseur). Une laque de carbone est déposée sur le côté de l'échantillon permettant de faire un lien conducteur électronique entre la couche de platine et l'adhésif carbone (figure 2.7) afin d'avoir une bonne évacuation des charges et donc des images de bonne qualité. Tout ce protocole est mis en place puisque les échantillons analysés sont des matériaux isolants.

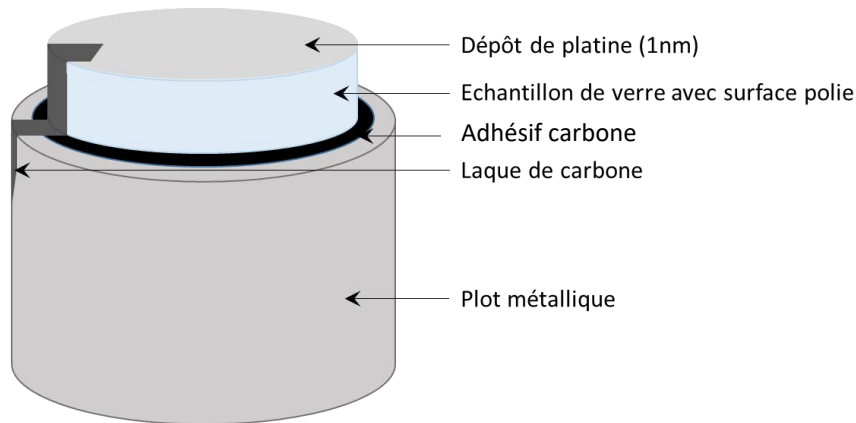


Figure 2.7 : schéma de la préparation des échantillons pour imagerie MEB

Avant d'être préparés ainsi pour l'analyse, les échantillons sont au préalable polis à l'IRCP selon le protocole suivant sur une polisseuse automatique Struers RotoPol-31 :

Pré-polissage :

- Papier abrasif SiC P220, polir à 70N pendant 10s à 150tr/min (avec lubrifiant à base d'éthanol pour échantillon sensible à l'eau), eau off.
- Disque 9 μ m «MD Largo » avec DP-suspension diamantée 9 μ m Struers (avec lubrifiant à base d'éthanol) à 90N pendant 6min à 150tr/min, eau off.

Polissage :

- Disque 3 μ m «MD Dac » avec DP-suspension diamantée 3 μ m Struers (avec lubrifiant à base d'éthanol) à 90N pendant 5min à 150tr/min, eau off.
- Disque 1 μ m «MD Nap » avec DP-suspension diamantée 1 μ m Struers (avec lubrifiant à base d'éthanol) à 90N pendant 1min30 à 150tr/min, eau off.

Les échantillons sont ensuite attaqués chimiquement dans une solution à 0,5%M en HF pendant 30 secondes. Cela afin de dissoudre le verre résiduel en surface et révéler la microstructure dans le cas des vitrocéramiques, ou le verre le moins durable (contenant le plus d'alcalins) dans le cas des verres à séparation de phase.

Ces analyses nous ont permis d'accéder à la microstructure des cristaux dans le cas des vitrocéramiques ainsi que celle des verres à séparation de phase après traitement thermique (après séparation de phase) ont été réalisées par MEB par détection des électrons secondaires (accès à la topographie de la surface) car la faible différence de densité entre le verre et les cristaux formés donne un très faible contraste lors des analyses par électrons rétrodiffusés.

2.2.3. Microscope optique numérique

Dans certains cas (croissances de longue durée, diamètre des cristaux > 1 μ m) un microscope optique numérique Keyence VHX-5000 est suffisant pour avoir accès à la microstructure des échantillons (densité, taille des cristaux). Le microscope optique numérique est un microscope permettant de capturer des images sans mise au point manuelle. Dans ce cas le détecteur est une caméra numérique.

L'utilisation de ce type de microscope est notamment adaptée afin de visualiser la surface des matériaux ou le masse des échantillons transparents.

La préparation de la surface des échantillons et l'attaque chimique réalisée sont identiques à celles réalisées pour le MEB. Le microscope optique numérique permet d'avoir une image nette de la surface des échantillons après attaque chimique et permet notamment de déterminer la densité de cristaux en fonction de la température de traitement thermique, de définir le diamètre moyen des cristaux et de réaliser ainsi une estimation du pourcentage volumique de cristaux dans le matériau.

2.2.4. Diffraction des rayons X (DRX)

2.2.4.1. Ex situ

Le caractère amorphe des verres et l'apparition des phases cristallines sont étudiés par Diffraction des Rayons X (DRX) pour des échantillons traités *ex situ*, à la fois dans l'étude de la nucléation (plus l'intensité des pics sera importante plus la densité de phase cristalline présente dans la vitrocéramique est importante) et dans l'étude de la cristallisation (suivi de la cinétique de la croissance cristalline). Les mesures ont été effectuées à température ambiante. Le diffractomètre utilisé est un PANalytical de géométrie Bragg-Brentano (θ - 2θ). L'appareil est muni d'une anticathode en cuivre ($\lambda_{K\alpha1} = 1,54053$ Å et $\lambda_{K\alpha2} = 1,54431$ Å), d'un filtre $K\alpha$ et d'un monochromateur sur la $K\alpha1$. La tension est réglée à 45 kV et l'intensité à 40 mA.

La préparation d'échantillon pour cette analyse consiste à broyer le verre en poudre très fine dans un mortier en agate à l'aide d'un pilon en agate. La poudre est alors placée dans un porte échantillon en faisant en sorte que la surface soit plane. La durée de l'analyse est de deux heures, afin de distinguer la phase cristalline de la phase amorphe et du bruit. Il est nécessaire d'augmenter le temps de comptage, le pas de mesure appliqué est de 0.006° . Pour les expériences réalisées, le porte échantillon est en rotation lors de l'analyse pour que le comptage soit homogène. De plus, les mesures s'étendent de 10 à 60 degrés 2θ . La signature radiocristallographique de la poudre analysée se présente sous la forme d'un diffractogramme où chaque pic correspond à une famille de plans réticulaires.

L'identification des phases cristallines a été effectuée sur le logiciel HighScore (plus) par comparaison avec les fiches des bases de données cristallographiques de l'International Center of Diffraction Data (fiches JCPDS, *Joint Commitee on Powder Diffraction Standards*). Pour les verres LS nous travaillons avec trois fiches correspondantes aux trois phases pouvant cristalliser dans nos verres (figure 1.35):

- Le métasilicate de lithium $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (fiche 04-008-3341)
- Le disilicate de lithium Li_2SiO_3 (fiche 04-010-3965)
- SiO_2 (fiche 04-009-9130).

Nous avons choisi ces fiches car elles correspondent à des fiches basées sur des résultats expérimentaux sur monocristaux.

2.2.4.2. In situ

Des diffractogrammes X ont été enregistrés en fonction de la température. Ceux-ci ont été acquis à Corning Incorporate aux Etats-Unis, sur un appareil Panalytical X'Pert MPD avec un tube DRX de Cu et un détecteur X'Celerator multiple, le four utilisé pour la montée en température est un Anton Paar

HTK1200N. Ces diffractions ont été réalisées sur de la poudre de verre dans des creusets en corindon sous air, selon différents protocoles de chauffage. Le protocole de mesure résulte d'un compromis entre la durée totale des acquisitions (inférieure à une journée) et les cycles thermiques *ex situ*. Il est schématisé sur la figure 2.8.

- Scan à la température ambiante
- Chauffage à 5°C/min jusqu'à 300°C, collecte de données tous les 50°C (temps de collecte de données de 15 minutes)
- Chauffage à 3,3°C/min jusqu'à 440°C, collecte de données tous les 10°C (temps de collecte de données de 15 minutes), rapprochement des scans afin d'observer si un changement de structure dû à la séparation de phase où la nucléation est visible en DRX haute température.
- Maintien à 440°C pendant 4 heures avec une collecte de données continue. 440°C est la température de nucléation. (Température choisie après étude *ex situ* détaillée de la nucléation présenté au paragraphe 4.2.2.2.)
- Chauffage à 10°C/min jusqu'à 550°C (température de cristallisation), collecte de données tous les 25°C afin de suivre les modifications de phases dans la vitrocéramique et leur développement (temps de collecte de données de 15 minutes)
- Maintien à 550°C pendant 5 heures avec une collecte de données continue, palier de croissance des cristaux
- Refroidissement à température ambiante pour la collecte de données finale à température ambiante.

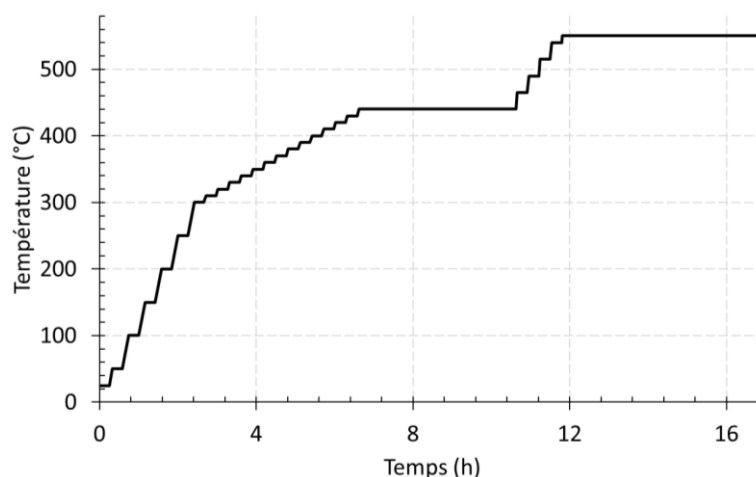


Figure 2.8 : Exemple de cycle thermique suivi lors de l'acquisition des diagrammes du verre LS33-1P en DRX haute température, les régions en jaune indiquent les périodes de collecte de données.

2.2.5. Spectroscopie Raman

Des analyses par spectroscopie Raman ont été réalisées à l'IRCP afin de compléter les mesures par DRX. En effet l'intensité des bandes de vibration du verre et des cristaux en spectroscopie Raman n'est pas proportionnelle à la quantité des phases présentes dans la vitrocéramique mais de la capacité de réponse des vibrations des liaisons à l'excitation réalisée sur le verre par un laser. Il est alors possible de mettre en évidence des liaisons et des entités indétectables par analyse DRX. Dans cette étude, il s'agit d'un laser vert (532nm), réglé à 10% de sa puissance maximale qui est de 100mW. Les mesures sont réalisées sur un appareil Invia Renishaw et le microscope associé est un Leica DM2500 équipé de 6 objectifs, 4 standards (x5, x20, x50, x100) et 2 objectifs longues distances (x20 et x50). 2 types de réseaux de diffraction sont disponibles sur l'appareil, 2400 lignes/mm et celui que nous utiliserons dans toutes les analyses, 1800 lignes/mm, car sa résolution de $1,9 \text{ cm}^{-1}/\text{pixel}$ avec le laser vert est suffisante pour les matériaux étudiés. La gamme de nombre d'ondes sur laquelle les mesures sont réalisées est $0\text{-}1800 \text{ cm}^{-1}$ pour toutes les analyses. Le logiciel permettant de réaliser les acquisitions et de traiter les diagrammes est le logiciel WIRE.

Nous avons réalisé sur le même appareil deux types de mesures :

- Des mesures sur les verres parents et les verres traités thermiquement avant la réalisation des spectres (*ex situ*).
- Des mesures *in situ* grâce à l'utilisation d'une platine chauffante.

2.2.5.1. Ex situ

Dans le cas des mesures *ex situ*, la dimension des échantillons n'est pas importante contrairement à leur état de surface qui l'est. Il est important que les échantillons soient polis miroir afin de limiter les erreurs d'intensité et donc de réponse pouvant être due à la rugosité de surface d'un matériau (le laser va exciter des zones n'ayant pas la même hauteur ce qui peut induire des erreurs de réponse dans l'intensité des vibrations).

Le laser est focalisé sur le matériau grâce aux objectifs standards jusqu'à l'objectif x50. Les spectres enregistrés résultent de 3 accumulations de 60 secondes afin d'obtenir une très bonne qualité de spectre. La surface de l'échantillon est ensuite balayée par le faisceau laser et différentes zones sont analysées afin d'obtenir une réponse moyenne du matériau mais aussi pour distinguer les zones cristallisées des zones amorphes.

2.2.5.2. In situ

Le prêt d'une platine chauffante Linkam TS1500 par Laurent Cormier du laboratoire IMPMC à Paris nous a permis de réaliser des séries de mesures en température pour suivre l'évolution des verres LS. Cette platine est composée d'un petit four à induction de 5mm de diamètre, une fermeture hermétique avec une vitre transparente en quartz résistante à la chaleur et un système de refroidissement à eau permettant de protéger les composants électroniques présents sous la platine. Celle-ci est reliée à un boîtier de contrôle permettant de contrôler le cycle thermique appliqué sur le matériau (figure 2.9). Afin d'entrer dans l'enceinte du four les échantillons de verre doivent faire 5mm de diamètre maximum et 1mm d'épaisseur avec une surface polie miroir. Les cycles thermiques sont

choisis en fonction du phénomène à étudier (ex : pour le suivi de la cristallisation, l'échantillon est placé à 550°C pendant 7h).

La mise au point est réalisée sur l'échantillon à travers la vitre de quartz grâce à l'objectif longue distance x20. L'acquisition des spectres est réalisée en continu selon le protocole suivant : 1 accumulation de 30 secondes toutes les 2min.

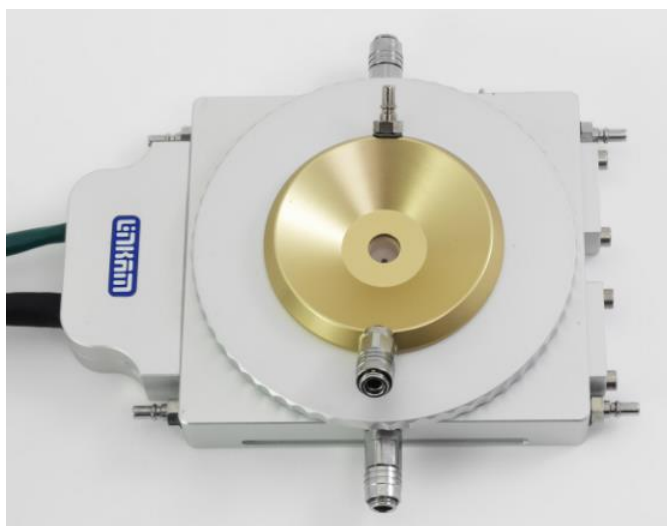


Figure 2.9 : Photo de la platine Linkam TS1500

2.3. SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE DIELECTRIQUE

2.3.1. Présentation de la spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance diélectrique est une technique qui permet de mesurer les propriétés diélectriques d'un système en fonction de la fréquence du signal alternatif appliqué (potentiel ou courant), et de discriminer les contributions liées aux électrodes et aux composants microstructuraux du matériau lui-même.

Cette technique de caractérisation a été retenue pour notre étude en considérant que les nucléi puis les cristaux et leur croissance pourraient apporter des contributions nouvelles par rapport au verre seul. De même dans le cas d'un verre à séparation de phase. Une tension sinusoïdale, d'amplitude ΔE et de fréquence f variable ($f = \omega/2\pi$, avec ω la pulsation), est appliquée aux bornes du matériau et le courant traversant le matériau est mesuré, comme illustré sur la figure 2.10. Le courant résultant est également sinusoïdal et présente un déphasage ϕ , qui varie en fonction de la fréquence de la tension appliquée.

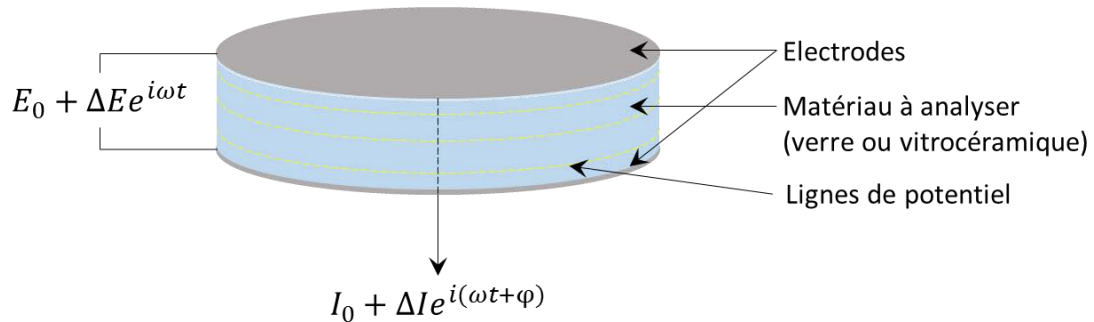


Figure 2.10 : Principe de mesure par spectroscopie d'impédance diélectrique

La validité des mesures est soumise à deux conditions :

- Respecter la linéarité du système au point de fonctionnement (E_0 , I_0), donc ajuster l'amplitude du signal en conséquence.
- Le système doit être stable et ne pas évoluer au cours de la mesure (durée entre 15 et 30min).

L'impédance mesurée est une valeur complexe définie comme étant le rapport entre la tension appliquée et l'intensité mesurée (équation 2.1), suivant la loi d'Ohm généralisée :

$$Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{I(\omega)} = \frac{\Delta E}{\Delta I} e^{-j(\omega t + \phi)} = |Z| e^{-j(\omega t + \phi)} \quad (2.1)$$

Avec :

- $|Z|$: module de l'impédance, $|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2}$, avec Z' la partie réelle de $Z(\omega)$ et Z'' la partie imaginaire.
- j : tel que $j^2 = -1$

- ω : pulsation du signal avec $\omega = 2\pi F$ (F : fréquence du signal en Hz)
- φ : déphasage entre courant et tension

Représentation de Nyquist :

Cette représentation consiste à reporter la partie imaginaire de l'impédance en fonction de sa partie réelle, pour chaque pulsation (fréquence) du signal alternatif. L'impédance correspond à un vecteur $\vec{Z}$ qui se découpe dans le plan complexe suivant : $\vec{Z} = Z' \times \vec{1} + Z'' \times \vec{j}$. Pour ne pas surcharger le diagramme, seule l'extrémité de $\vec{Z}$ est reportée.

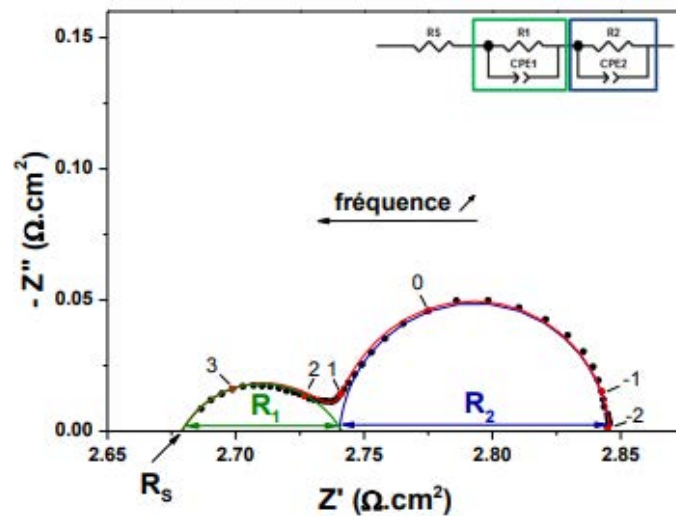


Figure 2.11 : Exemple de diagramme d'impédance expérimental (points noirs) et de diagramme modélisé par un circuit électrique équivalent (courbe rouge). Les logarithmes des fréquences, la résistance série R_s ainsi que les résistances R_1 et R_2 associées à chaque contribution sont indiqués. [137] Représentation de Nyquist.

Ainsi, on peut obtenir une succession de demi-cercles caractérisant des phénomènes résistifs et capacitifs et correspondant aux différentes phases et interfaces présentes dans le matériau. Chaque demi-cercle représente le domaine de contribution majoritaire d'une phase dans l'ensemble du système. Il est possible de décomposer (fitter) ces diagrammes à l'aide d'un circuit électrique équivalent, permettant d'accéder aux valeurs des capacités équivalentes et des résistances ainsi que des fréquences de relaxation associées à chaque contribution majoritaire.

L'exemple donné sur la figure 2.11 révèle clairement plusieurs contributions constituant le diagramme, qui peuvent être modélisées par des circuits équivalents combinant des éléments simples tels que résistance, capacité, inductance pour les plus fréquents. La prise en compte des effets résistifs et capacitifs d'un monocristal se traduit notamment par un circuit (RC) en parallèle. Dans la représentation de Nyquist, cela se traduit par un demi-cercle.

Dans notre cas, les demi-cercles mesurés sont systématiquement décentrés par rapport à l'axe des réels, décentrage dû à une hétérogénéité du matériau ainsi que des différentes phases qui le

composent (ex : phase cristalline [125]). Dans ce cas les éléments capacitifs des circuits équivalents sont remplacés par une composante mathématique, appelée *Constant Phase Element* (CPE). Cette composante contient une capacité non idéale notée Q et un facteur correctif tenant compte de l'angle de décentrage entre l'axe des réels et le centre du demi-cercle. Elle est notée n et permet de calculer la capacité de la contribution grâce à l'équation 2.2, suivant J. Cruz et son équipe [138] :

$$C = (Q * R^{1-n})^{1/n} \quad (2.2)$$

Représentation de Bode :

La représentation de Bode est composée de deux diagrammes, l'un présentant le Log_{10} du module de l'impédance (équation 2.3) et l'autre la phase ϕ (équation 2.4). Chacun d'entre eux est représenté en fonction du Log_{10} de la fréquence comme présenté sur la figure 2.12. A partir des grandeurs mesurées notamment la résistance apportée par une contribution et la capacité, il est alors possible de calculer la fréquence de relaxation (formule 2.5), la conductivité / résistivité et la constante diélectrique ϵ de chaque phase (formule 2.6).

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (2.3)$$

$$\Phi (^{\circ}) = \arctan \left(\frac{Z''}{Z'} \right) * \frac{360}{2\pi} \quad (2.4)$$

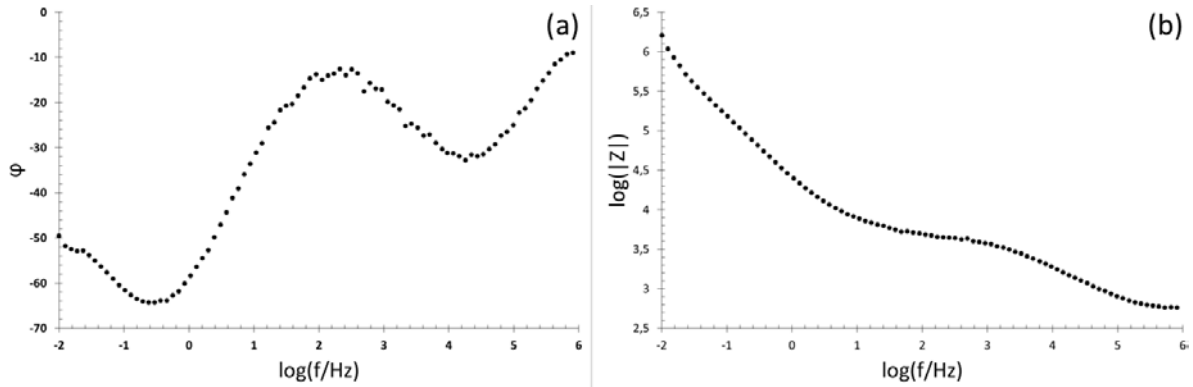


Figure 2.12 : Exemple d'un diagramme de Bode expérimental mesuré à 300°C d'une vitrocéramique LS33-C5 ayant subi avant mesure une nucléation à 440°C pendant 25h et une 1h de cristallisation à 550°C. a. phase de l'impédance en fonction du Log_{10} de la fréquence et b. Log_{10} du module de l'impédance en fonction du Log_{10} de la fréquence

Cette représentation permet parfois un accès plus facile aux différentes contributions, séparées par des paliers où le module de l'impédance est constant sur une certaine gamme de fréquence.

$$f_{relaxation} (Hz) = \frac{1}{2\pi RC} \quad (2.5)$$

- R : résistance en Ohm de la contribution
- C : capacité en Farad de la contribution

La dernière grandeur que nous étudions dans cette thèse est la constante diélectrique ϵ_r du matériau (équation 2.6), qui est très peu affectée par la température. Elle permet alors de valider qu'une contribution étudiée est toujours bien associée à la même phase lors d'un traitement thermique.

$$\epsilon_r = \frac{C}{\epsilon_0} * \frac{e}{S} \quad (2.6)$$

- ϵ_r : constante diélectrique (sans unité)
- ϵ_0 : constante, permittivité du vide = $8,85418782 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$
- C : capacité en Farad
- e : épaisseur en mètre de l'échantillon étudié
- S : surface des échantillons en m^2

2.3.2. Dispositif expérimental

Le dispositif utilisé pour nos mesures d'impédance en température est celui présenté sur la figure 2.13. Il s'agit d'un four tubulaire vertical dans lequel le montage est inséré dans le tube du four. La température maximale du four est d'environ 1200°C , ce qui est suffisant pour l'analyse de nos verres car la température maximale de mesure de ceux-ci est de 750°C . Cette température est aussi la limite de tenue en température des électrodes de platine, au-delà nous sommes confrontés à un mécanisme de dé-mouillage entre le verre et le métal (le même phénomène est observé avec l'or mais à plus basse température).

Le montage peut permettre de mesurer 3 échantillons simultanément, néanmoins dans cette étude nous n'avons mesuré qu'un seul échantillon à la fois. Il a été réhabilité au début de notre travail de thèse et est présenté en figure 2.14. Ce montage contient 4 électrodes, toutes étant des électrodes de travail, 3 sont reliées à un collecteur en or en forme de spirale (au-dessus des échantillons), la dernière est reliée à une grille d'or avec un fin maillage servant de collecteur de courant (en-dessous des échantillons). Un thermocouple est placé au niveau de l'échantillon afin de suivre la température au plus près de celui-ci durant les mesures. En haut du montage des ressorts assurent le contact entre collecteurs de courant et électrodes au cours du chauffage. Ceci permet également de compenser les changements de dimensions de l'échantillon lors de la cristallisation. Ce montage est ensuite relié à l'extérieur au potentiostat incluant un module d'impédance. L'intégralité de ces mesures a été réalisée sous air, comme énoncé dans la littérature. [45 ; 113 ; 125 ; 127-129]

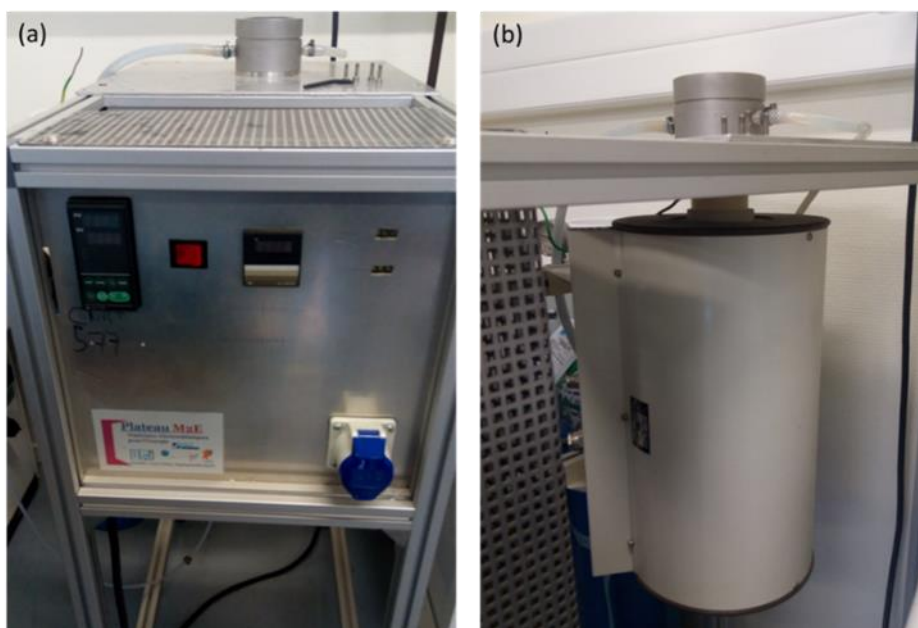


Figure 2.13 : a. Face avant du four permettant de programmer le cycle thermique appliqué sur les échantillons. B. Four tubulaire vertical utilisé pour les mesures d'impédances *in situ*, l'insertion du montage se fait par le dessus du four.

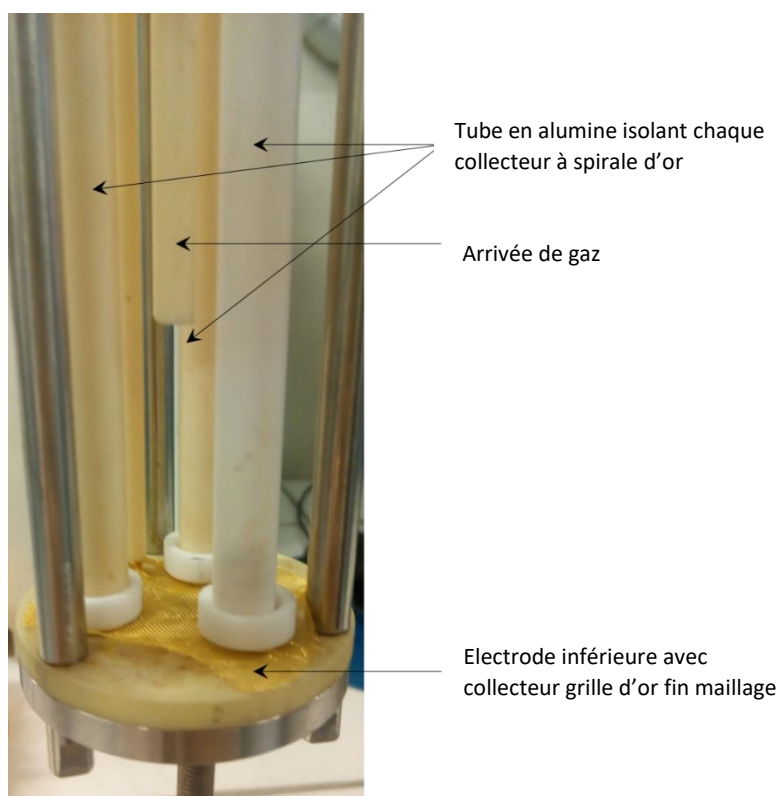


Figure 2.14 : Montage du porte échantillon pour les mesures d'impédance, l'échantillons se place entre le collecteur d'or inférieur (grille) et les collecteurs à spirale.

2.3.3. Choix et fabrication des électrodes

Le choix des électrodes pour mener au mieux les études en température est très compliqué et délicat, et fait l'objet du chapitre 3. Deux types d'électrodes ont été utilisés au cours de cette étude : des électrodes d'or et des électrodes de platine. Elles ont été réalisées par pulvérisation magnétron à la surface du verre, afin d'éviter tout recuit ultérieur qui aurait modifié la structure et la microstructure du verre. Les électrodes sont déposées sur les deux faces de l'échantillon sur une épaisseur de 50nm environ (l'épaisseur n'a pas été mesurée avec précision, les dépôts sont stoppés lorsque la couche métallique est dense et conductrice, $R < 1\Omega$). Le contour des échantillons a été méthodiquement protégé pendant le dépôt avec un adhésif isolant électrique, et collé sur le support par un adhésif double face, comme représenté sur la figure 2.15.



Figure 2.15 : Photo des échantillons de verre entourés de l'adhésif isolant électrique bleu, collés sur le support de la pulvérisation magnétron avec de l'adhésif carbone, pour dépôt d'or à l'IPGG.

Les électrodes d'or ont été réalisées à l'IPGG et les électrodes de platine ont été réalisées au GEMaC à Versailles. Ces deux équipements ne nécessitent pas les mêmes conditions de dépôt mais le protocole est similaire. Les différentes étapes de dépôt sont regroupées dans le tableau 2.4.

Tableau 2.4 : Conditions de dépôt des électrodes d'or et de platine

Etapes	Or	Platine
1. Vide de l'enceinte	Pompage de la chambre jusqu'à 9.10^{-6} Torr + 2 flush d'argon pour nettoyer la chambre	L'enceinte est chauffée pour limiter l'adsorption d'eau en surface et pomper la chambre jusqu'à 9.10^{-6} Torr
2. Nettoyage de la surface des échantillons	- Allumage de plasma à 50mTorr d'Ar -RF 50W - Rotation des échantillons à 5 tours par minute - Diminution de pression à 6 mTorr d'argon quand le plasma est allumé - Nettoyage de 2 minutes	- Allumage du plasma à 55,2V 6mTorr - Nettoyage de 2 minutes
3. Nettoyage de la surface de la cible	- Schutter fermé - DC-Power = 50W (volt 214V) - Nettoyage de 1 minute	Mesure de la vitesse de dépôt de platine sur une balance à quartz, une fois que la vitesse est stable, il est possible de lancer le dépôt.
4. Dépôt métallique	- Schutter ouvert - Nettoyage de 3 minutes	25 min de dépôt en moyenne avec un voltage de 51V en moyenne (ajustable en fonction de l'étape 3)

2.3.4. Conditions expérimentales d'acquisition

Pour acquérir un diagramme d'impédance, différents paramètres sont à définir, tels que :

- L'amplitude du potentiel sinusoïdal appliqué lors des mesures (ΔE)
- Le nombre de points par décade de fréquence
- Le nombre d'itérations de mesure par point (N_a)
- Les bornes de fréquence de mesure

Au début de cette étude, des mesures ont été effectuées avec différentes amplitudes de signal alternatif afin de déterminer le domaine de linéarité des verres LS. Cela signifie que nous avons réalisé des mesures d'impédance sur un même échantillon à une température fixe en augmentant progressivement l'amplitude, jusqu'à ce que les diagrammes ne soient plus superposables. Nous avons pu déterminer que ce domaine était très large, s'étendant au-delà de 400mV. Afin de limiter la migration forcée des ions lithium dans le verre par l'application d'un potentiel trop élevé, nous avons décidé de travailler avec une amplitude intermédiaire de 200mV. Cette amplitude est fixée pour l'intégralité des mesures réalisées au cours de cette thèse, et a été systématiquement vérifiée pour chaque famille de composition.

Les verres sont des matériaux assez réfractaires avec une impédance très élevée surtout à « basse » température. Nous avons donc retenu 19 points par décades de fréquence afin d'améliorer la définition des diagrammes d'impédance. Cependant une seule mesure par point est réalisée afin de garder un temps d'acquisition de spectre raisonnable durant lequel on peut considérer la température

stable, en évitant 2 problèmes : des spectres de mauvaise qualité due à une modification de température de l'échantillon au cours de la mesure et un changement de structure du matériau durant la mesure (nucléation/cristallisation/séparation de phase).

Enfin, comme mentionné dans le chapitre précédent, les études d'impédance réalisées sur les verres [13] et plus principalement les verres LS, montrent que la contribution majoritaire du verre se situe à haute fréquence (10^6 - 10^4 Hz). Les fréquences ont de fait été scannées de 1 MHz (limite de l'équipement) à 10 mHz.

Les paramètres d'acquisition pour toutes les mesures d'impédance de cette étude sont donc :

$\Delta E = 200\text{mV}$ // 19 pts/décades // $N_a = 1$ // 10^6 - 10^{-2} Hz, à potentiel en circuit ouvert ($E_{DC} = 0\text{V}$).

Toutes les mesures d'impédance ont été réalisées avec une rampe de chauffage, c'est-à-dire que le comportement du matériau a été suivi en fonction de la température. Différents protocoles de mesures *in situ* (en température) ont été mis en place, chacun ayant pour but de répondre à un objectif du projet :

- Mesures sur le verre initial : ces mesures sont réalisées à basse température en moyenne entre 25°C et 300°C maximum (arrêt des mesures avant les premières températures caractéristiques de modifications structurales des verres). L'objectif principal est de déterminer les propriétés du verre non modifié, notamment définir les fréquences de relaxation, l'évolution des conductivités avec la température (en coordonnées d'Arrhenius) et d'associer des énergies d'activation.
- Mesures sur vitrocéramiques traitées thermiquement avant les mesures : dans ce cas, nous avons réalisé des traitements thermiques sur les verres avant de réaliser les mesures d'impédance. Ces échantillons ont soit subi un simple traitement de nucléation, soit un traitement de vitro céramisation. Ici l'objectif est de déterminer les phases correspondant aux contributions visibles en spectroscopie d'impédance et extraire leurs énergies d'activation afin de pouvoir reconnaître leurs apparitions lors des mesures *in situ*, de suivi de changement de microstructure. Dans ce cas les mesures peuvent être effectuées jusqu'à beaucoup plus haute température (750°C maximum) car les matériaux sont d'autant plus réfractaires qu'ils sont cristallisés et nécessitent donc une activation thermique plus importante.

Dans ces deux premiers cas, les mesures sont réalisées soit en continu avec des rampes de chauffage très faibles de l'ordre de 6,5°C/h, le ΔT entre le début et la fin d'une mesure est alors d'environ 1,5°C, ce qui ici est considéré comme négligeable sur la stabilité thermique du système, soit à des paliers de températures fixés (100°C, 150°C ou encore 200°C etc.) en laissant le système se stabiliser 30min à la température choisie.

- Mesures *in situ* avec suivi de modification structurale : différents protocoles sont mis en place afin d'observer les modifications dans les verres lors du chauffage en fonction de l'étape du traitement thermique visée.

Nucléation :

- Suivi sur palier isotherme (température T_N) : l'échantillon est introduit dans le four à la température de nucléation, un temps de stabilisation de 15 à 30 min est laissé au système puis les mesures sont effectuées en continu jusqu'à la fin du temps de palier (temps où la densité des nucléi dans le verre est maximale, déterminée par une étude préliminaire). Pour les verres LS, $T_N = 440^\circ\text{C}$ et pour les verres LAS, $T_N = 430-470^\circ\text{C}$
- Suivi dans une fenêtre de température de nucléation : l'échantillon est introduit suivant le même principe, avec là aussi un temps de stabilisation, mais dans ce cas une montée en température très lente sur une gamme de température de 50°C autour de la température de nucléation (équivalente au temps de palier déterminé précédemment) avec des mesures là encore en continu. Pour LS $410^\circ\text{C} < T_N < 460^\circ\text{C}$ et LAS $430^\circ\text{C} < T_N < 470^\circ\text{C}$

Cristallisation :

Dans cette partie de l'étude, les échantillons ont subi un palier de nucléation avant d'étudier leur cycle de cristallisation.

- Suivi sur palier isotherme (température T_C) : l'échantillon est introduit dans le four à la température de cristallisation optimale choisie grâce à une étude *ex situ* à différentes températures et les analyses DSC. Un temps de stabilisation de 15 à 30 min est laissé au système puis les mesures sont effectuées en continu jusqu'à la fin du temps de palier (temps où la cristallisation est maximale, taux de verre résiduel est faible jusqu'à environ 1%). Cette étude peut être réalisée à différentes températures de cristallisation, notamment pour réaliser une étude de la cinétique de cristallisation. La température choisie pour les verres LS est de 550°C et LAS de 730°C .

Cycle complet : l'échantillon est introduit à la température de nucléation, il est stabilisé pendant environ 30min à cette température, puis il va subir un cycle thermique équivalent aux cycles appliqués en industrie, avec un palier de nucléation et un couple température/temps déterminé dans des études préliminaires. A la fin de ce palier l'échantillon est monté très rapidement à la température de cristallisation visée (en moyenne à $10^\circ\text{C}/\text{min}$) puis la cristallisation est suivie sur un palier isotherme, à une température là aussi déterminée dans des études préliminaires.

Les mesures ont été réalisées avec un potentiostat Solartron analytical EnergyLab dont le logiciel d'acquisition est XM-Studio ECS et les données ont été exploitées grâce au logiciel Zview via des circuits équivalents.

ANNEXES CHAPITRE 2

Annexe 2.1 : Profil thermique des protocoles de fusion des verres LS

2.1.1. Fusions réalisées à l'IRCP

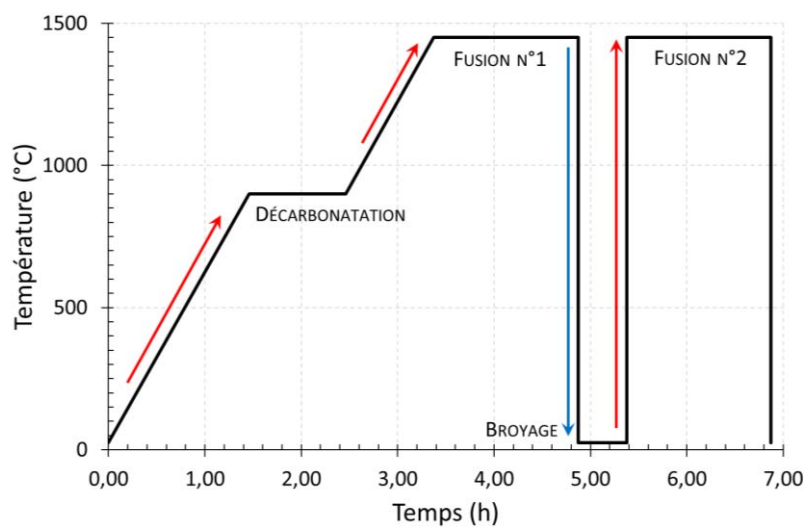


Figure 2.16 : Profil thermique du protocole de fusion des verres LS appliqué au sein de l'IRCP

2.1.2. Fusions réalisées à Corning

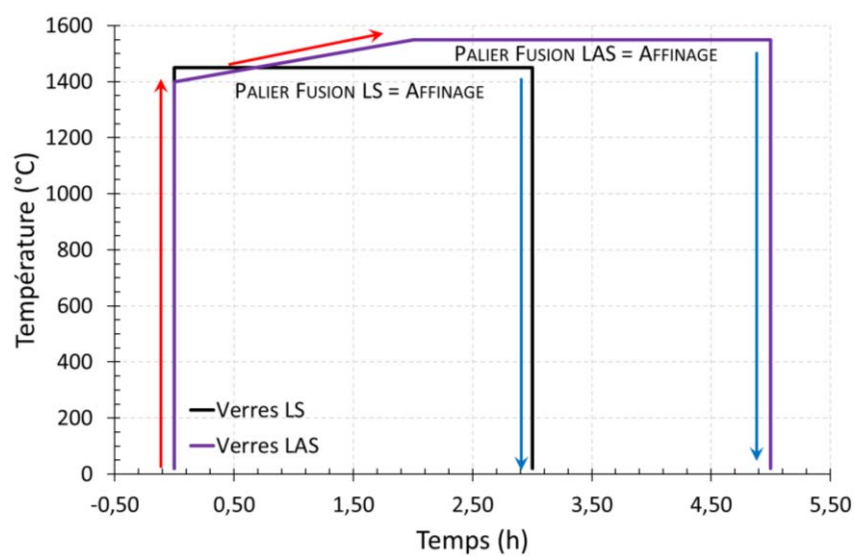


Figure 2.17 : Profils thermiques des protocoles de fusions des verres LS et LAS appliqués au sein de l'entreprise Corning

Annexe 2.2 : Profil thermique des traitement thermiques *ex situ* des verres

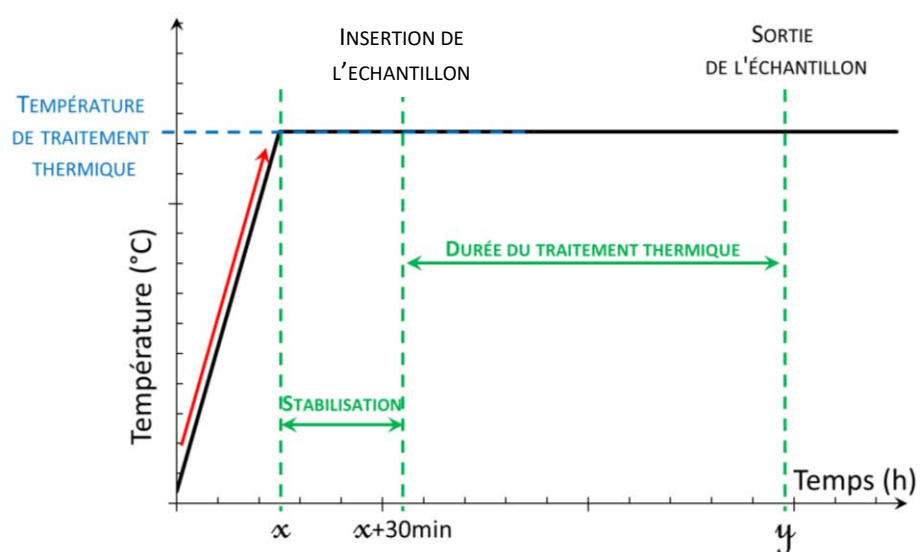


Figure 2.18 : Profil thermique du protocole de traitement thermique *ex situ* sur les verres LS, LAS et NBS

Annexe 2.3 : Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire

Théorie de la RMN [139]

La RMN est une technique d'analyse qui sonde l'environnement local des atomes, par l'intermédiaire du spin de leurs noyaux. Elle s'applique sur les noyaux ayant un spin non nul et se base sur les interactions existant entre les moments magnétiques des noyaux (liés aux spins nucléaires) et les champs magnétiques locaux. La relation entre le moment magnétique $\vec{\mu}$ et le spin nucléaire $\vec{I}$ est la suivante :

$$\vec{\mu} = \frac{\gamma \hbar \vec{I}}{2\pi} = \gamma \hbar \vec{I} \quad (2.7)$$

Où γ est le rapport gyromagnétique du noyau et $\hbar$ la constante de Planck.

Lorsqu'un champ magnétique $\vec{B}_0$ est appliqué, il y a une interaction entre le moment magnétique $\vec{\mu}$ et ce champ magnétique qui provoque une levée de dégénérescence des niveaux d'énergie de spin en $(2I+1)$ niveaux ($m=-I, \dots, m=+I$): c'est l'effet Zeeman. Les niveaux d'énergie obtenus sont séparés par la fréquence de Larmor (ν_0) qui correspond à la fréquence de résonance du noyau étudié et s'exprime par la relation :

$$\nu_0 = \frac{-\gamma B_0}{2\pi} \quad (2.8)$$

Chaque niveau d'énergie de spin est occupé, avec un léger excès de population sur le niveau le plus bas ce qui conduit à l'existence d'une aimantation macroscopique. L'expérience RMN consiste à perturber cet équilibre (par excitation des spins nucléaires) en provoquant des transitions entre les niveaux d'énergie. Pour cela, on applique sous forme d'une impulsion de quelques microsecondes un champ magnétique radiofréquence (RF) $B_1(t)$ perpendiculaire à B_0 et de fréquence ν_0 . A la fin de l'impulsion, l'aimantation macroscopique est perpendiculaire à sa valeur d'équilibre (aimantation transverse). Elle revient à sa position d'équilibre en précessant librement autour de B_0 ce qui engendre un signal (Free Induction Decay ou FID) qui est enregistré. Par transformée de Fourier, ce signal donne le spectre RMN. Généralement, on accumule plusieurs signaux afin de réduire le bruit, en laissant un intervalle de temps suffisant (durée de recyclage) afin que le signal suivant ne soit pas perturbé par le précédent.

Afin d'obtenir des spectres RMN résolus, nous avons utilisé la technique de rotation de l'échantillon à l'angle magique (Magic Angle Spinning ou MAS). L'effet du MAS est de supprimer une grande partie des interactions RMN (dites anisotropes car elles dépendent de l'orientation du système par rapport au champ magnétique) responsables de l'élargissement observé dans les solides. En pratique, l'échantillon est compacté sous forme de poudre dans un rotor qui tourne à un angle de $54,74^\circ$ par rapport au champ magnétique, à des fréquences de l'ordre de 10 kHz.

Caractéristiques expérimentales

Les expériences de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) ont été réalisées en collaboration avec Thibault Charpentier et Mélanie Moskura au Laboratoire de Structure et Dynamique par Résonance Magnétique (LSDRM) du CEA Saclay. Ces expériences ont été réalisées sur les séries simplifiées, sur poudres broyées. Les noyaux sondés au cours de notre étude sont les suivants : ^{31}P , ^{29}Si et ^6Li et ^7Li . Le noyau ^{31}P permet d'étudier les espèces phosphatées présentes dans les échantillons.

Les spectres RMN ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker Avance II 500WB (champ magnétique de 11,72 T). Une sonde commerciale Bruker CPMAS 4 mm a été utilisée avec des rotors en zircone (ZrO_2) de 4 mm de diamètre et une fréquence de rotation de 12,5 kHz. Cette sonde est un modèle (WVT) n'utilisant pas de céramique contenant du bore pour le système de rotation (stator en MgO).

Annexe 2.4 : Spectroscopie d'émission optique à décharge lumineuse (Glow-discharge optical emission spectroscopy : GDOES)

La spectroscopie d'émission optique à décharge lumineuse (GD-OES) est une technique d'analyse de surface développée dans les années soixante-dix basée sur une source de plasma argon de type Grimm [140] et spectromètre de conception Rowland [141].

Les échantillons analysés sont placés dans une chambre à vide primaire et exposés à un plasma. La surface est pulvérisée par des ions argon accélérés dans le plasma ; les atomes pulvérisés sont excités dans le plasma et, en revenant à leur état initial, émettent des photons caractéristiques. La longueur d'onde de ces photons peut être calculée à l'aide de l'équation de Max Planck :

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.9)$$

Où E est l'énergie des photons, correspondant à la transition entre les orbitales dans l'atome pulvérisé, h est la constante de Planck, c la vitesse de la lumière et λ est la longueur d'onde.

Un spectromètre optique analyse en temps réel les photons émis dans la chambre à plasma, il est donc possible d'identifier les éléments présents dans le matériau à chaque étape de la pulvérisation et de reconstruire la distribution élémentaire en profondeur. Un principe schématique du principe de mesure GD-OES est présenté en figure 2.19.

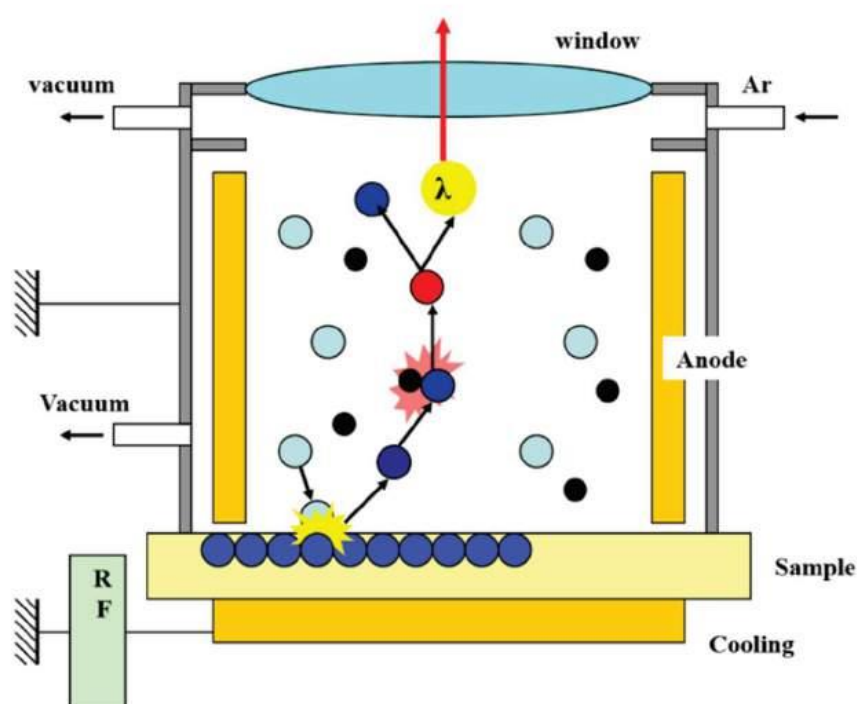


Figure 2.19: Représentation schématique du principe de la GD-OES

Grâce à l'analyse en temps réel et à la pulvérisation au plasma d'argon, la technique GD-OES offre une vitesse de pulvérisation élevée : quelques micromètres par minute. Pourtant, la résolution en profondeur du profilage GD-OES dans le cas d'échantillons bien préparés est inférieure au nanomètre et la limite de détection de la technique se situe autour du ppm; cela en fait une technique puissante et rapide pour la caractérisation de couches minces d'oxyde [142].

Le développement récent de la « pulvérisation ultra-rapide » utilisant le mélange gazeux argon-oxygène dans le plasma pour l'analyse GD-OES a permis d'effectuer, par exemple, un profilage élémentaire en profondeur sur des systèmes peints et donc de caractériser le système complet et de voir l'interface oxyde de métal/polymères [143].

Chapitre 3 :

**Etude des électrodes
déposées à la surface des
verres**

CHAPITRE 3 : ETUDE DES ELECTRODES DEPOSEES A LA SURFACE DES VERRES

INTRODUCTION

Afin de réaliser les mesures d'impédance sur des pastilles de verre, la première étape était d'élaborer des électrodes compatibles avec le type de matériau à étudier et les conditions d'utilisation et de mesure.

Une recherche bibliographique sur les différentes utilisations de la spectroscopie d'impédance dans les verres a permis d'identifier plusieurs procédures utilisées et les matériaux d'électrodes possibles. Nous avons aussi regroupé ces électrodes en fonction des conditions d'utilisation indiquées dans la littérature : temps, température, type et composition du matériau étudié.

En combinant cet état de l'art sur les électrodes mises en œuvre dans les études de verre par spectroscopie d'impédance (température de suivi des modifications structurales et chimiques) et les conditions reprises pour notre étude, nous avons pu élaborer un cahier des charges plus spécifique :

- Le matériau d'électrode doit être un bon conducteur, la résistance de l'électrode doit être inférieure à 1Ω .
- Le mode de dépôt doit être réalisable à une température inférieure à 200°C afin de ne pas engendrer de modifications de la structure ou de la chimie du verre d'intérêt.
- L'électrode doit être stable jusqu'à la température de mesure la plus élevée, 550°C pour les verres LS et 730°C pour les verres LAS. Les verres NBS servant à l'étude de la séparation de phase voient ce phénomène se produire à une température inférieure à 730°C , cette température sera notre température maximale de mesure.

Nous avons restreint le choix des électrodes à deux familles de modes de dépôt : l'évaporation et la pulvérisation, ainsi qu'à 2 métaux : or et platine.

Après cette étude bibliographique, nous avons commencé les tests sur différentes électrodes. La première à avoir été testée est un alliage or-palladium, utilisée pour les dépôts conducteurs sur les échantillons destinés à l'analyse par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) au CETC et entrant dans le cahier des charges défini précédemment. Nous avons aussi effectué des tests sur des électrodes d'or et de platine purs.

Ces électrodes ont été soumises à plusieurs traitements thermiques similaires à ceux appliqués aux différents verres dans cette étude. Cela nous permet d'évaluer la tenue en température des électrodes et la température maximale à laquelle elles peuvent être exposées tout en restant fonctionnelles. Les échantillons traités thermiquement ont ensuite été analysés par des techniques d'observations diverses :

- Observation directe : modification de couleurs et d'aspect d'un point de vue macroscopique.
- Microscopie électronique à balayage (MEB) : permet d'observer l'évolution du réseau métallique percolant devant assurer la conduction des électrons dans l'électrode.

- Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) : permet de vérifier d'éventuelles modifications de la structure et de la composition chimique des électrodes ou de la surface de l'échantillon à analyser en contact avec l'électrode.

3.1. ETAT DE L'ART – ELECTRODES POUR L'ETUDE DES VERRES EN TEMPERATURE PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE

3.1.1. Les matériaux d'électrode

Les matériaux d'électrode utilisés pour effectuer des mesures par spectroscopie d'impédance dans les verres sont principalement des métaux. Trois d'entre eux sont majoritairement retenus : l'argent, l'or et le platine [29]. Nous avons pris en compte les propriétés suivantes :

- La température de fusion du métal, afin qu'il soit compatible avec les températures de mesures réalisées sur les verres.
- La conductivité électrique du métal, qui doit être suffisamment élevée pour permettre de négliger la contribution de l'électrode lors des mesures d'impédance.
- La conductivité thermique des métaux qui doit être assez élevée afin de ne pas créer de gradient thermique au niveau de l'échantillon, les mesures étant dépendantes de la température de l'échantillon.

L'argent et l'or ont des propriétés chimiques et physiques très proches, étant deux métaux présents dans la même colonne du tableau périodique des éléments, avec des températures de fusion de 961,78°C et 1064,18°C respectivement, des conductivités électriques de $63 \cdot 10^6$ et $45,2 \cdot 10^6 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ et des conductivités thermiques de 429 et 317 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Pour le platine, la température de fusion est bien supérieure, 1768,2°C mais les valeurs de conductivité électrique et thermique, respectivement $9,66 \cdot 10^6 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ et 71,6 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, sont inférieures à celles de l'or et de l'argent.

Grâce à la littérature nous avons prédéfini une gamme d'utilisation des différents métaux pour ce type de mesure. L'argent est utilisé de la température ambiante jusqu'à 640°C, l'or jusqu'à 460°C et le platine de 450 à 860°C. La gamme de température peut certainement être augmentée mais aucune étude complète du sujet n'est reportée à notre connaissance.

Tableau 3.1 : Tableau récapitulatif des propriétés de fusion, conductivité électrique et thermique des trois métaux d'intérêt.

Métal	P _f (°C)	Conductivité électrique (S·m ⁻¹)	Conductivité thermique (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)
Ag	961,78	63×10^6	429
Au	1 064,18	$45,2 \times 10^6$	317
Pt	1 768,2	$9,66 \times 10^6$	71,6

3.1.2. Les modes de fabrication des électrodes

La littérature montre que trois techniques de dépôt sont privilégiées pour la réalisation d'électrodes dans l'étude des verres par spectroscopie d'impédance :

- **Le pressage mécanique [129]** : deux plaques de métal sont placées autour de l'échantillon (une au-dessus et une en-dessous). Elles sont maintenues en contact avec l'échantillon grâce à un montage permettant d'exercer une pression perpendiculaire aux plaques métalliques et donc à l'échantillon, et en continu tout au long de la mesure. La figure 3.1 montre un schéma de montage expérimental de mesure par spectroscopie d'impédance, en utilisant le pressage mécanique.

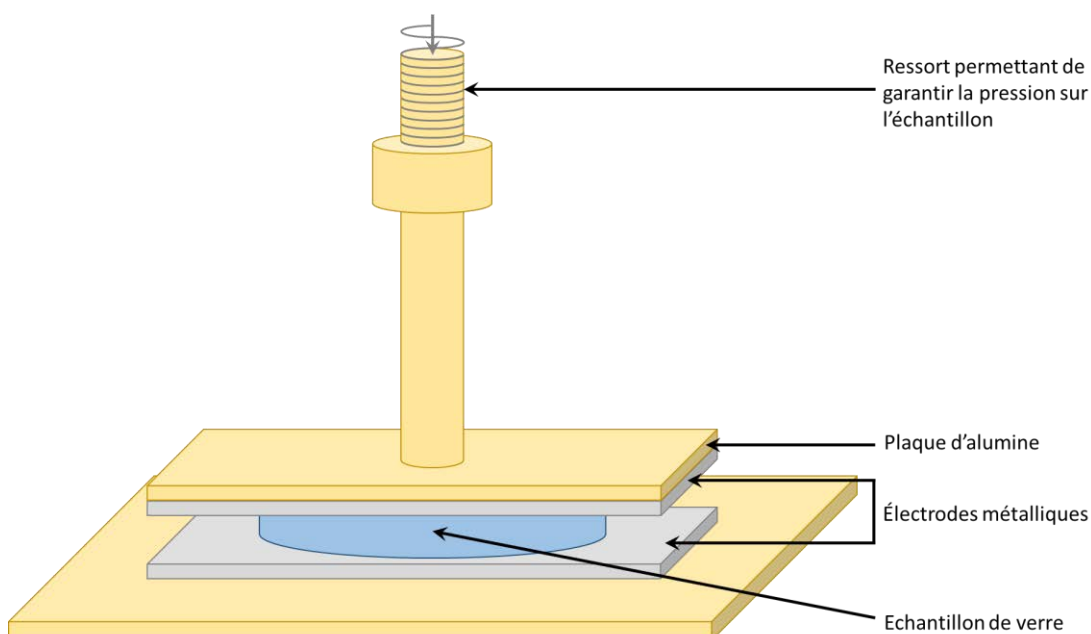


Figure 3.1 : Montage expérimental de mesure en spectroscopie d'impédance par pressage mécanique.

Cette technique offre une très bonne conductivité de l'électrode puisque nous sommes là en présence d'un matériau massif. Néanmoins, il est très difficile de s'assurer de la bonne qualité du contact entre électrode et verre, ce qui peut conduire à des phénomènes diélectriques additionnels (présence d'air par îlots emprisonnés entre les deux matériaux notamment) complexifiant les mesures puis la décomposition des diagrammes.

- **Dépôt de laque / pâte / peinture [114 ; 144-151]** : des particules de métaux nanométriques sont en suspension dans un mélange de solvant dont la composition et la proportion varie en fonction de la viscosité souhaitée. Ce mélange est déposé sur les matériaux à analyser (ici les pastilles de verres) à l'aide d'un pinceau en couche assez épaisse, de l'ordre du micromètre. Cette couche doit ensuite être recuite afin d'évaporer les solvants de la peinture et permettre au métal de percoler. Les recuits se font à des températures variant entre 600 et 1000°C en fonction du métal présent dans la laque, pâte ou peinture.

Ce type d'électrode est l'un des plus utilisés dans l'étude du comportement électrique de matériaux céramiques par spectroscopie d'impédance car il offre une réelle facilité de dépôt

et un contact intime entre le matériau étudié et l'électrode, contrairement à l'exemple précédent du pressage mécanique d'une plaque métallique. Il faut néanmoins s'affranchir de toute perte de percolation des particules au cours des analyses en température suite à une modification de leur structure. Les températures de recuits sont supérieures aux températures de croissance des cristaux dans les verres étudiés, cette technique ne peut donc pas être mise en œuvre dans notre étude.

- **Dépôt par pulvérisation / évaporation [112 ; 114 ; 131 ; 147 ; 152-159]** : Ces deux techniques sont des techniques effectuées dans une enceinte sous vide. Les métaux formant les électrodes sont déposés sur les échantillons, une couche atomique à la fois. Ces techniques de dépôt font appel à une agitation plasma d'un gaz (souvent argon ou azote) qui va venir taper une cible métallique (cathode) et abraser la surface de celle-ci pour permettre au métal de se déposer sur le substrat en face de la cible.

Dans notre cas, nous allons prendre plus particulièrement l'exemple de la technique de pulvérisation cathodique dont le schéma explicatif est donné en figure 3.2. En effet la méthode par évaporation nécessite de chauffer la cible métallique, l'enceinte de dépôt peut donc voir sa température augmenter considérablement. Cela pourrait donc engendrer des modifications de structure dans le verre, contrairement à la pulvérisation cathodique qui ne nécessite pas de chauffage.

La pulvérisation cathodique met en œuvre l'éjection des atomes d'une cible sous l'effet du bombardement de celle-ci par des ions créés par une décharge gazeuse (plasma) entre l'anode et la cathode du système. Cette technique fonctionne sous très faible pression. La cible source se trouve à la cathode et les atomes éjectés de celle-ci se déposent sur le substrat situé à l'anode (Figure 3.2.a).

La décharge luminescente est créée dans un gaz neutre, en général de l'argon, ou dans un mélange de gaz réactif ($\text{Ar}+\text{O}_2$ ou $\text{Ar}+\text{N}_2$ par exemple). Le but est de créer des ions lourds $^{40}\text{Ar}^+$ qui serviront à bombarder la cible polarisée négativement. Lorsque ces ions viennent bombarder la cible, il se produit un transfert de leur moment cinétique aux atomes de la cible. L'éjection des atomes peut alors avoir lieu par collision directe ou indirecte (cascade) (Figure 3.2.b). Dans le cas de la pulvérisation cathodique dite RF (Radio fréquence), le champ électrique est un champ alternatif de fréquence très élevée (de l'ordre du GHz) qui permet de ne pas saturer la surface de la cible en charges. Les ions plus lourds ne suivent pas la fréquence du champ contrairement aux électrons.

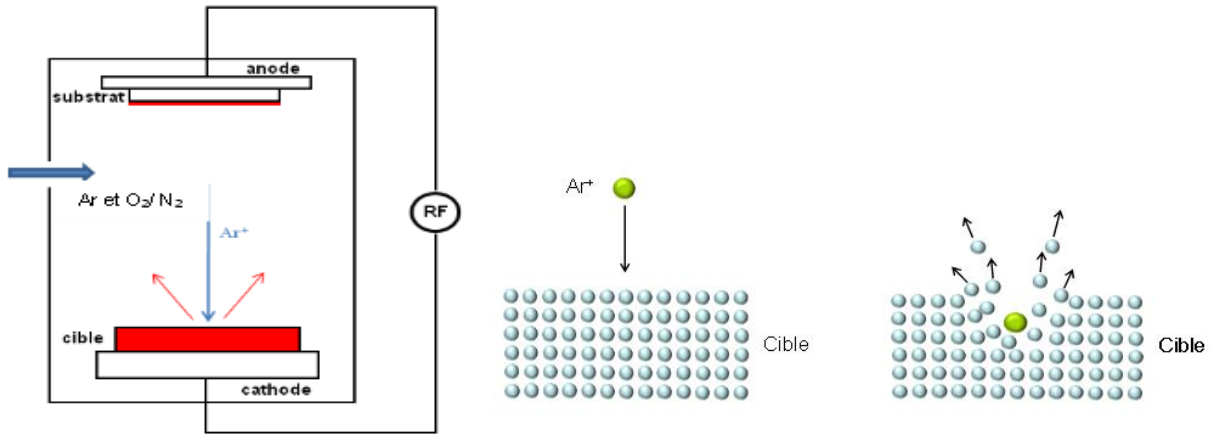


Figure 3.2 : a. Schéma du fonctionnement de la pulvérisation cathodique RF/ b. Schéma du mécanisme de collision lors de la pulvérisation cathodique

Cette technique de dépôt offre le grand avantage de pouvoir contrôler au nanomètre près (si l'appareil a bien été calibré) l'épaisseur de l'électrode déposée sur le matériau. Cette couche sera très conductrice car la pulvérisation cathodique permet d'obtenir des couches très denses et chimiquement pures. Les conditions de dépôt sous vide permettent de limiter les inclusions d'impuretés dans la couche, et à l'interface entre électrode et substrat dans notre cas. Il est important de mentionner qu'aucun traitement thermique ultérieur n'est requis.

Néanmoins quelques désavantages en font une technique moins privilégiée que les laques / pâtes / peintures. Les conditions de dépôt sous vide restent compliquées à obtenir, ce qui en fait une technique rare et difficile d'accès, avec un coût de dépôt assez élevé.

3.2. CAHIER DES CHARGES ET PROTOCOLE DE L'ETUDE

Au début de l'étude, nous avons réfléchi aux différents paramètres à prendre en considération pour la réalisation des électrodes. Ce cahier des charges, décrit dans la partie suivante, nous a permis en recoupant avec la littérature de trouver le matériau et la technique les plus adéquats pour cette étude.

3.2.1. Cahier des charges pour les électrodes à réaliser dans l'étude *in situ* de la vitrocéramisation des verres

Différentes contraintes ont été mises en avant dans la réalisation des électrodes. Ces contraintes touchent deux domaines : la température (lors du dépôt mais aussi des mesures) et la réalisation des mesures en elles-mêmes.

Le premier domaine de contrainte est la température. En effet nous souhaitons suivre les modifications de structure des verres lors du traitement thermique requis pour obtenir des vitrocéramiques. Le dépôt des électrodes doit donc être effectué à une température inférieure à la température présentant la première modification de structure. D'après les analyses par DSC des verres étudiés, et présentées en figure 3.3, nous voyons que le premier phénomène observé, attribué à un premier phénomène endothermique apparaît à 305-310°C. La température de dépôt doit donc être inférieure à 250°C afin de ne pas engendrer de modifications dans la structure du verre avant le début de l'étude par spectroscopie d'impédance.

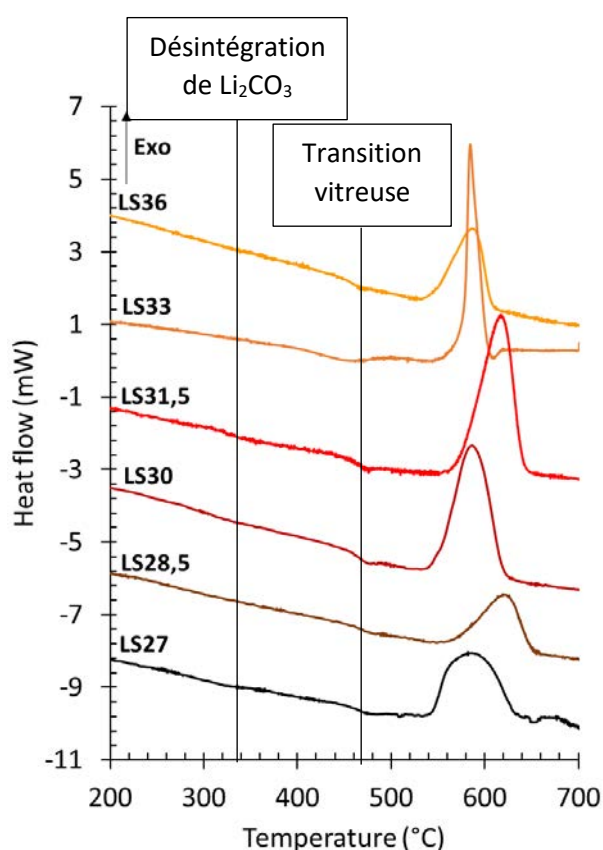


Figure 3.3 : Superposition des DSC des différents verres de silicate de lithium avec différentes teneurs en Li_2O étudiés au cours de cette thèse

Ce premier constat nous éloigne donc de la possibilité d'utiliser une laque pour fabriquer les électrodes. En effet comme présenté précédemment, ces laques demandent un recuit à une température assez haute (autour de 600°C pour les laques d'argent, 800°C pour l'or et 1000°C pour le platine) afin d'évaporer les solvants et permettre aux particules de métal de percoler.

L'autre contrainte engendrée par des phénomènes thermiques est la tenue en température des électrodes. Les mesures des modifications de structure peuvent être réalisées jusqu'à 650°C pour les verres les moins résistifs, c'est-à-dire les silicates de lithium dans le cadre de cette étude. Plus la résistivité du verre augmente, plus des températures de mesure élevées seront nécessaires. En effet, plus un verre est résistif, plus il faut lui apporter de l'énergie pour engendrer des modifications dans la structure du matériau, la résistivité étant reliée à la polymérisation du réseau vitreux.

Il est très difficile d'anticiper la tenue d'une électrode en température. Sur une électrode massive, il suffit *a priori* de se référer à la température de fusion du métal. Pour un dépôt en couche mince sur les échantillons de verre, il sera plus complexe d'anticiper l'adhésion en température des électrodes. Les propriétés des couches minces sont très différentes de celles des massifs avec une même composition. L'accroche peut être à la fois mécanique (rugosité de surface) et chimique (liaison métal-oxygène). Les températures de fusion de ces métaux sont alors modifiées. Enfin l'angle de mouillage entre le métal et le verre dépend aussi de la pression partielle d'oxygène présent dans l'enceinte de chauffage. La figure 3.4 présente le principe de mouillage entre un métal et un verre pour l'obtention d'une couche mince.

Le mouillage définit la capacité d'un liquide à entrer en contact avec un solide. Cette capacité est définie par l'angle de contact θ que forme la goutte de liquide avec le solide. On observe 4 types de mouillage comme illustrés sur la figure 3.4:

- (a) Le mouillage parfait : $\theta = 0^\circ$; le liquide mouille parfaitement le solide.
- (b) Le mouillage imparfait : $\theta < 90^\circ$; le liquide ne mouille pas complètement la surface, mais les molécules du liquide sont plus attirées par celles du solide que par les molécules du liquide.
- (c) Le cas où le liquide ne mouille pas le solide : $\theta > 90^\circ$; faible aire de contact entre le liquide et le solide, les molécules du liquide sont plus attirées entre elles que par celles du solide.
- (d) Le mouillage nul : $\theta = 180^\circ$; l'interaction solide / liquide est presque inexistante.

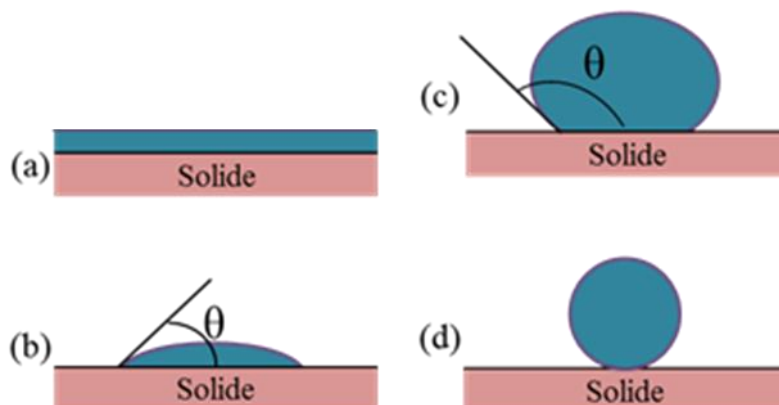


Figure 3.4 : Les 4 types de mouillage liquide/solide

L'angle de contact θ dépend du liquide, du solide et du gaz environnant, et dépend donc des trois tensions superficielles γ_{sl} , γ_{lv} et γ_{sv} (figure 3.5) :

- γ_{sl} : tension ou énergie superficielle solide/liquide
- γ_{lv} : tension superficielle liquide/vapeur.
- γ_{sv} : tension superficielle solide/vapeur.

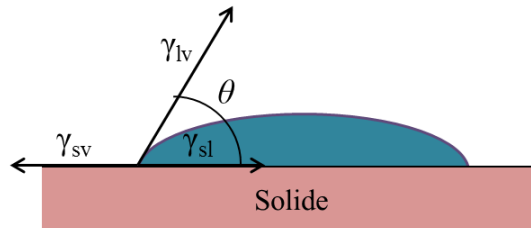


Figure 3.5 : représentation des trois tensions superficielles γ_{sl} , γ_{lv} et γ_{sv}

Le système est à l'équilibre quand :

$$\gamma_{lv} \cos \theta + \gamma_{sl} + \gamma_{sv} = 0 \quad (3.1)$$

Le deuxième domaine où nous avons noté des contraintes importantes vis-à-vis des électrodes est lié aux mesures. En effet pour être efficace, les électrodes doivent respecter des contraintes électriques et physiques.

La première de ces contraintes est que sa résistance doit être inférieure ou égale à 1Ω . Cette résistance liée aux électrodes est visible lors des mesures d'impédance par un décalage à l'origine sur l'axe des réels (résistance pure dans un circuit équivalent). Si un tel décalage existe il nous sera difficile de conclure s'il est simplement dû à la résistance des électrodes ou si un phénomène interne au matériau s'ajoute à cette résistance. L'analyse du matériau devient alors d'autant plus complexe.

L'électrode ne doit donc pas ajouter une contribution au matériau, par extension cela supprime aussi la possibilité d'utiliser le pressage mécanique. Nos matériaux étant peu connus, le pressage mécanique offre une possibilité supplémentaire d'ajouter à notre système une contribution due à la présence d'îlots d'air entre l'échantillon et l'électrode qui serait de plus variable puisque l'épaisseur de la lame d'air varie en fonction de la pression appliquée sur le montage. De plus pour des températures supérieures à la T_g du verre, il y a des risques de déformation de l'échantillon sous l'effet de la pression, ce qui engendrerait une modification des dimensions de l'échantillon au cours des mesures.

Nous nous sommes donc orientés vers un dépôt d'électrode par pulvérisation ou évaporation.

Pour terminer il reste à déterminer le métal le plus adapté aux mesures que nous souhaitons réaliser sur les verres. L'argent ne peut être utilisé dans ces mesures car il est connu dans le monde des vitrocéramiques comme agent de nucléation, principalement dans les verres de silicate ou aluminosilicates riches en alcalins [29]. Il pourrait en effet diffuser dans le verre lors du chauffage, coalescer et éventuellement servir de site de nucléation dans le verre. L'or et le platine peuvent eux

aussi avoir cette propriété mais leur réactivité dans la nucléation est bien moindre et tant qu'ils ne se trouvent pas dans la fonte de verre, leur effet d'agent de nucléation est quasi nul. [160]

3.2.2. Protocole

Les premiers tests sur les électrodes ont été réalisées avec un évaporateur servant à la métallisation des échantillons destinés à l'analyse MEB, pour sa facilité d'accès. L'épaisseur d'électrode déposée est d'au moins 150nm pour avoir une bonne conductivité sur ces échantillons.

L'argent ayant été écarté, les premiers tests ont été réalisés sur de l'or et un alliage d'or-palladium bon conducteur utilisé au CETC pour les dépôts d'échantillons MEB.

Nous avons aussi testé des échantillons de verres avec des dépôts de platine réalisés au laboratoire du C2RMF, toujours pour les caractérisations MEB.

Tous les échantillons de verres, pour lesquels une électrode métallique a été déposée sur les surfaces du cylindre, ont subi différents traitements thermiques dans des fours à moufle ainsi que dans le four de mesure afin d'estimer la tenue en température de ces électrodes et l'impact du métal sur la séparation des différentes contributions visibles dans le verre en spectroscopie d'impédance.

Les températures de traitements thermiques choisis correspondent à la zone de température de nucléation des verres de silicate de lithium (440°C-470°C) pendant plusieurs heures (temps variable de 1h à 14h), ainsi que de cristallisation (550°C-750°C) là aussi pendant plusieurs heures.

Ces échantillons ont ensuite été analysés, macroscopiquement en observant la modification de couleur/brillance des électrodes, puis en MEB/EDX afin d'observer l'évolution de la microscopie des électrodes et notamment la présence ou non d'un réseau métallique percolant permettant la bonne conduction électrique de l'électrode.

3.3. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous avons donc testé trois types d'électrodes, ayant chacune subi des traitements thermiques et réalisé des mesures d'impédance afin d'estimer l'efficacité de ces métaux ou alliages.

3.3.1. Electrodes Au-Pd

Dans un premier temps, des dépôts d'or-palladium ont été réalisés sur des verres d'aluminosilicate de lithium (LAS) fabriqués dans le cadre de la thèse de P. Glatz [82]. L'or-palladium avait été choisi car il présente une bonne conductivité et une cible était disponible rapidement à Corning. Ces dépôts ont été réalisés dans un métalliseur classique, à Corning SAS, servant à réaliser les dépôts conducteurs des échantillons destinés à l'analyse MEB. Différents recuits aux températures de transition vitreuse et de 1ère cristallisation (490°C et 660°C, respectivement), déterminées par analyse DSC et illustrées sur la figure 3.6, ont été réalisés sur les verres LAS. Ces recuits avaient pour objectif d'étudier la tenue en température des dépôts d'or palladium.

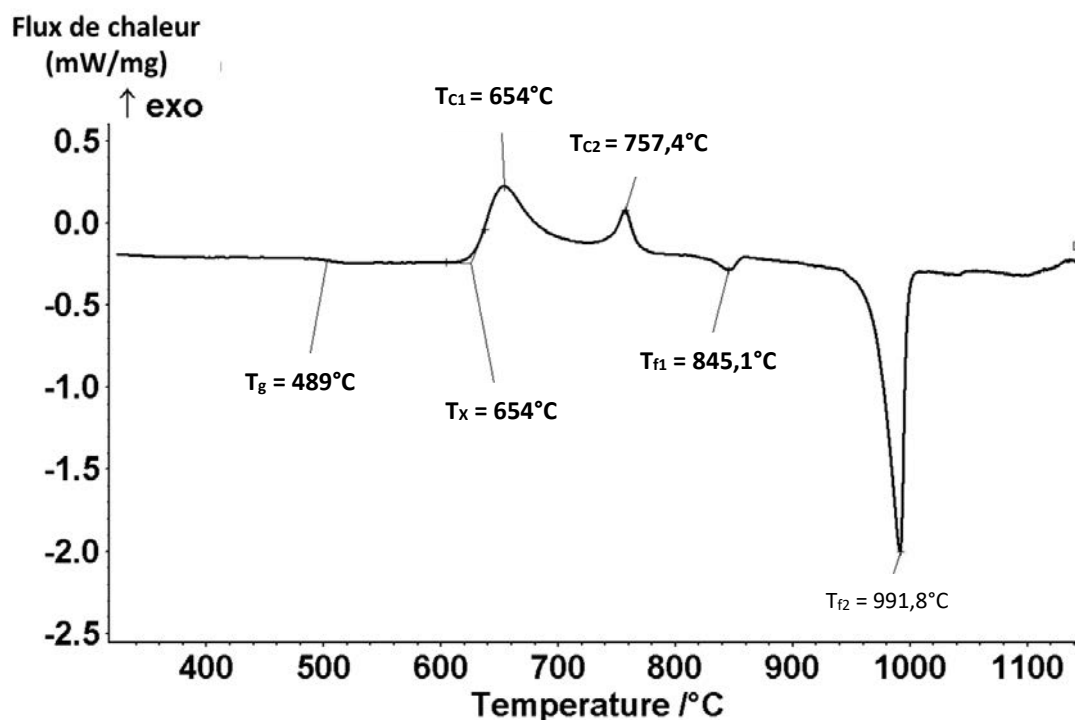
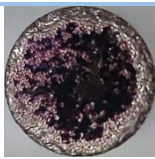
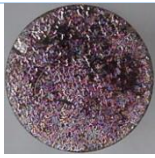


Figure 3.6 : DSC du verre LAS2 réalisée à Corning SAS, entre 300°C et 1150°C avec une rampe de 10°C/min, sous air statique dans un creuset en platine.

Deux de ces recuits ont été réalisés sur des plaques en alumine, dans le but de reproduire les conditions de mesure d'impédance. En effet, le montage utilisé pour les mesures est lui-même en alumine. Le dépôt en contact avec l'alumine présente l'apparition sur la couche d'or-palladium de reflets violets après les différents recuits. Un autre recuit à la température de transition vitreuse (490°C) a été réalisé mais cette fois-ci les électrodes étaient en contact avec une plaque en platine, afin de déterminer si les reflets violets observés étaient dus au contact avec l'alumine suite à une potentielle oxydation du dépôt d'alliage par diffusion de l'oxygène de l'alumine dans la couche. Mais les mêmes reflets ont été observés sur Pt massif, cependant moins intenses comme illustrés dans le tableau récapitulatif 3.2.

Un dépôt de laque d'or (disponible au laboratoire) a été réalisé sur une des faces d'un verre LAS où il n'y avait pas eu de dépôt d'AuPd. L'objectif ici était de voir si la couleur violette observée sur les dépôts était due à l'or ou au palladium dans ces dépôts. Le recuit a été réalisé à la température de première cristallisation (490°C), sur une plaque en platine. Dans ce cas, nous n'observons pas d'apparition de la couleur violette. L'apparition de la couleur violette lors des traitements thermiques semble alors dû à une modification de l'état du palladium présent dans la couche.

Tableau 3.2 : Conditions de recuits et photographies des dépôts après recuits sur alumine ou platine massif

Dépôt	T (°C)	Support	Photo
AuPd	490	Al ₂ O ₃	
	660		
	490	Pt	
Au	490		

La couleur violette ne semble pas modifier la conductivité des couches mais elle semble diminuer fortement son adhésion. En effet, une délamination des couches d'or-palladium est visible après les différents recuits. Nous avons décidé d'utiliser un dépôt d'or pur.

3.3.2. Electrodes Au

Au vu des observations précédentes, nous avons choisi d'utiliser des dépôts d'or pur. Comme précisé précédemment, ces dépôts ne sont pas effectués à partir de laque pour éviter tout recuit thermique ultérieur. Nous avons eu l'opportunité de les fabriquer par pulvérisation cathodique magnétron, et ce au plateau technique de l'IPGG à Paris, selon le protocole présenté au chapitre 2.

Néanmoins, un problème est apparu avec les électrodes au cours de leur utilisation. L'une des pastilles de verre de silicate de lithium binaire (LS33) étudiée par spectroscopie d'impédance en température montre l'apparition de reflets roses beaucoup plus intenses (figure 3.7.a) que ce qui était visible sur la pastille précédente, elle aussi ayant un dépôt d'or à sa surface (figure 3.7.b). Nous avons donc soupçonné un problème de diffusion de l'or dans le matériau (connu pour donner une coloration rose/rouge aux verres, couleur du rubis), et surtout un problème de reproductibilité potentiel lors de nos mesures.

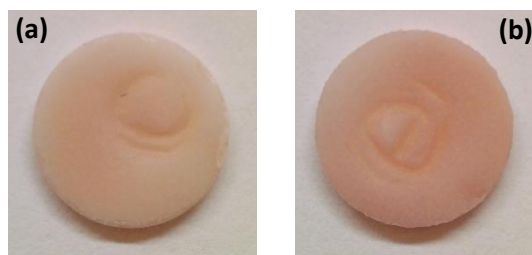


Figure 3.7 : a. Pastille de verre LS33-C3 étudiée en impédance à 440°C pendant 25h présentant de léger reflet rose. b. Pastille de verre LS33-C3 étudiée en impédance à 440°C pendant 25h présentant des reflets roses

Pour donner suite à ces observations nous avons réalisé 3 échantillons de verres faisant les mêmes dimensions que les pastilles précédentes et présentant le même dépôt d'or en surface. Chacun de ces échantillons a été traité thermiquement à un palier de température correspondant à l'un des paliers réalisés lors des mesures d'impédance *in situ*, 450°C (nucléation, transition vitreuse), 550°C (début de cristallisation) et 750°C (fin de cristallisation) pendant 14h. Les rampes de chauffage et de refroidissement sont de 150°C/h.

La couleur des échantillons (figure 3.8) semble montrer que le problème intervient entre 550°C et 750°C. En effet à 550°C le dépôt d'or est toujours conducteur, même si sa brillance a diminué lors du chauffage. En revanche, l'échantillon ayant subi le palier à 750°C ne présente plus d'or métallique en surface et donc n'est plus conducteur.

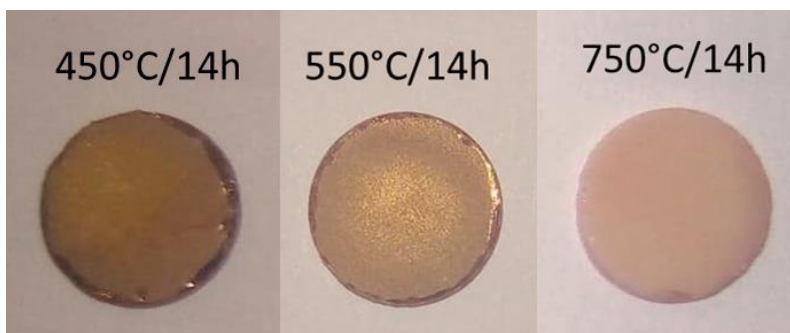


Figure 3.8 : Photo des pastilles de verre LS33-C3 initialement recouvertes d'or ayant subi des traitements thermiques à différentes températures (450°C-550°C-750°C) avec un même temps de palier de 14h (rampes de montée et de descente = 150°C/h)

Afin de vérifier l'état de dégradation des couches d'or au cours du chauffage, ces mêmes échantillons ont été observés au MEB, en figure 3.9. La première image, figure 3.9.a, nous sert de référence, il s'agit ici d'une couche d'or déposée par pulvérisation magnétron sur un verre de silicate de lithium n'ayant subi aucun traitement thermique. Nous pouvons remarquer ensuite que la couche d'or change de morphologie au cours du temps. A partir de 450°C et après 14h de palier (figure 3.9.b), des canaux d'or se forment en surface de l'échantillon, et semblent toujours reliés entre eux et donc permettent toujours de garantir une conductivité dans l'électrode.

A partir de 550°C, l'or forme des particules dont la taille diminue avec l'augmentation de la température, comme on peut le voir sur les images à 550°C (figure 3.9.c) et à 750°C (figure 3.9.d), passant d'environ 1µm à 550°C à environ 0,5µm à 750°C. Cela va à l'encontre de la théorie de la

croissance, puisque normalement la taille des particules croît avec la température. La quantité d'or en surface de l'échantillon semble diminuer au cours du traitement thermique, ce qui confirmerait l'hypothèse émise sur la diffusion de l'or dans le matériau, à moins que l'or ne s'évapore lors du chauffage.

La diffusion de l'or dans le matériau peut avoir différentes conséquences impactant le suivi de la nucléation et de la cristallisation *in situ*. Tout d'abord, même si son effet nucléant est faible, il est facile de supposer que l'or peut jouer le rôle d'agent de nucléation dans le verre et ainsi modifier l'évolution du verre durant cette étape de traitement thermique. En effet, l'or est l'élément juste en dessous de l'argent dans le tableau périodique, qui est connu pour ses propriétés d'agent de nucléation dans les verres. Les données récoltées lors du palier de nucléation peuvent donc varier en fonction de la quantité d'or diffusée dans le verre et donc de l'épaisseur de la couche, les micro-fractures présentes en surface, ainsi que de la rugosité de surface des échantillons, tous ces paramètres pouvant influencer la quantité et la vitesse de diffusion de l'or dans le verre.

Les suivis de la cristallisation du verre et donc de la croissance des cristaux peuvent eux aussi être impactés, avec d'éventuelles modifications des phases apparues, ainsi que l'ordre d'apparition des phases, le nombre de phases et la vitesse de croissance de celles-ci.

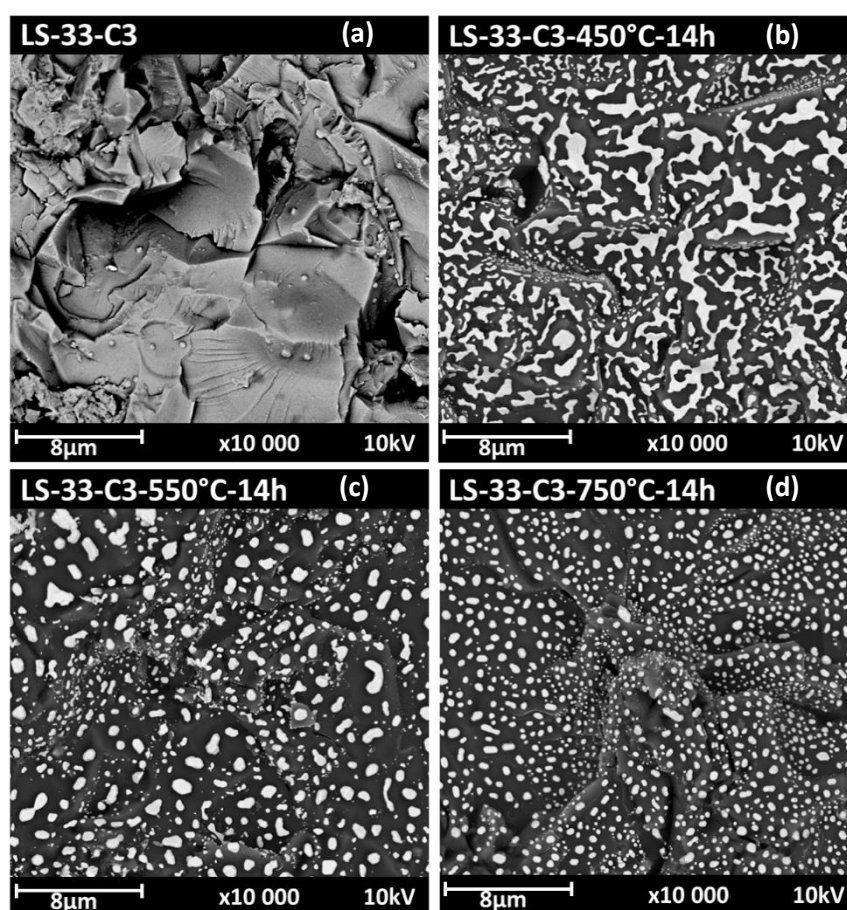


Figure 3.9 : a. Surface de la pastille de verre LS33-C3 après dépôt d'or n'ayant subi aucun traitement thermique / b. Surface de la pastille de verre LS33-C3 après dépôt d'or et traitement thermique à 450°C-14h / c. Surface de la pastille de verre LS33-C3 après dépôt d'or et traitement thermique à 550°C-14h / d. Surface de la pastille de verre LS33-C3 après dépôt d'or et traitement thermique à 750°C-14h

D'autres analyses MEB ont été réalisées à Corning aux Etats-Unis sur des fractures d'échantillons afin d'observer les couches d'or en tranche et réaliser des analyses chimiques par EDX dans le volume de l'échantillon afin de conclure ou non à une diffusion de l'or ou à une évaporation.

Les résultats de ces analyses, présentées en figure 3.10, montrent qu'à partir de 450°C pendant 14h, la couche commence à se désolidariser de la surface du verre. Lorsqu'on augmente la température à 550°C puis à 750°C, la couche d'or forme des îlots de plus en plus petits en surface de l'échantillon, ce qui supprime la conductivité de la couche puisque le réseau d'or n'est plus percolant. Ce phénomène est appelé dé-mouillage, cela se produit quand l'énergie d'interface métal/air est favorisée par rapport à l'énergie d'interface métal/verre.

L'analyse EDX présentée en figure 3.11, réalisée sur un échantillon ayant subi un traitement thermique de 550°C pendant 14h, montre une couche d'or, courbe jaune de l'ordre du μm , mais sans présenter de diffusion dans le verre. La même analyse effectuée sur un échantillon traité thermiquement à 750°C pendant 14h, présentée en figure 3.12, montre que la couche d'or, courbe rose, s'est amincie, elle est passée d'environ $1\mu\text{m}$ pour l'échantillon à 550°C à un peu moins de $0.5\mu\text{m}$ à 750°C. Néanmoins, là encore aucune trace d'or n'est visible dans l'échantillon. L'hypothèse la plus valable ici est donc que l'or commence par se délaminer dès 450°C, ce qui va ajouter la contribution d'une couche d'air à nos mesures, puis un phénomène de dé-mouillage couplé à une évaporation de l'or se met en place à partir de 550°C et dégrade donc la conductivité de l'électrode. Nous pouvons néanmoins avoir une légère diffusion de l'or en extrême surface de l'échantillon conférant ainsi la teinte rose à l'échantillon.

Nous ne pouvons donc pas utiliser l'or pour réaliser les électrodes car sa tenue en température sur les échantillons de verre n'est pas compatible avec les traitements thermiques prévus lors des mesures d'impédance.

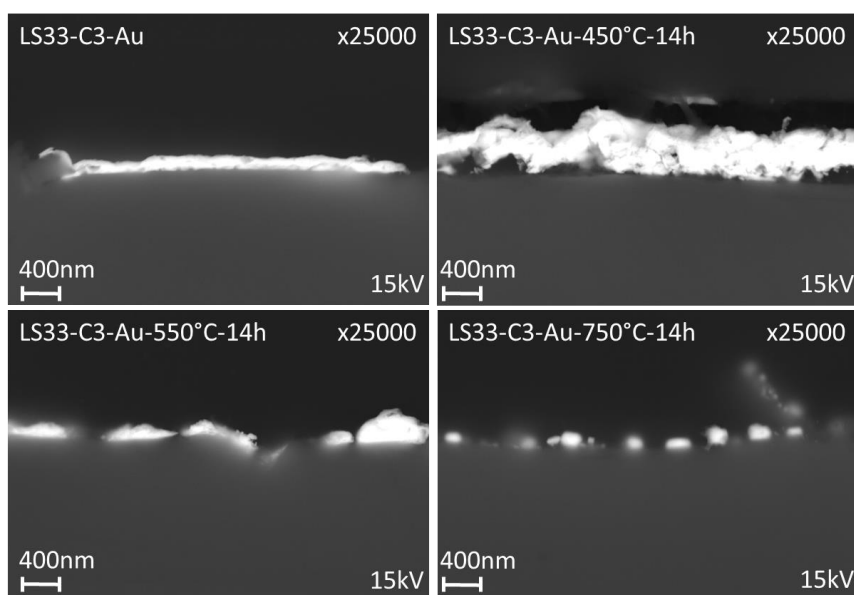


Figure 3.10 : a. Face de fracture (tranche) de la pastille de verre LS33-C3 après dépôt d'or n'ayant subi aucun traitement thermique / b. Face de fracture de la pastille de verre LS33-C3 après dépôt d'or et traitement thermique à 450°C-14h / c. Face de fracture de la pastille de verre LS33-C3 après dépôt d'or et traitement thermique à 550°C-14h / d. Face de la fracture pastille de verre LS33-C3 après dépôt d'or et traitement thermique à 750°C-14h

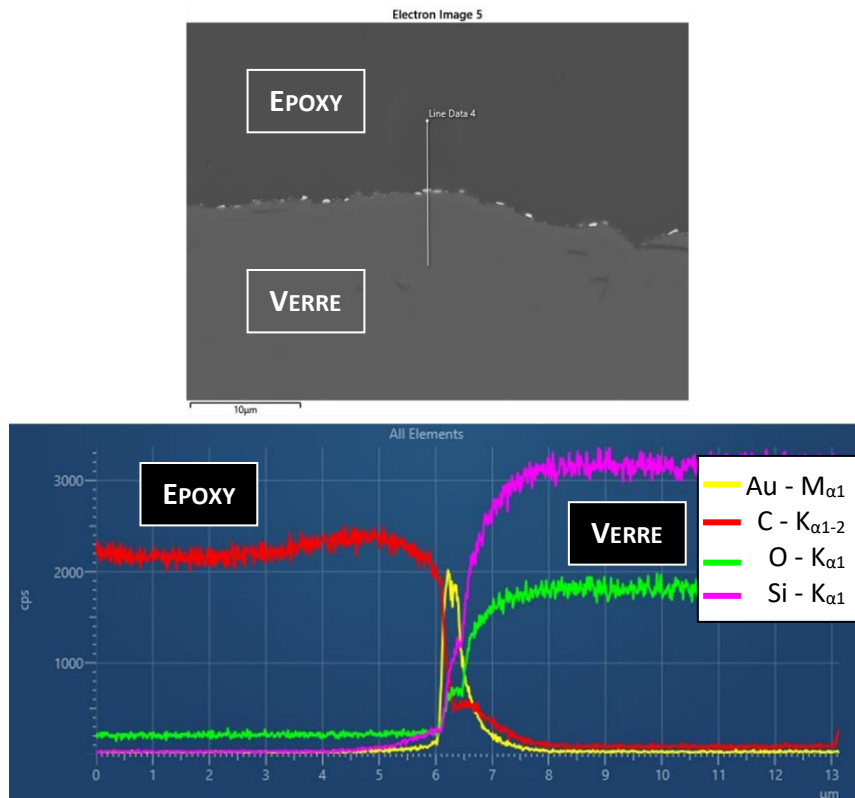


Figure 3.11 : a. Face de fracture de la pastille de verre LS33-C3 après dépôt d'or et traitement thermique à 550°C-14h, MEB / b. analyse EDX de l'échantillon suivant la ligne tracée sur l'image MEB

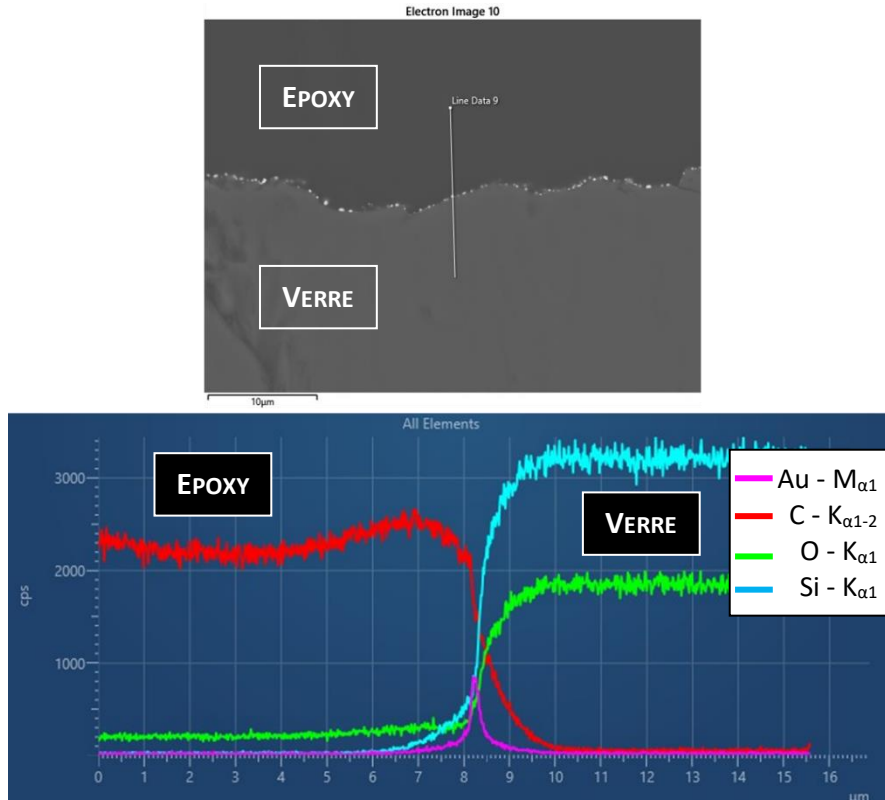


Figure 3.12 : a. Face de fracture de la pastille de verre LS33-C3 après dépôt d'or et traitement thermique à 750°C-14h, MEB / b. analyse EDX de l'échantillon suivant la ligne tracée sur l'image MEB

3.3.3. Electrodes de platine, Pt

Pour donner suite aux conclusions réalisées sur les électrodes d'or, nous avons dû changer de métal pour la réalisation des électrodes de mesures. L'une des dernières possibilités s'offrant à nous est le platine. Nous avons réalisé des dépôts tests de platine sur un métalliseur par évaporation au laboratoire du C2RMF à Paris. Ces dépôts de platine ont ensuite subi les mêmes traitements thermiques que nous avons réalisé sur les dépôts d'or afin de pouvoir comparer les résultats. Après traitement thermique, la surface des couches de platine a été observée par MEB et les résultats de ces observations sont présentés en figure 3.13.

Nous observons alors que les couches de platine se dégradent très peu jusqu'à 550°C-14h. En effet, comme visible sur les trois premières micrographies (figure 3.13.a, b et c) les couches semblent craqueler légèrement par endroit sans que la percolation n'ait été dégradée et donc la conductivité de la couche est maintenue.

L'échantillon ayant subi un traitement thermique à 750°C pendant 14h (figure 3.13.d) montre un phénomène de dé-mouillage important comme nous l'avons observé sur les dépôts d'or. Dans ce cas la percolation du métal est perdue et la couche de platine n'est donc plus conductrice, donc ne joue plus le rôle d'électrode.

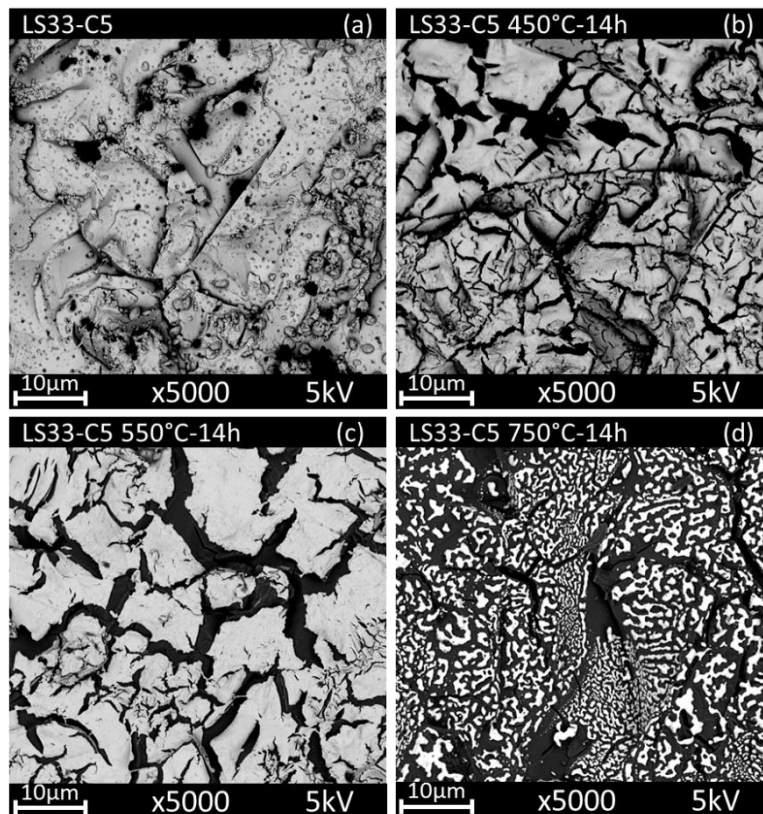


Figure 3.13 : a. Surface de la pastille de verre LS33-C3 après dépôt de platine n'ayant subi aucun traitement thermique / b. Surface de la pastille de verre LS33-C3 après dépôt de platine et traitement thermique à 450°C-14h / c. Surface de la pastille de verre LS33-C3 après dépôt de platine et traitement thermique à 550°C-14h / d. Surface de la pastille de verre LS33-C3 après dépôt de platine et traitement thermique à 750°C-14h

Les dépôts de platine semblent donc être les meilleurs candidats pour réaliser les électrodes et permettent de réaliser des mesures d'impédance *in situ* jusqu'à 550°C, cette température correspondant à la température de cristallisation des verres de silicate de lithium, nous avons observé par la suite que des mesures jusqu'à 600°C étaient possibles avec ces électrodes sur les verres LAS (chapitre 5).

Nous avons ensuite réalisé des mesures d'impédance à basse température (entre 25 et 150°C) afin de comparer la qualité des diagrammes obtenus. Comme reporté sur la figure 3.14, les électrodes de platine permettent une meilleure séparation des phénomènes et notamment une meilleure définition de la contribution du verre dès des températures autour de 70°C. Au laboratoire IRCP-I2E il est connu de façon empirique que le platine permet de mieux observer la séparation des phénomènes car la fréquence de relaxation de la réaction de réduction électrochimique de l'oxygène sur le platine est à plus basse fréquence que celle de l'or. Cela est donc un avantage supplémentaire pour notre étude. En effet sur les diagrammes de Nyquist ci-dessous, nous observons un demi-cercle bien défini à haute fréquence (correspondant à la contribution du verre) sur l'échantillon ayant une électrode de platine alors qu'il nous est impossible de distinguer la fin du demi-cercle à haute fréquence sur l'échantillon ayant une électrode d'or.

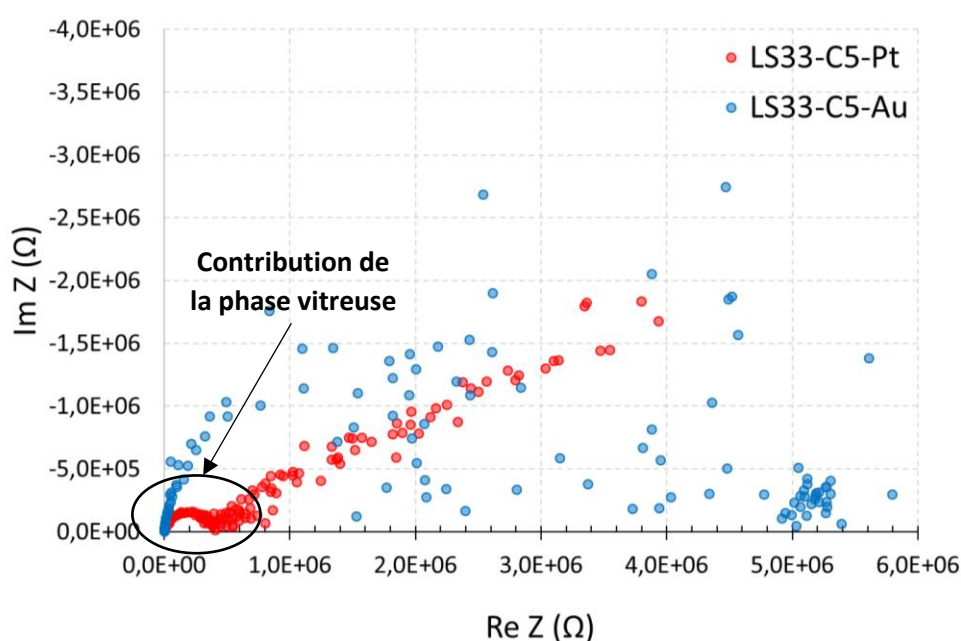


Figure 3.14 : Comparaison de deux mesures d'impédances réalisées avec deux types d'électrode sur un échantillon de verre de silicate de lithium LS33-C5, 10^6 - 10^{-2} Hz, 200mV, 19 points/dec. à 79°C.

3.4. CONCLUSIONS DU CHAPITRE 3

Trois techniques de mise en œuvre d'électrodes métalliques à la surface des verres pour les mesures d'impédance ont été retenues après l'étude de la littérature : pressage mécanique, dépôts de laques/pâtes/peintures ou dépôts par pulvérisation/évaporation.

Notre étude ayant pour objectif de suivre les changements de structures et de compositions chimiques des verres au cours des traitements thermiques de nucléation et de cristallisation, il était impossible d'utiliser une technique nécessitant un recuit à haute température. Nous avons défini la température maximale de dépôt d'après les analyses par DSC de nos verres, qui montrent un premier phénomène endothermique autour de 300°C. Par précaution nous avons donc recherché une technique dont le dépôt est possible à une température maximale de 250°C, cette condition éliminant donc les dépôts par laques/pâtes/peintures qui nécessitent un recuit au-dessus de 450°C.

La conductivité de l'électrode doit aussi être suffisamment bonne (résistance <1 ohm) pour ne pas ajouter de contribution supplémentaire à celles des matériaux vitreux considérés lors des mesures d'impédance. Cette condition a permis d'éliminer la possibilité d'effectuer les mesures par pressage mécanique qui ne permet pas d'assurer et de maîtriser un contact intime entre électrode et verre, au risque de coincer des îlots d'air apportant une contribution additionnelle par spectroscopie d'impédance qui peut varier en fonction des conditions de mesure.

Notre choix s'est donc porté sur des dépôts par pulvérisation cathodique.

Nous avons ensuite dû choisir le métal de l'électrode. Des électrodes d'oxydes conducteurs (ITO) ont aussi été évoquées mais les conditions de dépôt de ces oxydes nécessitent un chauffage du substrat, ce qui peut engendrer des modifications dans le verre. Après étude bibliographique, trois métaux ont été proposés : l'argent, l'or et le platine. L'argent étant un très bon agent de nucléation dans le domaine des verres, son utilisation a vite été éliminée. L'or et le platine le sont aussi mais nécessitent d'être intégrés dans la fonte de verre pour avoir un bon effet nucléant, ce qui ne sera pas le cas ici.

Plusieurs tests de tenue en température ont été réalisés montrant une dégradation de la couche d'or dès 450°C et une perte du réseau percolant et donc de la conductivité dès 550°C, contrairement au platine dont la couche tient jusqu'à 550°C, comme visible dans certaines études où le platine peut être utilisé jusqu'à environ 650°C, [161] même si elle présente de légères craquelures à partir de 450°C. Nous avons donc choisi de travailler avec des électrodes de platine déposées par pulvérisation magnétron au laboratoire GEMAC de l'UVSQ (Université de Versailles Saint Quentin).

Néanmoins les électrodes de platine sont tout de même un facteur limitant dans les mesures de suivi d'impédance au cours d'un traitement thermique dans les verres. En effet à partir de 750°C l'électrode de platine a perdu son réseau percolant et n'est donc plus utilisable. Malheureusement certains verres avec moins d'alcalins dans leurs compositions présentent des températures de nucléation ou de cristallisation au-dessus de cette température. Il pourrait donc être intéressant, si l'on souhaite développer cette technique à des verres plus durs, de rechercher une électrode permettant de monter plus haut en température, par exemple en utilisant des oxydes conducteurs comme l'ITO déposable par pulvérisation, donc à basse température.

Chapitre 4 :

**Etude de la cristallisation des
verres de silicate de lithium**

CHAPITRE 4 : ETUDE DE LA CRISTALLISATION DES VERRES DE SILICATE DE LITHIUM (LS)

4.1. OBJECTIFS DE L'ETUDE DES VERRES LS

L'objectif de cette étude est de pouvoir relier les modifications microstructurales et/ou chimiques au cours de traitement thermique requis pour passer d'un verre à une vitrocéramique, avec ou sans séparation de phase aux modifications observées en spectroscopie d'impédance. Ce passage du verre à la vitrocéramique, engendre une étape de nucléation puis une étape de croissance des cristaux formés. En modifiant progressivement l'ordre dans la structure du matériau, les propriétés électriques devraient également être perturbées. En raison notamment de l'évolution de l'environnement local et de la distribution des porteurs de charges tels que les cations alcalins.

Il est possible d'étudier l'évolution de ces propriétés électriques, d'une façon indirecte via leurs réponses en spectroscopie d'impédance et la modification de celles-ci. Afin d'accroître nos connaissances dans le domaine de l'analyse des verres par spectroscopie d'impédance, nous avons décidé dans un premier temps de travailler avec des verres ayant une composition simple (binaire) et en particulier des verres du système $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$. Notamment le verre LS33 ($33\text{Li}_2\text{O}-67\text{SiO}_2$) connu comme ayant une nucléation homogène et une cristallisation congruente (composition identique du verre et des cristaux) afin de limiter la complexité chimique et faciliter la compréhension de ces phénomènes en spectroscopie d'impédance.

Ainsi, nous avons commencé l'étude avec des verres de silicates de lithium binaires. Nous avons choisi 6 compositions : trois sont situées sous le dôme de séparation de phase (LS27 ; LS28,5 et LS30) et trois autres en dehors du dôme (LS31,5 ; LS33 et LS36). Elles sont reportées sur le diagramme de phase de la figure 4.1. La première composition que nous avons étudiée est la composition stœchiométrique (en %molaire) $33\text{Li}_2\text{O}-67\text{SiO}_2$ (LS33) et présentée dans le paragraphe 1.3. Cette composition promet l'avantage d'une cristallisation congruente ainsi qu'une nucléation décrite comme homogène suivant la littérature. [79-81] Néanmoins des études par MET (Microscopie électronique en transmission) *in situ* montrent que la cristallisation ne serait pas tout à fait congruente. Celle-ci commencerait par l'apparition d'une phase de métasilicate de lithium, au lieu de disilicate de lithium [54]. La combinaison de ces deux propriétés, nucléation homogène et cristallisation congruente, en fait un matériau modèle pour le suivi de la nucléation et de la cristallisation par spectroscopie d'impédance. Son fort taux d'alcalin (33% molaire) est un avantage supplémentaire pour notre étude. Sa conductivité ionique ($10^{-7} - 10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$ à 25°C) est assez élevée pour permettre l'utilisation de la spectroscopie d'impédance. Ainsi, des mesures électriques par spectroscopie d'impédance peuvent être réalisées dès la température ambiante avec des électrodes de platine.

Nous avons ensuite étudié l'impact de l'ajout d'agents de nucléation dans le verre LS33. Nous avons choisi d'étudier le phosphore, avec des teneurs massiques de 1, 2, 3 et 4% en P_2O_5 (compositions reportées au paragraphe 2.1.2.2.) notées respectivement LS33-1P, LS33-2P, LS33-3P et LS33-4P. Ces ajouts de phosphore permettent une ouverture sur la suite de l'étude qui portera sur les verres d'aluminosilicate de lithium et l'impact d'un agent de nucléation dans ces verres.

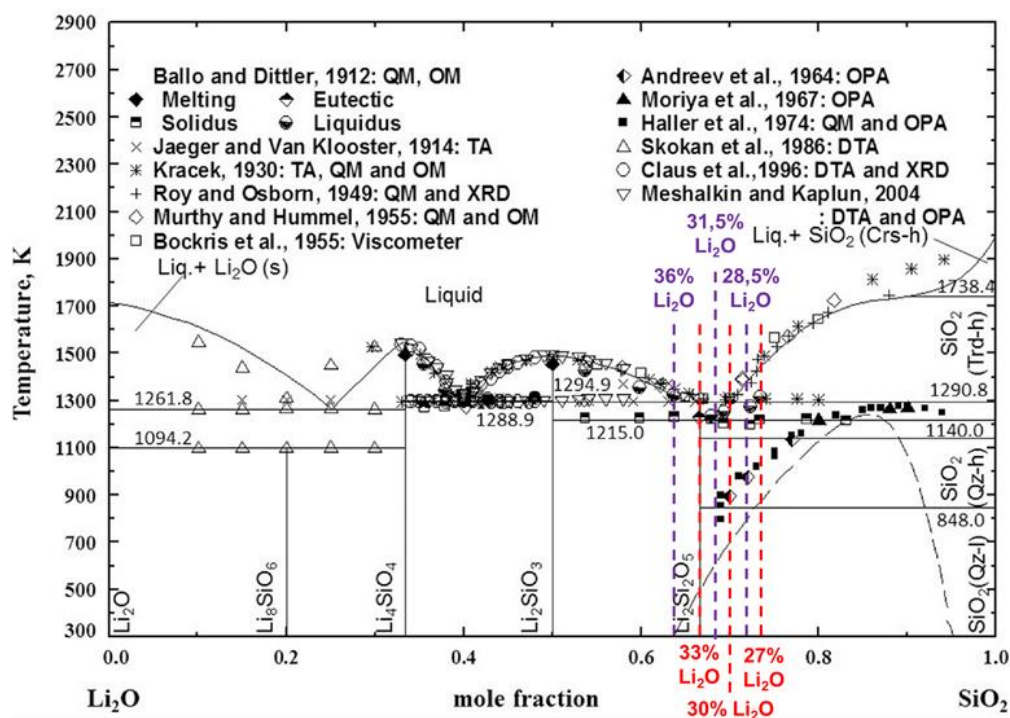


Figure 4.1 : Diagramme de phase $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ [56] en rouge sont présentés les compositions de verre réalisées en grande quantité au sein de l'entreprise et en violet les compositions supplémentaires réalisées en petite quantité pour compléter l'étude en fonction du taux de phosphore.

Nous avons caractérisé ces verres et étudié leur comportement en température et leurs différents phénomènes thermiques. A cet effet, nous avons combiné différentes techniques de caractérisations, à la fois *ex situ* et *in situ* et comparé nos résultats à ceux de la littérature.

Nous avons pu établir différents protocoles de mesure d'impédance sur les verres de silicates de lithium. Ces protocoles ont été mis en place en fonction des paramètres que nous souhaitons observer (mesures *ex situ*, mesures *in situ*). Ces différentes mesures ont permis de déterminer les domaines de fréquence intégrant la réponse majoritaire de la mobilité ionique dans les différentes phases du matériau (verre, cristaux ou chargement des interfaces). L'attribution de ces contributions nous a alors permis d'accéder à des grandeurs telles que l'énergie d'activation de la mobilité des ions porteurs de charges, la mobilité électrique des ions lithium et leur coefficient de diffusion.

Dans ce chapitre nous présenterons donc successivement chaque étape de l'étude réalisée sur les verres binaires de la famille des silicates de lithium. Dans un premier temps nous présenterons les propriétés de notre verre de référence LS33, sa température de maximum de densité de nucléation, son mode et sa cinétique de cristallisation, pour terminer par son étude par spectroscopie d'impédance avant tout traitement thermique. La seconde partie sera destinée à l'étude de l'ensemble des verres de cette famille et à l'impact du taux de lithium sur leurs contributions électriques. Deux parties seront ensuite axées sur l'étude de la nucléation du verre de référence et des verres contenant du phosphore. La dernière partie sera dans la continuité de la nucléation mais dédiée à l'étape suivante, la cristallisation.

4.2. PROPRIETES ET PRESENTATION DU VERRE DE REFERENCE LS33

Les verres de silicate de lithium binaires ont été beaucoup étudiés et sont décrits dans la littérature, en particulier les compositions comprenant entre 32.5%mol et 36%mol de Li_2O . Néanmoins leurs modes de nucléation et de cristallisation sont régulièrement remis en question grâce aux avancées dans le domaine de la recherche fondamentale sur la théorie de la nucléation et les techniques d'analyse comme expliqué dans le chapitre 1.

Ainsi nous avons commencé par l'étude des propriétés thermiques du verre LS33, déterminé la température de transition vitreuse T_g , son cycle de cristallisation et la température de nucléation pour laquelle la densité de nucléi dans le verre est maximale. Chaque étape de cette étude du verre sera présentée dans les trois paragraphes suivants. Le quatrième paragraphe sera consacré à l'étude de la réponse électrique de ce verre par spectroscopie d'impédance.

4.2.1. Propriétés thermiques du verre LS33

Le verre LS33 est connu pour avoir une cristallisation congruente. C'est-à-dire que la phase formée lors de sa cristallisation a la même composition que le verre initial. Dans ce cas, il s'agit de la formation de la phase disilicate de lithium ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$). Néanmoins, l'analyse par DSC du verre LS33-C5, avec une vitesse de chauffe très faible (2,5°C/min contre 10°C/min classiquement dans la littérature) et reportée sur la figure 4.2, montre deux éléments importants :

- Deux pics de cristallisation sont visibles sur l'analyse DSC du verre LS33. Les températures de sommet de pic sont 547°C et 580°C. Ceci signifie que deux phases apparaissent dans ce verre. En se référant à la littérature, le premier pic à 547°C correspondrait à la phase de méta silicate de lithium (Li_2SiO_3). Elle est considérée comme la phase permettant l'amorce de la cristallisation de la phase de disilicate de lithium dans l'étude de P.C. Soares *et al.* [54] Le pic à 580°C lui correspond à la cristallisation du disilicate de lithium ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$).
- La présence de deux T_g dans ce verre, à 310°C et 462°C, est observée, comme il est possible de l'observer dans certains verres dans la littérature (verres 10-20PbO-80-90B₂O₃ %molaire) [162]. Néanmoins dans notre cas il s'agit de la signature de la désintégration du carbonate de lithium formé en surface des échantillons lorsqu'ils sont au contact de l'humidité de l'air. Comme montrée dans la figure 4.3, où il est comparé un verre LS31,5 avant polissage de surface et donc comprenant une couche de carbonate de lithium et un verre LS31,5 après polissage de la surface, où l'on s'affranchit donc du carbonate de lithium. Nous observons alors la disparition du phénomène endothermique à 310°C, montrant ainsi que ce phénomène est dû à la désintégration du carbonate de lithium.

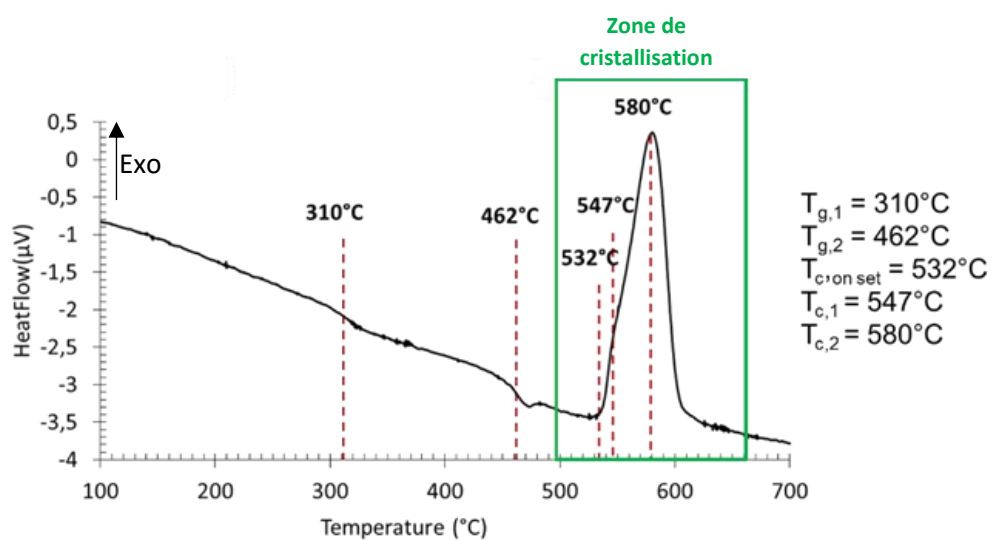


Figure 4.2 : Analyse par DSC du verre LS33-C5, entre 20-700°C, avec une rampe de chauffe de $2,5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, sous air (Alphagaz 1), $15\text{mL}.\text{min}^{-1}$, pression atmosphérique, creuset en platine

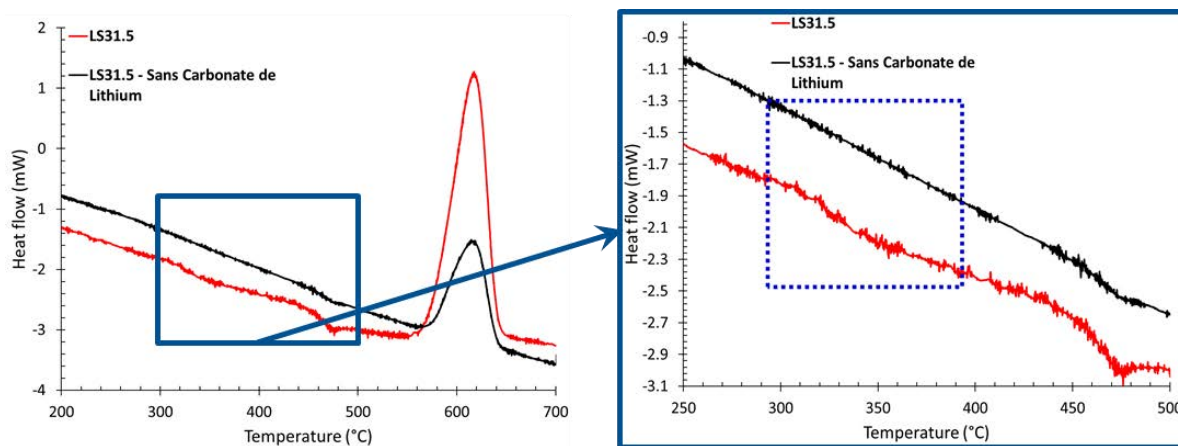


Figure 4.3 : Analyse par DSC du verre LS31,5 avec et sans couche de carbonate, entre 200-700 C, avec une rampe de chauffe de $2,5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, sous air (Alphagaz 1), $15\text{mL}.\text{min}^{-1}$, pression atmosphérique, creuset en platine

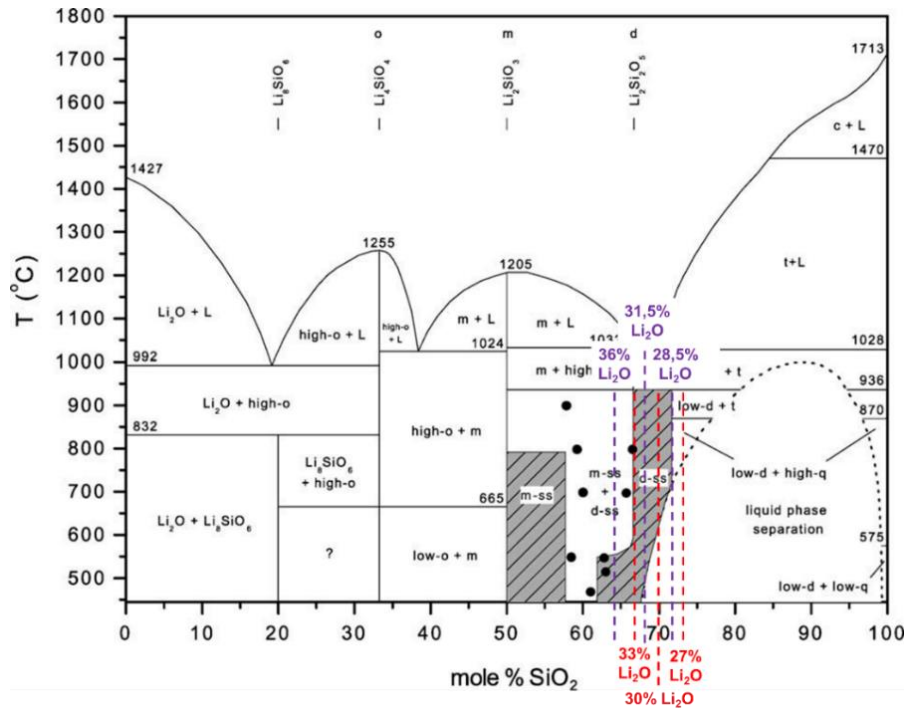


Figure 4.4 : Diagramme de phase $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ [54]

4.2.2. Détermination du maximum de nucléation dans le verre LS33

4.2.2.1. Protocole d'étude

Le cycle thermique a été choisi ainsi que les températures des deux paliers (nucléation et croissance) par rapport aux températures caractéristiques du verre LS33. En effet, grâce à l'analyse DSC du verre LS33, figure 4.2, nous pouvons accéder à une première approximation de ces températures. Comme le montre le diagramme DSC de la figure 4.2, on détermine la température de transition vitreuse à environ 462°C , ce qui est cohérent avec les résultats de la littérature qui donnent 454°C [79]. La température de nucléation d'un verre est souvent très proche de sa température de transition vitreuse T_g . La courbe de densité de nucléation réalisée par P.F. James [79] présentée dans le chapitre 1, rapporte que le nombre de nucléi est maximal pour une température d'environ 450°C - 455°C . En choisissant donc 450°C comme température de palier de nucléation, nous devons observer une modification de l'impédance du verre relative à l'apparition de germes au cours du temps. De plus en se référant aux courbes de J. Deubener (figure 1.19) [50] montrant l'évolution du nombre de cristaux en fonction du temps pour la nucléation, nous remarquons qu'en se plaçant autour de 450°C , la nucléation au terme des 25 heures de palier devrait être suffisante pour atteindre une densité de nucléation importante.

Nous avons choisi de déterminer plus précisément la température correspondant au maximum de densité de nucléation dans notre verre LS33, en réalisant des traitements thermiques à 6 températures proches de la température de transition vitreuse du verre mesurée à environ 462°C (410°C , 420°C , 430°C , 440°C , 450°C , 460°C) pendant le même temps de palier, 25h. Après cette nucléation, chaque échantillon a subi une révélation (un traitement thermique (température/temps) qui induit la croissance de chaque germe) de 1h à 550°C pour faire croître les nucléi et les rendre observables par

microscopie. L'objectif est ensuite de compter les cristaux dans un certain volume de verre et d'estimer la densité de cristaux pour chaque température de nucléation.

4.2.2.2. Résultats par DRX et Spectroscopie Raman

Afin de scanner la gamme de températures de nucléation, les températures retenues sont 410°C, 420°C, 430°C, 440°C, 450°C et 460°C. Tous les échantillons ont été nucléés pendant 25h et révélés à 550°C pendant 1h. Ils ont ensuite été analysés par spectroscopie Raman et DRX après trempe à température ambiante afin de comparer le taux de cristallisation dans les échantillons en fonction de la température de nucléation. Les résultats de ces deux analyses sont présentés respectivement en figure 4.5 a et b.

Ces analyses montrent une augmentation de la cristallinité des échantillons jusqu'à une température de nucléation de 440°C. Puis nous observons une décroissance de celle-ci pour les températures de 450°C et 460°C. Ceci se traduit dans les analyses par spectroscopie Raman par un affinement des pics et une augmentation des intensités comme illustré sur la figure 4.5.a. Par DRX, nous observons une diminution de la contribution de la phase amorphe (correspondant au diffractogramme du verre n'ayant subi aucun traitement thermique) et l'apparition notamment d'un triplet de pics de diffraction autour de 23° en 2 θ . Ce triplet de pics atteint son intensité maximale pour une température de nucléation de 440°C.

Chacune de ces analyses présente l'apparition de deux phases :

- L'analyse Raman *ex situ* met en évidence du méta et du disilicate de lithium.
- L'analyse DRX *ex situ* met en évidence une phase de SiO₂ (sous forme de quartz) et là encore du disilicate de lithium. La taille des cristallites de métasilicate de lithium est trop petite pour être détectée par DRX. Tous comme la phase de silice n'est pas observable par spectroscopie Raman car ses vibrations sont contenues dans celles du verre de plus il est possible qu'aucune particule de silice n'ait été comprise dans la fenêtre de détection Raman (2 μm^2).

D'après la DSC, nous attendions l'apparition de deux phases, méta et disilicate de lithium, correspondant aux deux pics visibles à 547°C et 580°C (figure 4.2). La phase de silice provient de la séparation de phase dans le verre au début du traitement thermique, ce qui est aussi cohérent avec les diagrammes de phases présentés en figure 4.1 et 4.4. Il est alors facile de faire précipiter deux phases de silicate de lithium différentes après séparation de phase. Une fois la séparation de phase effectuée dans le verre, celui-ci sera enrichi en lithium ; sa composition s'écarte donc de la composition idéale (33%Li₂O-67%SiO₂ en %molaire) permettant une cristallisation congruente. Cela engendre donc la cristallisation de deux phases, méta et disilicate de lithium.

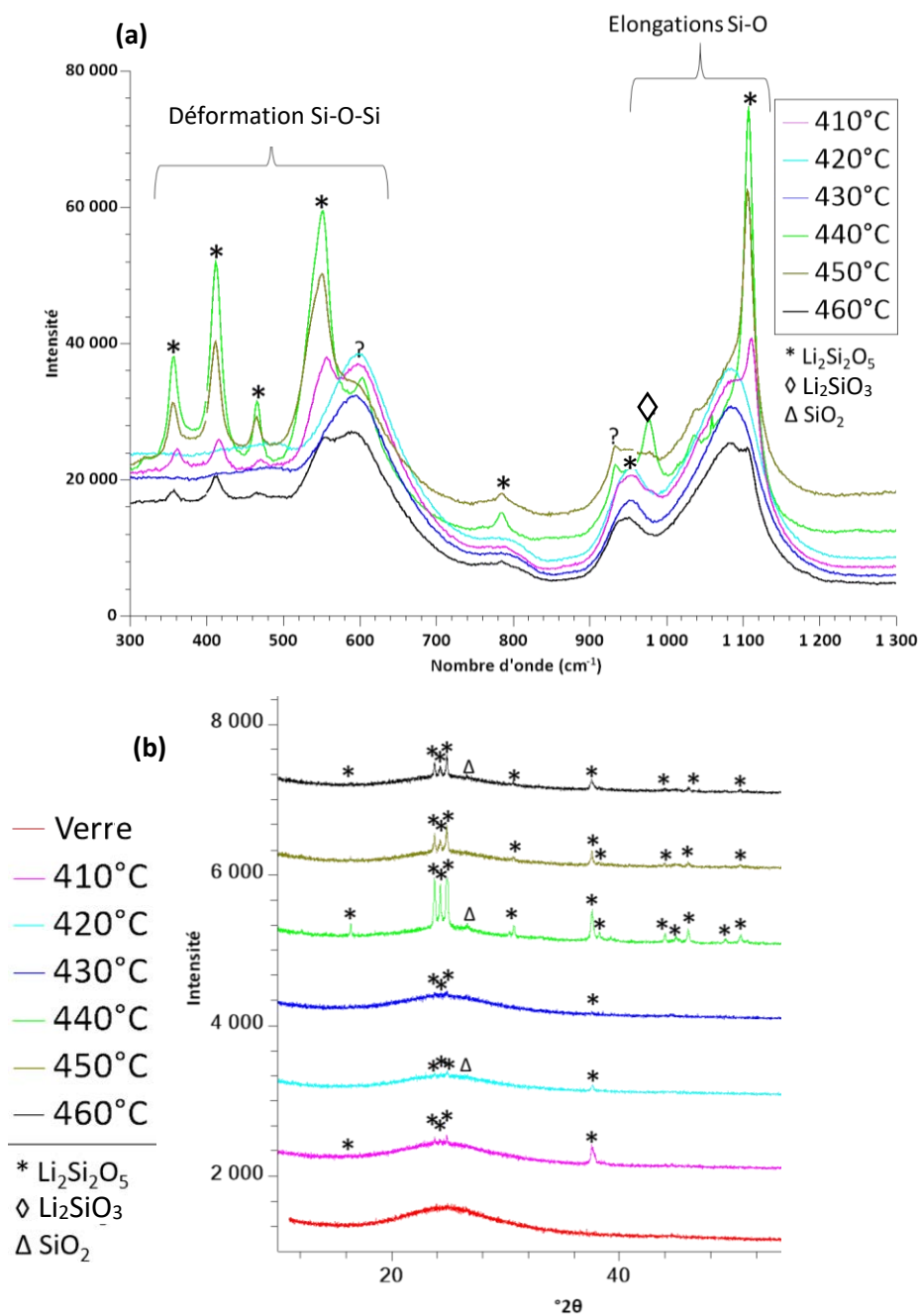


Figure 4.5 : Verre LS33-C5, étude du traitement thermique de nucléation à 410°C, 420°C, 430°C, 440°C, 450°C et 460°C et révéleé une heure à 550°C, a. Raman, objectif x50, laser 532nm, pics annexés d'après [47] b. DRX, 10-90 °2θ, $K\alpha_1$, $\text{Cu}=1.540598\text{\AA}$

4.2.3.3. Conclusions

Cette étude nous a permis, par la comparaison des diagrammes DRX et des spectres Raman après révélation des cristaux par traitement thermique de croissance, de déterminer la température où la densité de nucléi dans le verre LS33 est maximale. En comparant ce maximum avec les courbes de densité de nucléation de la littérature et grâce aux résultats des analyses DRX et Raman, nous avons estimé la courbe correspondant à notre verre LS33, dont l'écart à la littérature est reporté dans la figure 4.6. La courbe rouge correspond à l'écart entre nos résultats et la courbe de densité de nucléation reportée par P.F. James [44]. Nous avons donc pu définir la température de densité maximale de nucléation de 440°C, alors qu'elle est de 454°C environ dans la littérature. L'ensemble de la courbe température/densité de nucléi est décalé de 15°C vers les températures plus basses. Comme illustré dans la figure 4.6, ce décalage semble dû à une petite différence en teneur en Li_2O (paragraphe 2.1.2.2.).

Dans la suite de l'étude sur la cristallisation du verre, nous avons donc choisi de réaliser les traitements de nucléation à une seule température, 440°C, d'une durée fixée à 25h, puisque ce temps semble suffisant pour avoir une grande quantité de nucléi dans le verre.

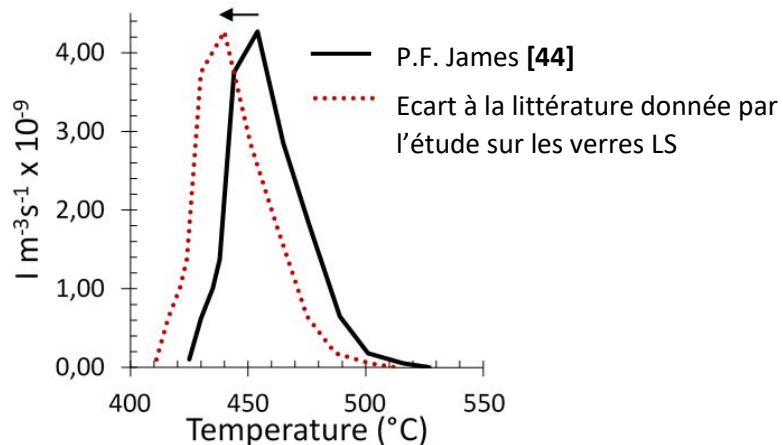


Figure 4.6 : Courbe température/vitesse de nucléation présentant la différence entre la littérature [44] et les valeurs obtenues dans nos expériences

4.2.3. Etude de la cristallisation du verre LS33

4.2.3.1. Méthodes et protocoles mis en place

L'objectif de cette partie est d'approfondir les connaissances sur les mécanismes de cristallisation du verre LS33, tous les échantillons sont nucléés à 440°C pendant 25h avant traitement thermique de croissance :

- En suivant la cinétique de croissance des différentes phases pour une température de cristallisation donnée.
- En suivant l'évolution de la structure et de la microstructure des cristaux par DRX, imagerie MEB et microscopie optique numérique.

Pour cela nous avons mené deux études en parallèle. Dans une première étude *ex situ*, nous avons choisi quatre températures de croissance incluses dans la zone de cristallisation déterminée par DSC (Figure 4.2) : 530°C, 550°C, 580°C et 590°C. Ces températures ont été choisies car elles correspondent respectivement au début et au milieu de la pente croissante, ainsi qu'au sommet et au milieu de la pente descendante du pic de cristallisation. Les temps de croissance ont été choisis par dichotomie : nous avons commencé par une heure de traitement pour chaque température. Après analyse par DRX des échantillons, nous avons augmenté ou diminué le temps de croissance suivant la quantité de phase amorphe encore présente dans les échantillons. Les différents traitements thermiques sont récapitulés dans le tableau 4.1.

Tableau 4.1 : Récapitulatif des temps de croissance réalisés sur des échantillons de verre LS33-C5

Température	Temps de croissance									
530°C	1h	2h	3h	4h	5h	9h	12h			
550°C	10min	30min	40min	1h	3h	5h	7h			
580°C	30min	45min	50min	55min	1h	1h30	2h	3h	5h	
590°C	15min	20min	25min	30min	35min	45min	1h	1h30	2h	4h

La seconde étude est une étude *in situ*, permettant de suivre la cristallisation au cours du chauffage, par DRX et spectroscopie Raman *in situ*. Cela nous a permis de suivre l'apparition des différentes phases cristallines dans le verre.

4.2.3.2. Résultats de l'étude *ex situ*

Les diffractogrammes réalisés pour les températures de croissance 530, 550, 580 et 590°C sont reportés respectivement dans les figures 4.7 à 4.10 et pour des temps de croissance variant de 10 minutes à 12 heures. Rappelons que la gamme des temps de croissance est ajustée à la température d'étude.

Ces diffractogrammes X mettent en évidence deux phases cristallines, $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ et SiO_2 (quartz) à partir de 1h de palier à 530°C, 10min à 550°C, 30min à 580°C et 35min à 590°C. Nous pouvons noter que la phase disilicate est prédominante, et constitue la majorité des cristaux formés. De plus, nous savons que la phase cristalline résiduelle SiO_2 provient d'une faible séparation de phase dans le verre avant la cristallisation. Notre analyse va donc se focaliser sur la phase majoritaire $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$.

Le logiciel de traitement des diffractogrammes permet de calculer la taille des cristallites selon la largeur des pics. Pour ces calculs nous avons utilisé les quatre pics les plus intenses de la phase cristalline $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, soit les pics correspondant à 23,8 ; 24,3 ; 24,8 et 37,5 degrés, en 2θ (valeurs extraites des fiches JCPDS, Annexe 4.1). Les résultats ont été moyennés (moyenne des 4 résultats) afin de tracer l'évolution de la taille des cristallites en fonction du temps de croissance (figure 4.11). L'équation utilisée pour le calcul de la taille des cristallites est la formule de Scherrer (équation 4.1).

$$L_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\frac{2\theta}{2})} \quad (4.1)$$

- L_{hkl} : taille moyenne des cristallites dans la direction perpendiculaire au plan (hkl)
- K : facteur de forme, constante = 0,9
- $\lambda = \lambda_{Cu}$: longueur d'onde monochromatique 1,540598Å
- β : largeur à mi-hauteur en radians de la raie en position 2θ – après soustraction de la valeur instrumentale
- 2θ : angle de Bragg au sommet de la raie en °2 θ

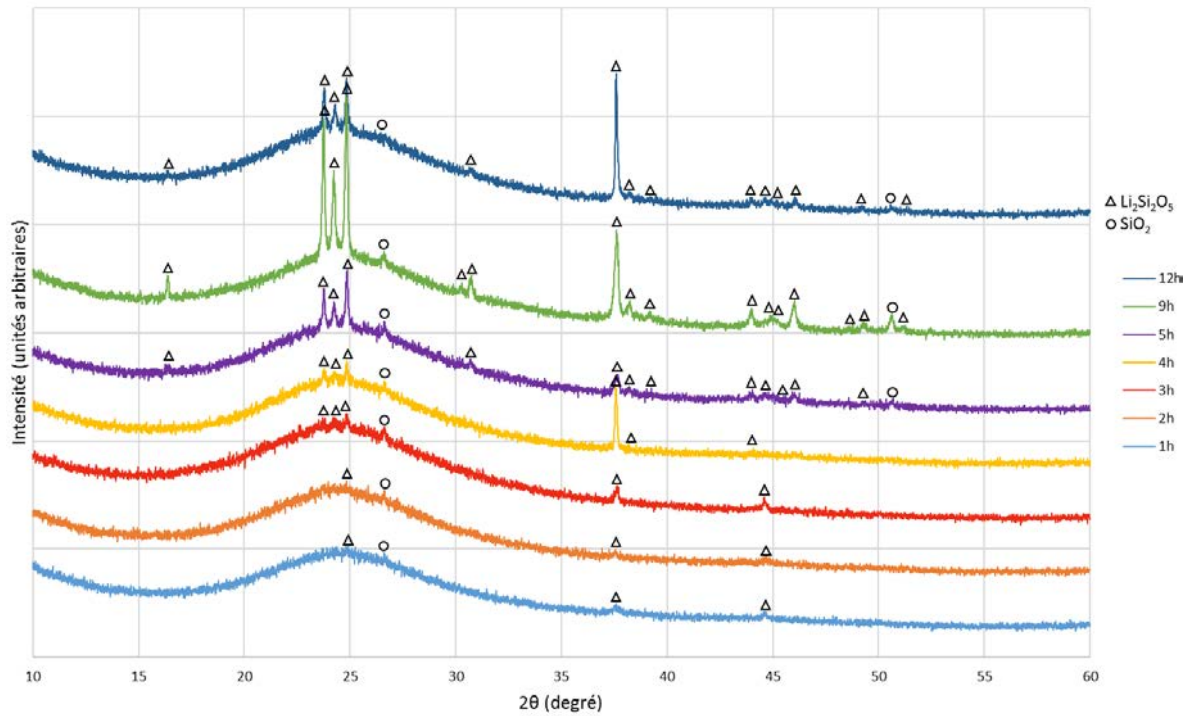


Figure 4.7 : Diffractogrammes X de verres LS33-C5 après différents temps de cristallisation à 530°C

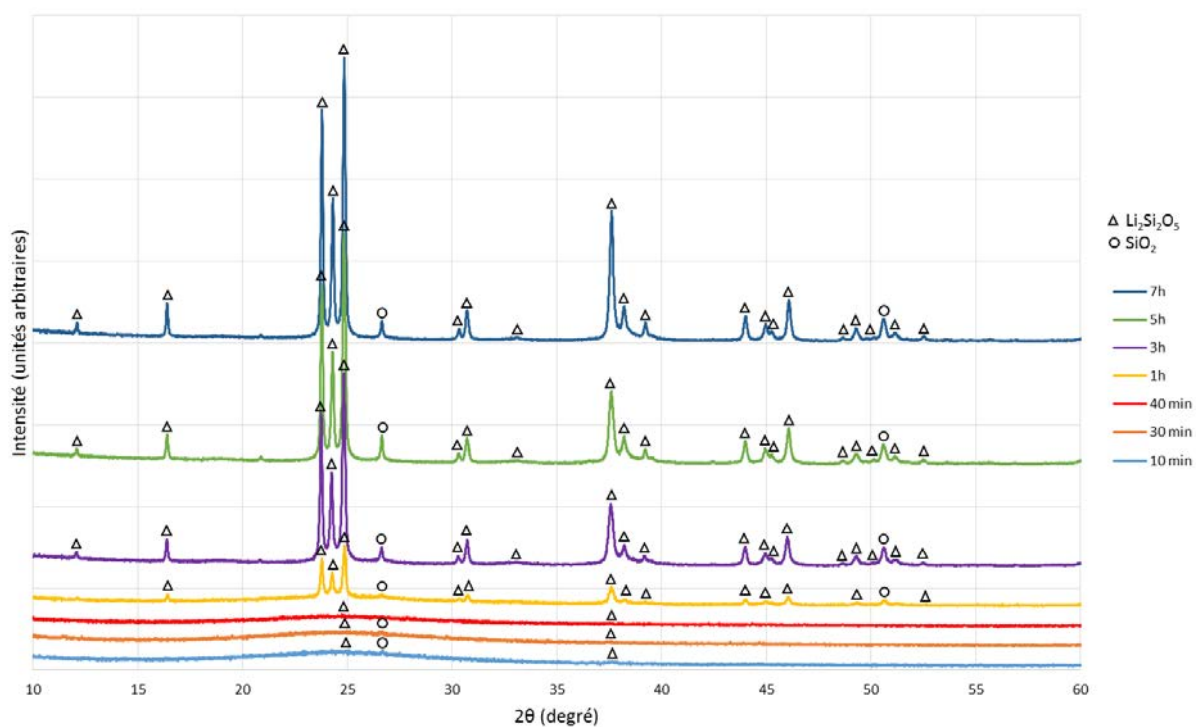


Figure 4.8 : Diffractogrammes X de verres LS33-C5 après différents temps de cristallisation à 550°C

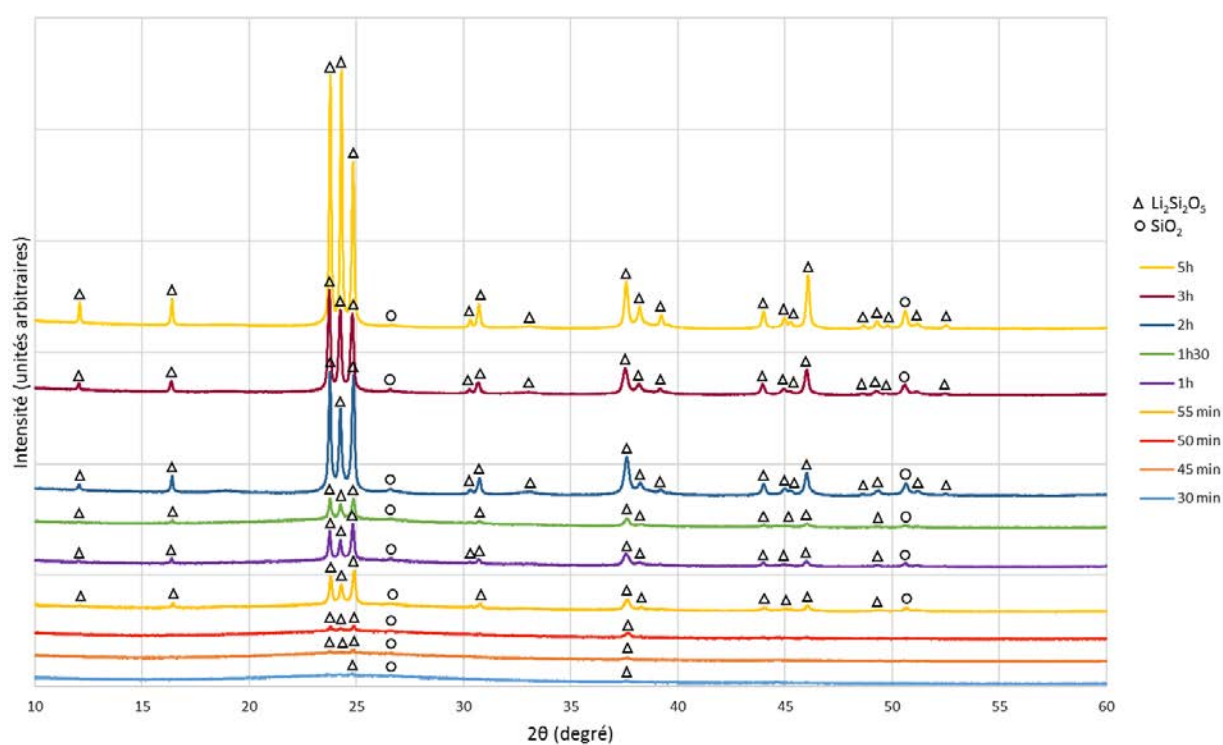


Figure 4.9 : Diffractogrammes X de verres LS33-C5 après différents temps de cristallisation à 580°C

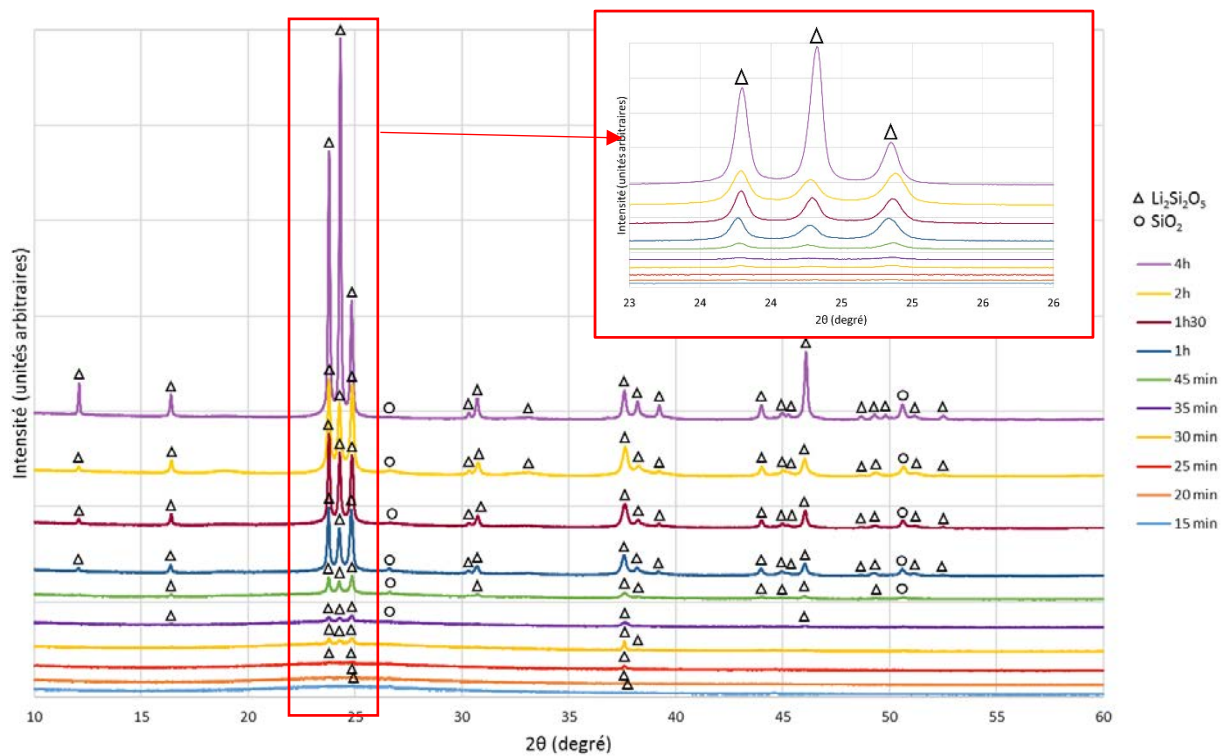


Figure 4.10 : Diffractogrammes X de verres LS33-C5 après différents temps de cristallisation à 590°C

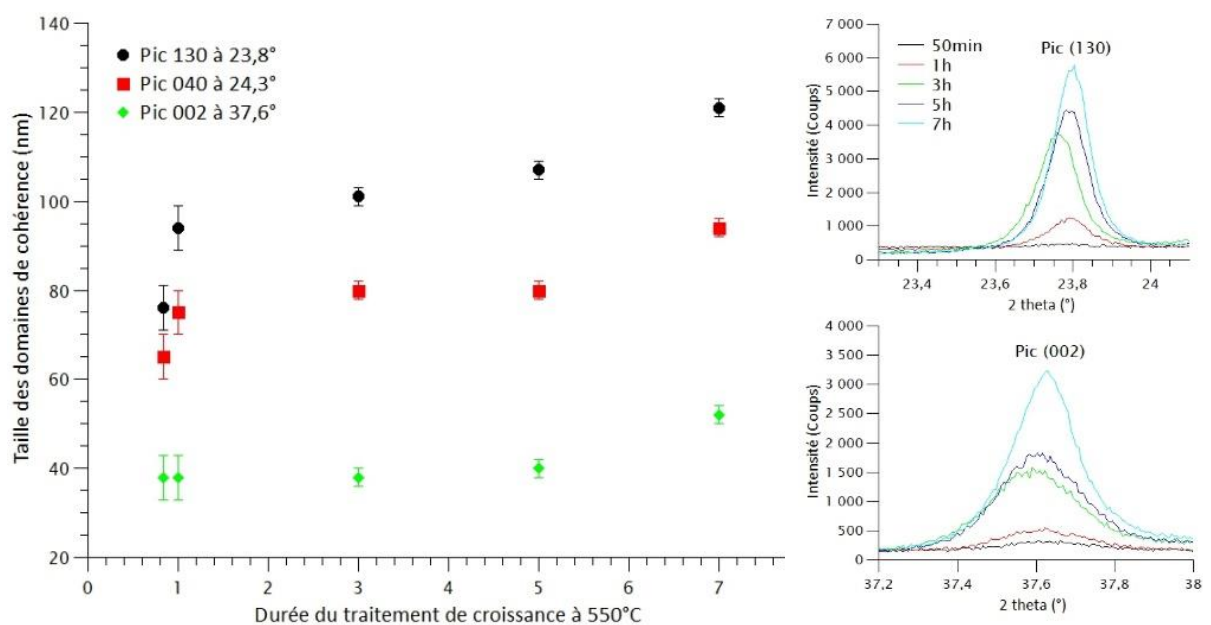


Figure 4.11 : Evolution de la taille des domaines de cohérence constituant les cristaux de disilicate de lithium en fonction du temps à 550°C et observation de la diminution de la largeur à mi-hauteur des pics (130) et (002)

Les résultats montrent que la taille des cristallites augmente au cours du temps. Les mesures de la taille des cristallites sont assez dispersées, car elles ont été réalisées sur un seul échantillon et la forte anisotropie des cristaux engendre une difficulté d'analyse sur la cinétique de croissance de ces phases. Nous observons tout de même une croissance des cristallites au cours du temps et une diminution de la largeur à mi-hauteur des pics. Dans les premiers stades de la croissance, dès la première heure notamment, une croissance est observée dans les directions perpendiculaires à l'axe *c*, visible par l'affinement des pics (130) et (040) contenant l'axe *c*, alors que le pic (002), dans la direction de l'axe *c* ne s'affine pas. Cela suggère la formation de cristaux lamellaires perpendiculaires à l'axe *c*.

Des analyses par microscopie optique numérique ont été réalisées après polissage et attaque chimique, 30 secondes dans HF à 0,5%M. Pour certains échantillons, nous avons pu ainsi révéler la présence des cristaux dans la phase vitreuse, comme illustré dans la figure 4.12. Par exemple, pour les échantillons à 580 et 590°C ayant subi un temps de croissance de 2 heures, des cristaux de silicate de lithium étaient visibles (figure 4.12). Les cristaux font une centaine de micromètres de diamètre et ont une forme hexagonale. Le centre de l'hexagone a une microstructure ressemblant à une étoile ramifiée de type flocon de neige, appelée dendrite **[160]** visible en figure 4.12.c. A partir de ces images, nous avons pu comparer les densités de cristaux en fonction des différentes températures de traitement. Nous avons assimilé les dendrites à des sphères et estimé le volume des cristaux dans le verre de cette façon. Les pourcentages de cristaux estimés pour le verre LS33 sont résumés dans le tableau 4.2. Le pourcentage de cristaux est probablement surévalué car les cristaux ont été considérés comme des sphères pour ces calculs, de plus, du verre résiduel est présent entre les cristaux composant les dendrites. Nous remarquons alors qu'au bout de 60min de croissance la quantité de cristaux est presque de 50%, et au bout de 180min la quantité de phase vitreuse dans le système est presque négligeable. A 50min, la quantité de cristaux n'est estimée qu'à 1,6% ce qui renforce notre hypothèse d'une cristallisation « explosive », comme visible sur le graphique représentant le pourcentage volumique de cristaux en fonction du temps en figure 4.13.

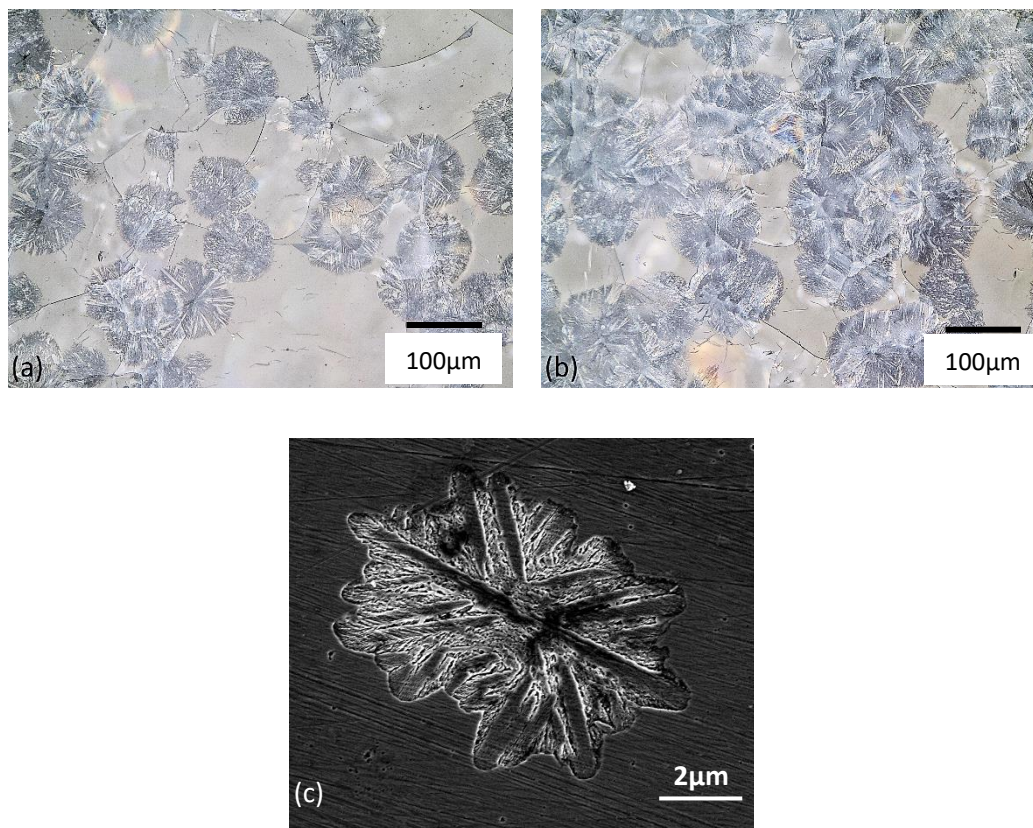


Figure 4.12 : Images obtenues au microscope optique numérique pour des verres LS-33, (a) 580°C-2h et (b) 590°C-2h ; (c) image MEB d'un cristal de disilicate de lithium formant des dendrites dans le verre LS-33, après traitement thermique de 440°C-25h et 550°C-1h et attaque acide HF 0,5%M pendant 30 secondes.

Tableau 4.2 : Volume de cristaux présents dans les échantillons LS33 à la température de croissance de 550°C.

Temps (min)	Verre (%volumique)		Cristaux (%volumique)	
10	100	± 10	0	± 10
30	100	± 10	0	± 10
40	99	± 10	1	± 10
50	98	± 10	2	± 10
60	54	± 10	46	± 10
180	6	± 10	94	± 10
300	0	± 10	100	± 10
420	0	± 10	100	± 10

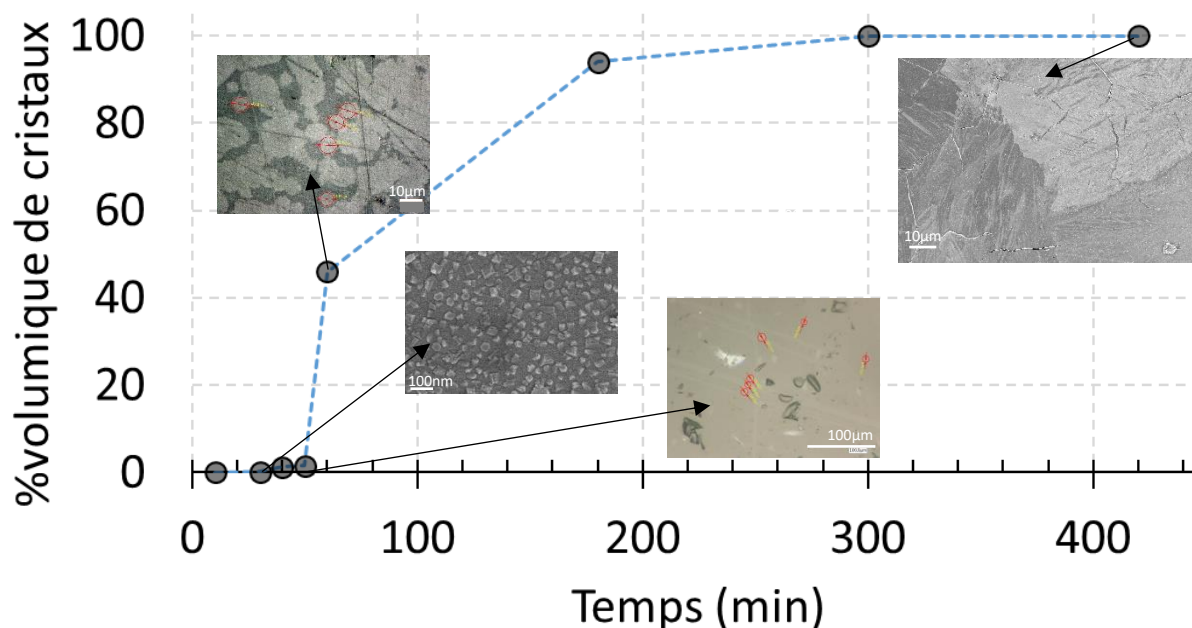


Figure 4.13 : Pourcentage volumique de cristaux en fonction du temps de croissance à 550°C estimé d'après les images en microscopie optique et MEB après attaque acide HF 0,5%M pendant 30 secondes.

4.2.3.3. Résultats de l'étude *in situ*

Une étude de l'évolution de la cristallisation du verre LS33-C5 a été réalisée par DRX *in situ* à Corning Inc. Les diffractogrammes sont reportés sur la figure 4.14 de 440°C à 800°C. Nous avons complété ces données avec une analyse par spectroscopie Raman *in situ* (figure 4.14) de 440°C et 600°C. Cette dernière technique permet de déceler des phases présentes en plus petite quantité et identifier les changements de cristallinité dans le matériau.

Pour les deux analyses *in situ*, nous remarquons que contrairement à ce qui est reporté dans la littérature [54], les phases de méta- et disilicate de lithium sont détectées simultanément dans le verre lors de la cristallisation, dès 580°C d'après la diffraction X *in situ*. Le disilicate de lithium reste cependant la phase prépondérante, ce qui rend la phase de métasilicate difficile à observer par DRX. Par contre, sa formation est bien mise en évidence par spectroscopie Raman à partir de 562°C, comme identifiée sur la figure 4.15.

L'analyse Raman montre aussi que le verre cristallise très facilement et très rapidement. En effet on observe 3 zones dans cette analyse (figure 4.15) :

- La zone 1 correspond à la signature du verre et présente très peu de modifications jusqu'à 546°C.
- La zone 3 correspond à un verre contenant des cristaux. Les pics présents s'affinent à partir de 562°C et correspondent à des pics caractéristiques des phases méta et disilicate. Elle présente aussi très peu d'évolution, ce qui nous amène à conclure que le système est totalement cristallisé.

- La zone 2 comprise entre 546°C et 562°C comprend la totalité de la transition entre un verre et une vitrocéramique quasi totalement cristallisée. La plage de température de cette zone n°2 est très étroite. Ce paramètre vient donc renforcer lui aussi l'hypothèse d'une cristallisation « explosive » (figure 4.13).

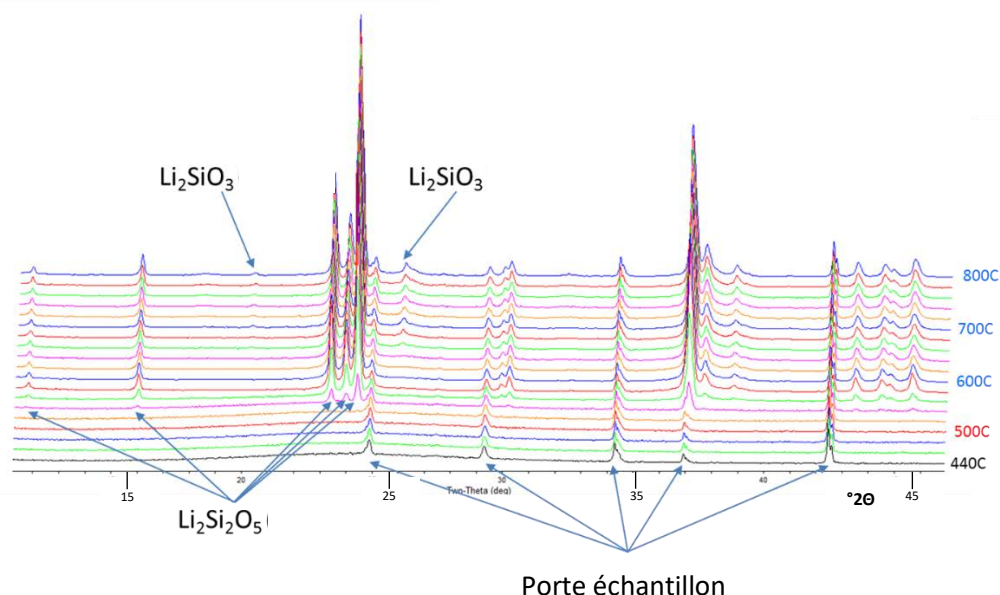


Figure 4.14 : DRX in situ en fonction de la température du chauffage du verre LS33-C5 massif, durée d'enregistrement d'un diagramme = 15 minutes, chauffé à 10°C/min jusqu'à 440°C, les données sont collectées tous les 20°C de 440°C à 800°C avec une vitesse de chauffage de 5°C/min (paragraphe 2.2.4.1.).

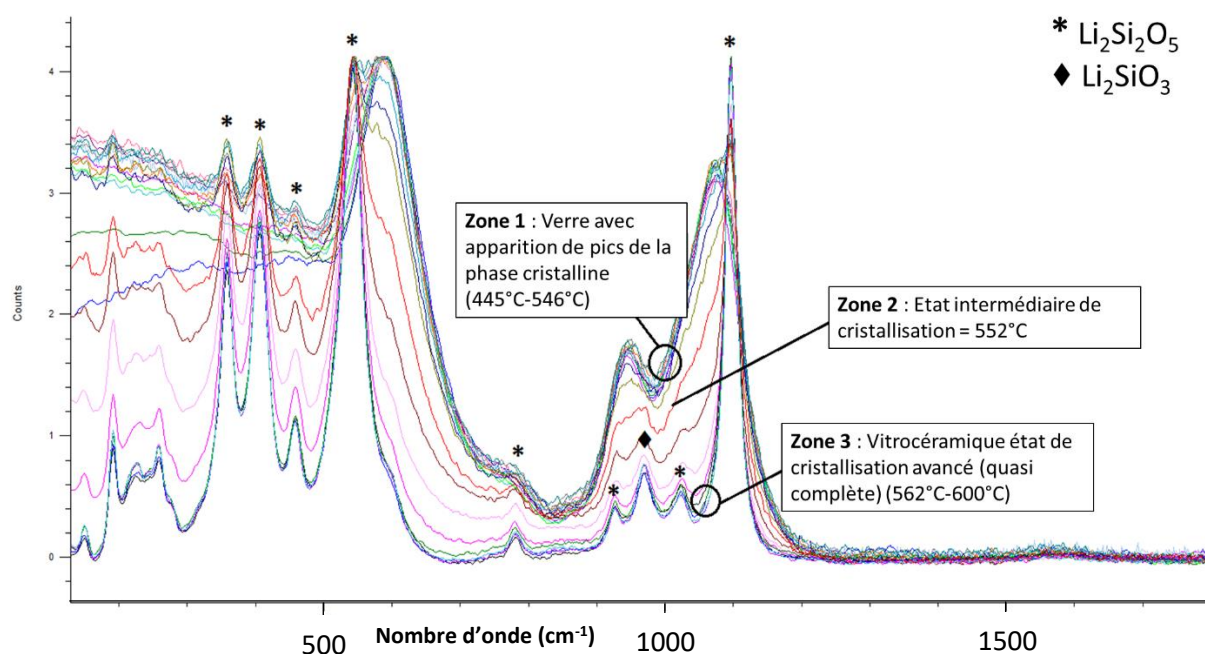


Figure 4.15 : Spectre Raman in situ en fonction de la température du verre LS33-C5 massif, 440°C jusqu'à 600°C à 8°C/h (après nucléation à 440°C-25h), objectif x20 (longue distance), laser 532nm, durée d'enregistrement d'un spectre = 3x30 seconde avec 1min30 entre chaque spectre (paragraphe 2.2.5.2).

4.2.3.4. Conclusions

La température correspondant à une densité maximale de nucléation du verre LS33 que nous avons fabriqué a été déterminée par une étude *ex situ* ; elle est de 440°C. Nous avons aussi remarqué la présence d'une légère séparation de phase dans ce verre, induisant la présence d'une phase SiO₂ cristallisée sous forme de quartz après traitement thermique, ainsi qu'une phase de métasilicate de lithium due à la différence de composition du verre par rapport à la composition stœchiométrique Li₂Si₂O₅ qu'induit la séparation de phase. La phase cristalline majoritaire reste le disilicate de lithium, mais les deux phases (méta et disilicate de lithium) semblent apparaître de façon simultanée dans le verre, ce qui diffère de l'étude de P.C. Soares *et al.* [54] en microscopie électronique en transmission *in situ* pour des verres massifs. Cependant, dans leur étude, l'irradiation sous le faisceau d'électrons est tellement forte qu'il est possible que la cristallisation soit influencée par l'énergie du faisceau. De plus, l'utilisation d'une lame mince (100nm maximum) peut aussi expliquer l'écart de résultats, puisque la cristallisation se produirait préférentiellement à la surface.

4.2.4. Etude du verre LS33 par spectroscopie d'impédance

4.2.4.1. Décomposition du diagramme d'impédance du verre LS33 avant traitement thermique

Nous avons étudié le verre de référence LS33 en spectroscopie d'impédance, à basse température, entre 25°C et 150°C, sous air sec. Nous avons choisi cette gamme de température car d'après la DSC présentée précédemment, aucune modification de structure n'a lieu dans le verre à ces températures. L'énergie apportée est trop faible pour induire une relaxation du réseau vitreux ou activer la migration de ses ions.

Les figures 4.16 et 4.17 présentent respectivement un exemple de diagramme d'impédance obtenu sur ce verre à 78°C, représenté sous forme de Nyquist, puis de Bode. Sur ces figures est également représentée la décomposition de ces diagrammes grâce au circuit équivalent déterminé. Chacune des 3 contributions majoritaires a été modélisée par un élément R/CPE en parallèle. Les demi-cercles étant légèrement déformés, nous avons remplacé la capacité par un CPE, étant l'équivalent d'une capacité dont un coefficient n prend en compte cette déformation. La capacité et le CPE (noté Q) sont reliés par l'équation suivante :

$$C = (Q * (R^{1-n}))^{\frac{1}{n}} \quad (4.2)$$

Où R est la résistance mesurée de l'élément R/CPE parallèle.

En nous rapportant à la littérature et principalement aux travaux de R. Küchler, O. Kanert *et al.* [125] sur le verre de silicate de lithium binaire LS33 et en comparant les fréquences de résonance de nos contributions avec celles trouvées dans leur étude, nous avons pu localiser la contribution du verre. Elle est située entre 10⁶Hz et 10³Hz, sa capacité correspondante est de 1.10⁻¹¹ F.cm⁻² et sa permittivité diélectrique est 20. Cela nous a permis de déterminer que la conductivité associée à cette contribution est une conductivité ionique. Cela est un argument supplémentaire pour attribuer cette contribution à la phase de verre.

La contribution située à une fréquence de 10⁻¹-10⁻² Hz avec une capacité de 1.10⁻⁵ F.cm⁻² est typique d'une capacité d'interface, correspondant sans doute à celle entre le verre et l'électrode.

Néanmoins, nous avons une contribution supplémentaire (noté artéfact sur la figure 4.16), dont la fréquence de résonance est d'environ 1Hz. En effet nous n'attendions que deux contributions, le verre et l'interface verre/électrode. Nous avons donc étudié plus spécifiquement cette contribution.

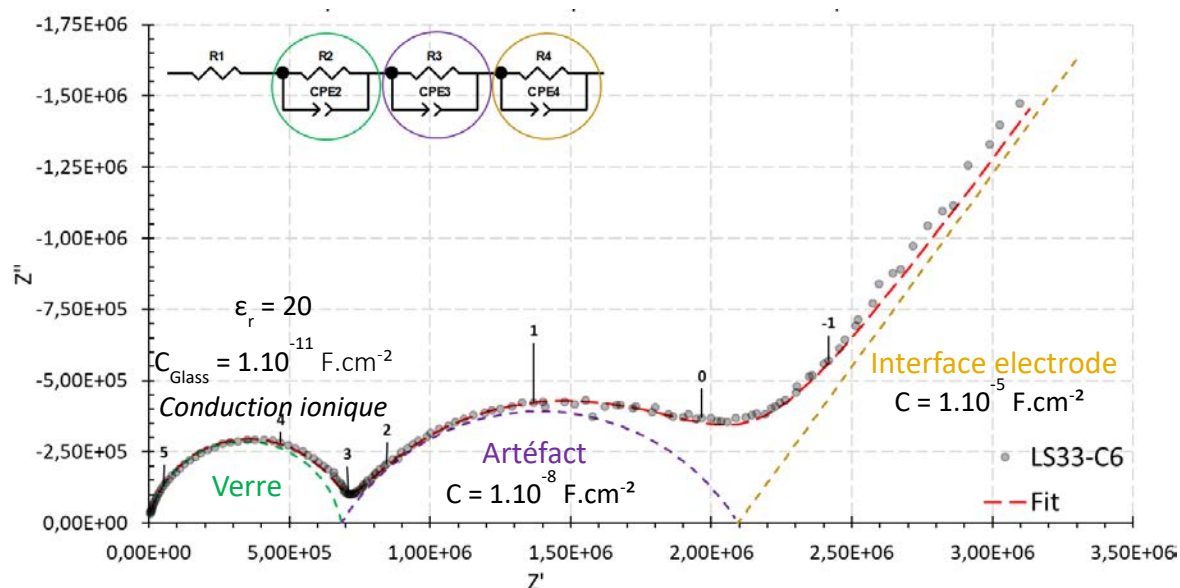


Figure 4.16 : Exemple de diagramme de Nyquist pour le verre LS33-C6 avant traitement thermique de nucléation et décomposition équivalente, mesuré à 78°C, $\Delta E = 200$ mV, 19 points par décades, 10^6 Hz- 10^{-2} Hz

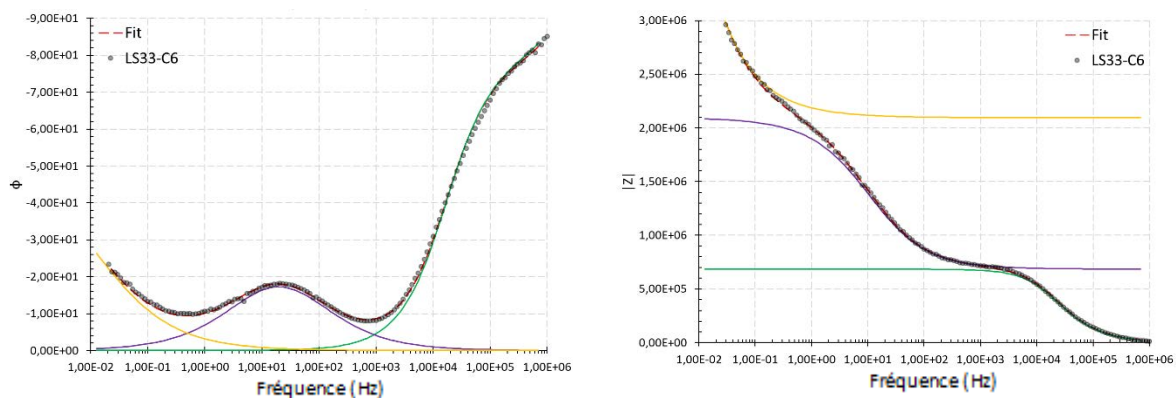


Figure 4.17 : Exemple de diagramme de Bode pour le verre LS33-C6 avant traitement thermique de nucléation et décomposition équivalente, mesuré à 78°C, $\Delta E = 200$ mV, 19 points par décades, 10^6 Hz- 10^{-2} Hz

Les limites de l'appareil nous contraignent à étudier le verre à des fréquences inférieures à 10^6 Hz. Quelques mesures ont été réalisées à plus haute fréquence (jusqu'à 10^7 Hz) à Corning Inc. (Etats-Unis) utilisant des échantillons repolis et des double-dépôts : une couche de Cr suivi d'une couche d'or comme électrode.

Afin de mieux connaître le verre, nous avons réalisé une mesure à plus haute température sur le verre, à 440°C. L'échantillon a été placé dans le four directement à cette température, afin d'éviter les

modifications de structure au cours du chauffage, avec un temps de stabilisation de 15min et une mesure de 15min.

Ensuite en nous basant notamment sur les travaux de Funke *et al.* [163], nous avons normalisé les diagrammes à 25°C et à 440°C, ainsi que deux autres diagrammes réalisés aux Etats Unis à 150°C et 250°C, sur le même verre, en fonction de la température et du σ_{DC} du verre (conductivité calculée d'après la valeur du module de l'impédance, sur le plateau correspondant à la fin de la contribution du verre). Le diagramme de phase correspondant, appelé diagramme normalisé de phase est présenté en figure 4.18 ci-dessous. Nous voyons apparaître deux nouvelles contributions à basse fréquence, 0,5 et -1,5 en fréquences normalisées, dont les valeurs de capacité et de fréquence de résonance sont typiques de contributions d'interfaces. Les autres contributions visibles précédemment à basse température (verre et artéfact) restent inchangées.

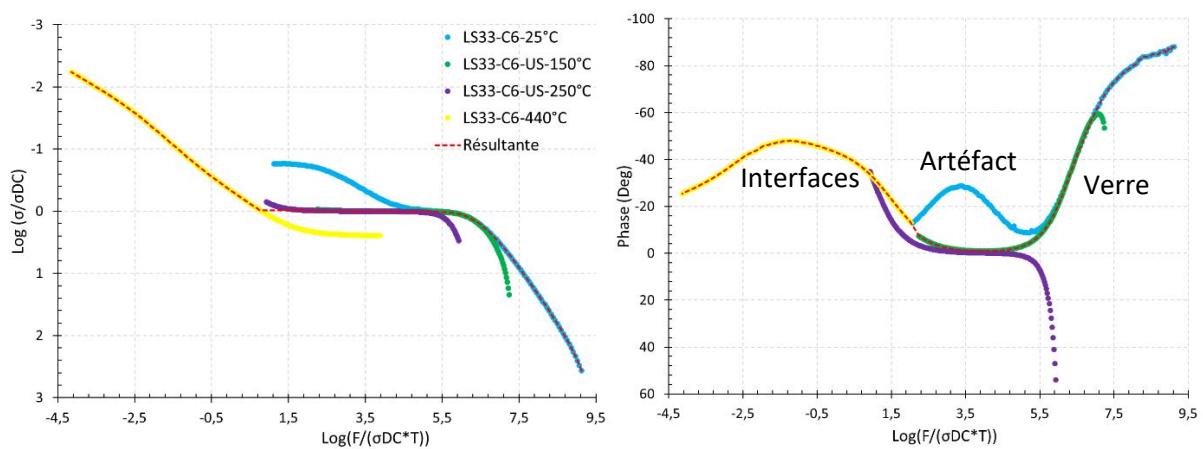


Figure 4.18 : Exemple de diagramme de Bode pour le verre LS33-C6 avant traitement thermique de nucléation, réalisé grâce à la combinaison de 4 diagrammes mesurés à 4 températures différentes et normalisés d'après T et σ_{DC} du verre.

4.2.4.2. Etude de la contribution nommée « artéfact »

Des études d'impédance réalisées à Corning aux Etats-Unis, ont montré la disparition de la contribution inconnue après polissage de la surface de l'échantillon (avant dépôt d'électrodes), comme illustré sur la figure 4.19.

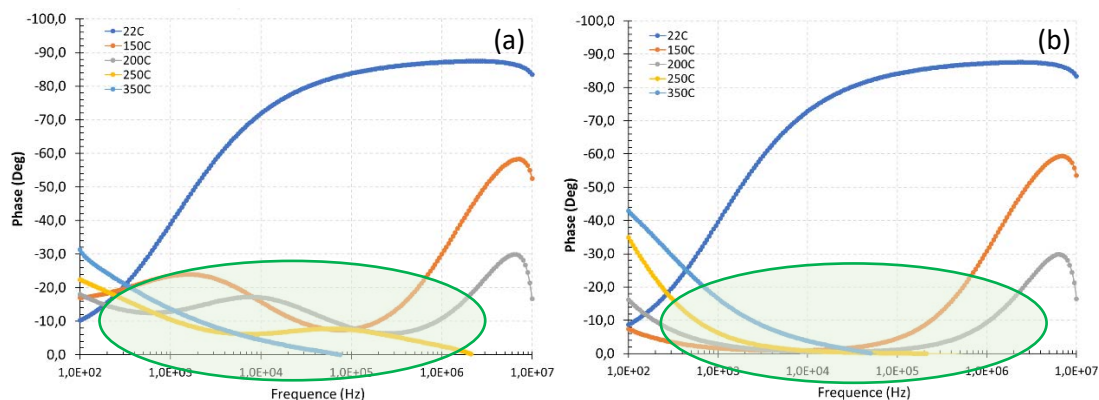


Figure 4.19 : Diagramme de Bode pour le verre LS33-C6 avant traitement thermique de nucléation mesuré à différentes températures, $\Delta E = 100\text{mV}$, 40 points par décades, 10^2Hz - 10^7Hz , a. échantillon non poli, b. échantillon poli

Nous avons comparé notre étude avec celle de W.B. Reid et A.R. West [46], qui montre que cette contribution non-attribuée serait due à la formation d'une couche de carbonate de lithium en surface du verre. Nos diagrammes sont très similaires, mais nous avons tout de même désiré valider cette hypothèse en analysant la surface d'échantillons avant mesures d'impédances par GDOES (*Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy*). Cette technique, présenté en annexe 2.4, permet de doser de façon qualitative les éléments en surface d'un échantillon grâce à l'abrasion laser.

Afin de ne pas confondre le carbone produit par une potentielle couche de carbonate de lithium et le carbone adsorbé en surface de l'échantillon (carbone présent dans l'atmosphère et autres pollutions organiques), nous avons réalisé aussi ces mesures sur des échantillons après le dépôt d'une électrode de platine. Les résultats pour le verre de référence, LS33, sont présentés en figure 4.20. Cette analyse met bien en évidence la présence de carbonate de lithium sous le dépôt de la couche de platine, ce qui signifie que cette couche était présente lors du dépôt ou s'est reformée entre le dépôt et la mesure. En effet la surface des échantillons subit un nettoyage de la surface par plasma avant le dépôt de l'électrode.

L'étude de W.B. Reid et A.R. West nous montre que la formation de la couche de carbonate est due à l'absorption d'eau présente dans l'atmosphère par la surface du verre très hydrophile puis une carbonatation de la couche hydratée avec le CO_2 de l'atmosphère. Cette couche disparaît avec le chauffage à partir de 150°C . Nous avons donc, par extension, souhaité savoir si les échantillons ayant subi un traitement *ex situ* de nucléation présentait aussi cette couche (après traitement thermique à 440°C -25h). La figure 4.21, nous montre en effet la présence de la même couche sur l'échantillon ayant été nucléé de façon *ex situ*.

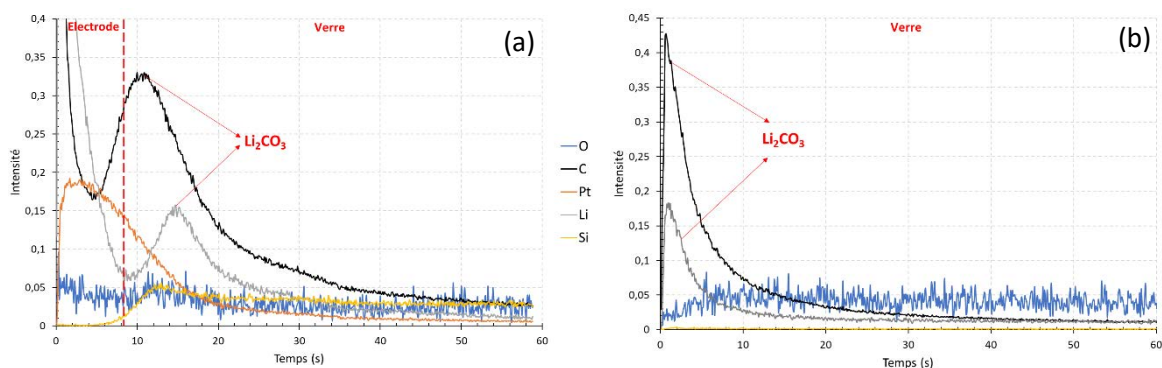


Figure 4.20 : Etude des éléments en surface du verre LS33-OP, par GDOES, 750Pa, 15W, mode pulses asynchronisés, puissance par pulse 3,75W, a. avec dépôt de platine, b. sans dépôt de platine

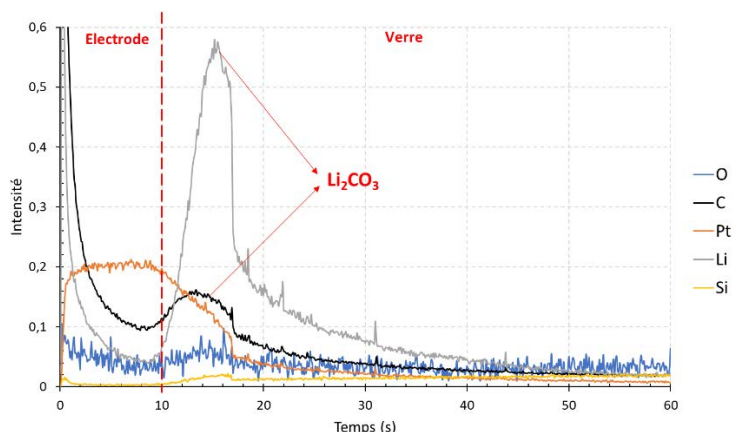


Figure 4.21 : Etude des éléments présents en surface du verre LS33-OP après traitement thermique de nucléation à 440°C-45h, puis dépôt d'électrodes quelques jours plus tard, par GDOES, 750Pa, 15W, mode pulses asynchronisés, puissance par pulse 3,75W.

Il reste la question de la présence de cette couche lors de mesures de nucléation *in situ*. Nous avons donc réalisé une nucléation sur un échantillon de verre dans un four à moufle à 440°C. Cette fois-ci, le verre n'avait pas de couche de platine. Le verre a été trempé à la fin du traitement thermique dans l'éthanol afin de figer sa structure et analyser directement en GDOES, afin de limiter l'apport d'eau pouvant favoriser la formation d'une couche de carbonate en surface.

Nous l'avons comparé à un verre sans couche de platine et non traité thermiquement. Grâce à cette comparaison présentée en figure 4.22, nous avons pu voir que la couche de carbonate de lithium n'est plus présente lors des mesures de nucléation *in situ*. En effet l'absence totale de pic de carbone en surface de l'échantillon montre bien l'absence de carbonate de lithium. Cela est cohérent avec la littérature qui indique que cette couche disparaît totalement à partir de 150°C.

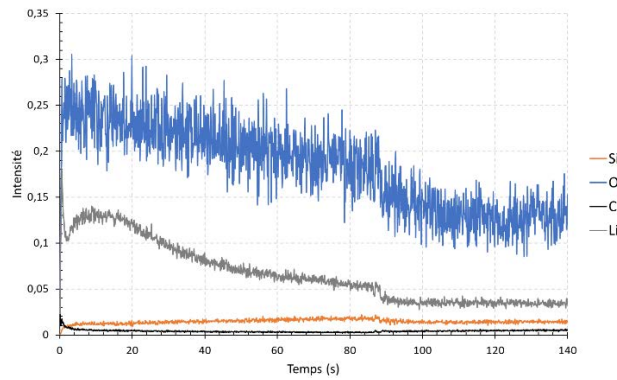


Figure 4.22 : Etude des éléments présents en surface du verre LS33-0P sans couche de platine, après nucléation à 440°C-25h en four à moufle et trempé, par GDOES, 750Pa, 15W, mode pulses asynchronisés, puissance par pulse 3,75W.

Cette couche de carbone ne sera donc pas un obstacle aux mesures d'impédances in situ, où elle aurait pu engendrer la formation d'une contribution d'interface supplémentaire, compliquant l'attribution des contributions des diagrammes mesurés.

4.2.4.3. Evolution de la réponse du verre LS33 en spectroscopie d'impédance à basse température ($T \leq 150^{\circ}\text{C}$)

Le verre est analysé en spectroscopie d'impédance avant tout traitement thermique. Ces mesures sont réalisées à basse température (entre 25 et 150°C), afin de déterminer l'énergie d'activation des porteurs de charges en utilisant la représentation diagrammes d'Arrhenius.

Dans l'exemple ci-dessous (figure 4.23), le verre LS33 a une énergie d'activation correspondant à la mobilité des ions lithium de 0,56eV, ce qui correspond aux valeurs données par la littérature [125-127]. Cette valeur est donc notre valeur de référence pour les traitements *ex situ*.

Une modification de la valeur de l'énergie d'activation des ions Li^+ correspondant à la contribution du verre indique un changement de structure et/ou de composition du verre dans la gamme de température $\leq 150^{\circ}\text{C}$, trop faible pour engendrer des modifications de la structure du verre lors des mesures. Sur la figure 4.23, sont aussi représentés la capacité C et le coefficient de diffusion D du lithium dans le verre. Ces deux valeurs sont calculées d'après les formules présentées au paragraphe 1.7. La variation de la capacité en fonction de la température ou du temps, permet de déterminer si la contribution étudiée est la même tout au long de l'analyse et est associée au même phénomène ou à la même phase. En effet, la capacité n'étant pas activée thermiquement, sa valeur reste donc constante au cours des mesures pour une phase donnée (ici le verre).

Le coefficient de diffusion calculé ici est le coefficient de diffusion correspondant à la mobilité des charges électriques. Il prend en compte tous les ions de lithium susceptibles de conduire le courant dans la matrice. Ce coefficient D est surestimé par rapport à la réalité, mais lorsqu'on le compare aux coefficients de diffusion déterminés par traceur (isotope radioactif du lithium) dans la littérature, on remarque que nous obtenons le même ordre de grandeur. En effet, les travaux de W. Beier and G.H. Frischat [117] donnent des valeurs de coefficient de diffusion de $7,5 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour 150°C et

$6,25 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour 25°C , et nos valeurs sont de 10^{-15} - $10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (figure 4.23), pour des températures proches de 150°C ; cela est donc bien du même ordre de grandeur.

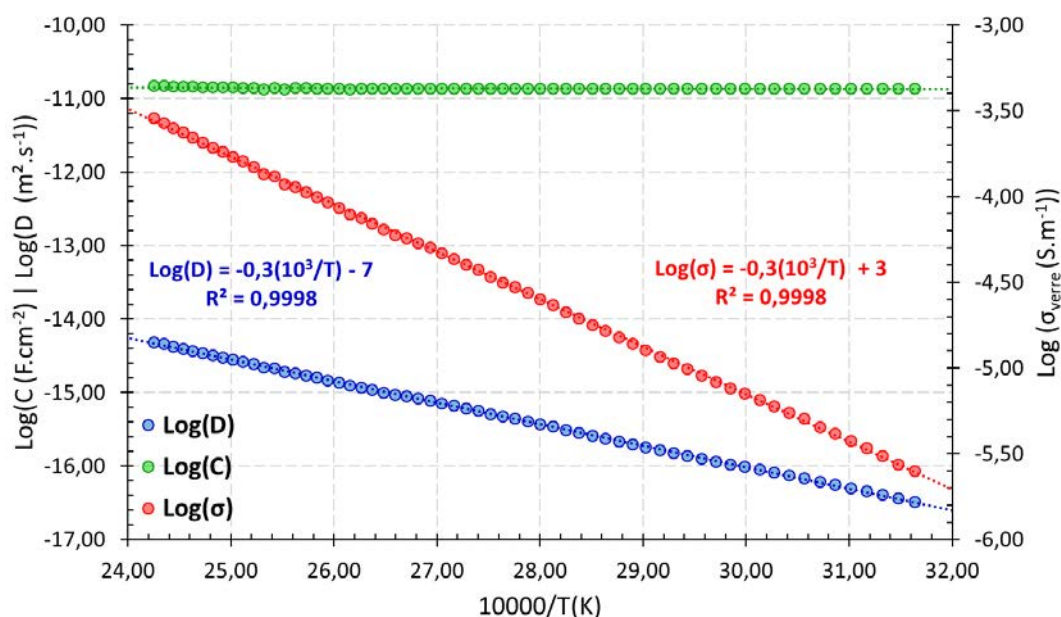


Figure 4.23 : Graphique représentant l'évolution de la conductivité sigma, du coefficient de diffusion D et de la capacité du verre LS33-C6 avant traitement thermique en fonction de la température, à basse température (25-150°C)

Afin de compléter notre connaissance sur le verre de référence, nous avons tracé les diagrammes de Bode du verre LS33 entre 25°C et 150°C , sous la forme d'un diagramme normalisé qui illustre l'évolution de chaque contribution avec la température. L'annexe 4.2, explique la procédure de réalisation des diagrammes normalisés. La figure 4.24, présentée ci-dessous, montre que la contribution du verre évolue très peu sur cette gamme de température, contrairement à la contribution du carbonate de lithium qui diminue de façon significative lorsque la température augmente, ce qui est cohérent avec la littérature.

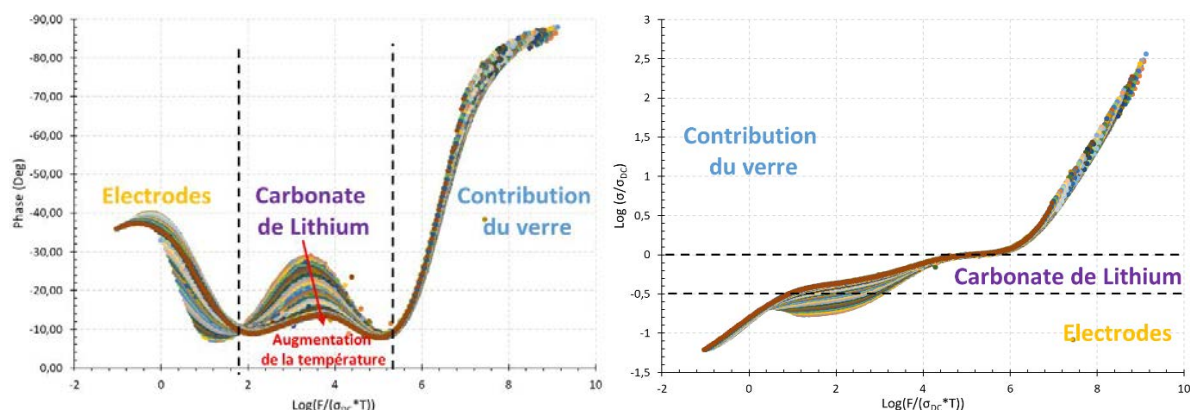


Figure 4.24 : Exemple de diagramme normalisé de Bode pour le verre LS33-C6 avant traitement thermique de nucléation, mesuré entre 25°C et 150°C , $\Delta E = 200 \text{ mV}$, 19 points par décades, 10^6 Hz - 10^{-2} Hz , normalisé d'après T et σ_{DC} du verre.

4.3. ETUDE DE L'IMPACT DU TAUX DE LITHIUM SUR LA REPONSE ELECTRIQUE DES VERRES LS

4.3.1. Présentation des compositions de verre LS

Afin de couvrir un domaine assez large du diagramme de phase, nous avons choisi six compositions, trois situées sous le dôme de séparation de phase et trois situées hors du dôme de séparation de phase. Les six compositions sont reportées sur le diagramme de phase présenté ci-dessous en figure 4.1. Nous considérons ici une séparation de phase majeure et significative pour toutes compositions situées sous le dôme de séparation de phase à une température supérieure à 500K, comme exprimé dans le second diagramme de phase en figure 4.4. En effet ce diagramme de phase place, hors du dôme de séparation de phase les verres LS31,5, LS33 et LS36. Nous avons donc choisi, en combinant ces différentes informations de considérer les verres LS31,5 et LS33 comme étant hors du dôme de séparation de phase, vu la faible quantité de séparation de phase présente dans ces deux verres (d'après le diagramme en figure 4.1.)

Nous avons réalisé l'analyse DSC de chacun des verres afin de déterminer et comparer leurs propriétés thermiques. La figure 4.25 ci-dessous présente la superposition des analyses DSC pour les 6 compositions de verre. La transition vitreuse est caractéristique des verres LS (il s'agit de la température de transition vitreuse reportée dans la littérature).

Seuls les verres LS27, LS28,5 et LS30 présentent des pics de cristallisation larges et peu intenses, significatifs d'une cristallisation peu intense et incomplète, due à la séparation de phase. Les températures caractéristiques de chaque verre sont reportées dans le tableau 4.3.

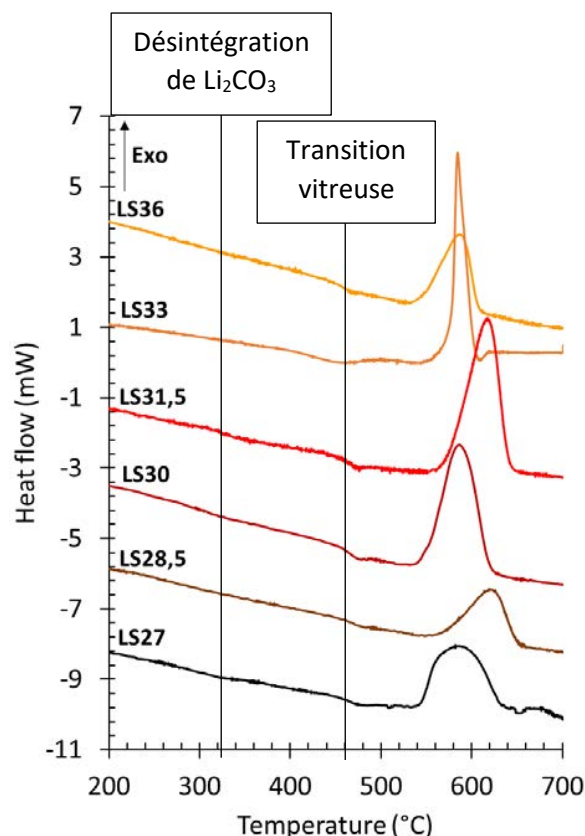


Figure 4.25 : DSC des verres LS27, LS28,5, LS30, LS31,5, LS33 et LS36, mesurées entre 20-700°C, 2,5°C.min⁻¹, sous air (Alphagaz 1), 15mL.min⁻¹, pression atmosphérique, creuset en platine (diagrammes DSC indépendants en annexe 4.X)

Tableau 4.3 : Températures caractéristiques des verres LS extraites des analyses réalisées par DSC (l'erreur de mesure de chacune des températures est estimée à 5°C)

	$T_{g,1}$	$T_{g,2}$	T_x	T_c
LS27	295°C	461°C	540°C	585°C
LS28,5	-	470°C	555°C	620°C
LS30	310°C	455°C	535°C	585°C
LS31,5	335°C	465°C	560°C	615°C
LS33	305°C	458°C	530°C	580°C
LS36	-	455°C	535°C	590°C

Les températures ne semblent pas avoir d'évolution systématique en fonction du taux de lithium sur les températures T_x et T_c . Les deux températures de transition vitreuse sont toutes comprises dans la même gamme de valeurs et n'évoluent donc pas avec le taux de lithium (lorsque l'erreur de 5°C est prise en considération dans les mesures).

La présence de deux températures de transition vitreuse peut être expliquée par la présence d'une séparation de phase dans ces verres. La première correspondant au verre initial et la seconde au verre enrichi en lithium après séparation de phase, à l'exception du verre LS28,5, où la détermination des températures de transition vitreuse est difficile car ce phénomène est peu endothermique dans ce verre.

4.3.2. Résultats des mesures d'impédance des verres LS

Tous les verres LS ont été analysés par spectroscopie d'impédance à basse température entre 25°C et 150°C, afin d'obtenir leur énergie d'activation de la mobilité des ions lithium, sans engendrer de modification dans la structure du verre. La méthode est la même que celle expliquée précédemment pour le verre LS33. Tous les diagrammes d'Arrhenius des verres LS sont regroupés sur la figure 4.26, et leurs valeurs d'énergie d'activation sont résumées dans le tableau 4.4 en fonction du pourcentage molaire d'oxyde de lithium.

Nous remarquons que les verres LS27, LS28,5 et LS30 se situent dans le même domaine de conductivité. Lorsque la séparation de phase a lieu dans le verre LS31,5, la conductivité de ce verre s'aligne avec celle des 3 verres cités précédemment. Nous pouvons alors ici soupçonner que ce phénomène peut être caractéristique d'une séparation de phase dans les verre LS, et la conductivité n'est pas proportionnelle au taux de lithium dans le verre.

Si nous nous intéressons maintenant aux verres LS33 et LS36, nous remarquons que la conductivité associée est plus élevée que dans les verres précédents et que celle-ci augmente quand le taux de lithium augmente. La différence d'évolution de la conductivité en fonction du taux de lithium entre ces deux zones de compositions est cohérente avec le phénomène de séparation de phase. En effet lors de la séparation de phase, deux verres se forment, le verre formé enrichi en lithium sera responsable de la conductivité du matériau. Or la concentration en lithium dans cette phase est limitée à moins de 33% molaire. La quantité de lithium disponible étant moindre dans les verres à séparation de phase, leurs conductivités sont plus faibles et ne peuvent pas être proportionnelles à la concentration en lithium, la conductivité est dominée par les ions présents dans la phase la plus riche en lithium. Alors que les verres LS33 et LS36 ne contiennent qu'une seule phase homogène de plus en plus riche en lithium, les ions sont alors moins freinés que lorsqu'ils rencontrent des phases non conductrices (SiO_2) dans les verres pouvant se séparer en phase. Les verres LS33 et LS36 sont donc de plus en plus conducteurs quand le taux de lithium augmente.

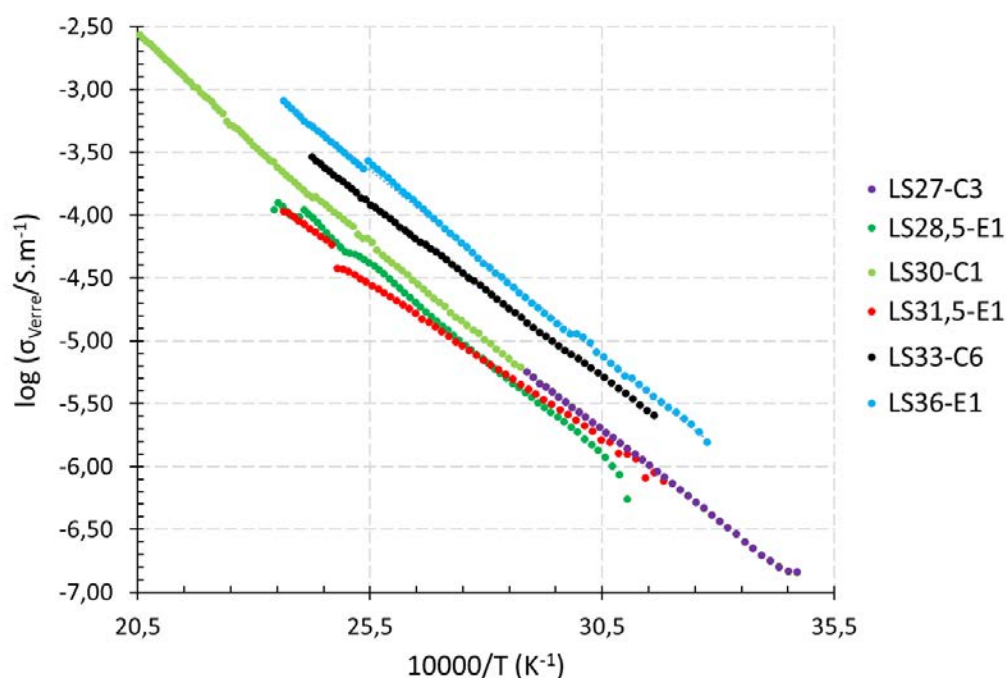


Figure 4.26 : Diagrammes d'Arrhenius des conductivités des verres LS27, LS28,5, LS30, LS31,5, LS33 et LS36 réalisés par mesures en spectroscopie d'impédance

Nous avons ensuite, d'après les résultats du tableau (tableau 4.4), tracé l'énergie d'activation en fonction du taux de lithium, présenté en figure 4.27. Ces résultats nous montrent alors qu'il est possible de séparer ces résultats en deux catégories, dans et hors du dôme de séparation de phase.

Tableau 4.4 : Résultats des valeurs d'énergies d'activation

%Li ₂ O (mol)	type de verre	Electrode	E _a (eV)
27	Initial Sans traitements thermiques	Pt	0,65 ± 0,03
28,5			0,68 ± 0,03
30			0,72 ± 0,04
31,5			0,59 ± 0,03
33			0,63 ± 0,03
36			0,68 ± 0,03

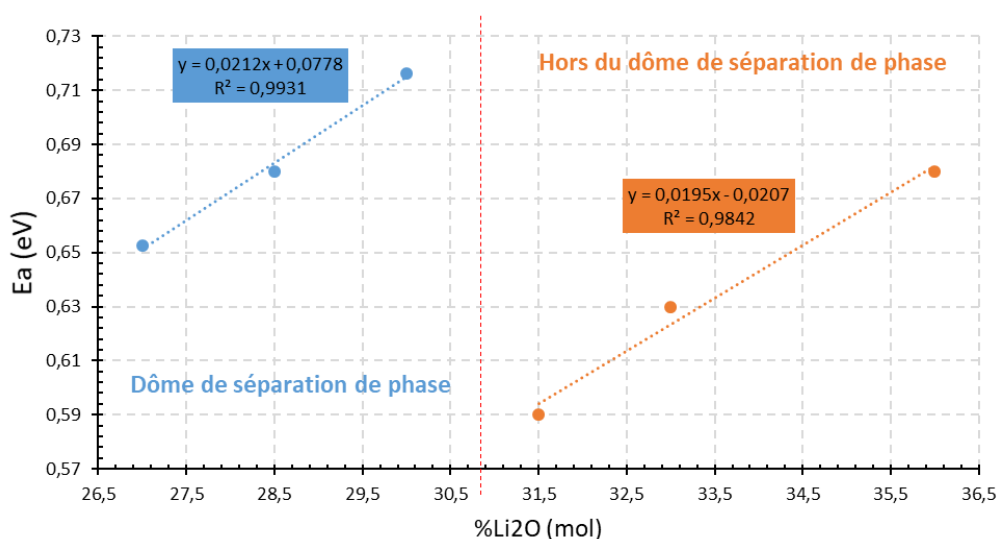


Figure 4.27 : Evolution de l'énergie d'activation des verres en fonction du %Li₂O (mol)

Nous obtenons alors deux équations ayant le même coefficient directeur mais une ordonnée à l'origine différente :

- Dans le dôme : $E_{a, verre} = 2.10^{-2}(\%mol Li_2O) + 0,08$ (4.3)

- Hors du dôme : $E_{a, verre} = 2.10^{-2}(\%mol Li_2O) - 0,02$ (4.4)

Nous pouvons séparer l'évolution des énergies d'activation en deux zones correspondantes au dôme et à l'extérieur du dôme de séparation de phase. Pour le moment, nous ne sommes pas capables d'expliquer la différences d'ordonnées à l'origine de ces deux droites.

4.4. ETUDE DE LA NUCLEATION DU VERRE DE REFERENCE LS33 PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE

4.4.1. Nucléation dans le verre LS33 (référence) : *Observations ex situ*

Dans une première étape de l'étude de la nucléation, le verre LS33 a été étudié par spectroscopie d'impédance suivant la méthode *ex situ*, après nucléation à 440°C pendant 25h. Le verre a été trempé thermiquement après son traitement de nucléation afin de figer sa structure. Puis les propriétés électriques du verre nucléé sont mesurées comme précédemment entre 25°C et 150°C pour ne pas engendrer de modification dans sa structure.

En comparant la série de diagrammes d'impédances du verre nucléé à celle du verre initial (figures 4.22 et 4.23), nous notons plusieurs différences :

- La contribution du carbonate de lithium a disparu, seul un résidu reste visible. Ceci est illustré en figures 4.28 et 4.29 avec l'exemple de la décomposition des diagrammes d'impédance du verre nucléé. Cette contribution résiduelle peut donc correspondre à du carbonate de lithium, auquel cas, la capacité calculée serait erronée car elle est calculée d'après le volume du matériau et non de la couche elle-même.
- Il est possible de réaliser la décomposition de ce diagramme avec deux circuits équivalents différents, qui correspondent à deux étapes de nucléation différentes. La figure 4.30 résume sous forme d'un schéma les hypothèses des différentes étapes de nucléation dans ce verre, qui peuvent être décrites par deux circuits équivalents différents :
 - Circuit appelé « circuit parallèle » :
 - Le verre n'est pas entièrement nucléé (stade de pré-nucléation avec des fluctuations de densité, n'atteignant pas la densité finale d'un nucleus) ;
 - La conductivité des nucléi en début de formation est similaire à celle du verre de départ, car leurs densités massiques et leurs compositions peuvent être considérées comme très proches de la densité du verre initial ;
 - Nous observons un léger retard dans la mobilité des ions Li^+ lorsqu'ils traversent un ou plusieurs nucléi qui est dû à un enrichissement en Si et/ou un réarrangement de la structure. Néanmoins ce retard n'est pas suffisant pour distinguer 2 contributions distinctes dans le matériau.
 - Circuit appelé « circuit série » :
 - Le verre est entièrement nucléé (les nucléi ont atteint leur taille critique) ;
 - Les nucléi ont une densité différente du verre. Les nucléi étant les prémisses des cristaux, leur arrangement engendre une augmentation locale de la densité, en effet les cristaux de disilicate de lithium sont plus denses que le verre (paragraphe 1.7.2.1.), ce qui impacte la mobilité des ions lithium.
 - Cela engendre une diminution de la mobilité de certains ions lithium dans le matériau, créant 2 contributions distinctes en impédance, l'une correspondant aux ions lithium n'ayant rencontré lors de leur déplacement aucun nucléus dans

le matériau, la seconde correspondant aux ions lithium ayant rencontré des nucléi denses ne pouvant pas être traversés par les ions, mais contournés.

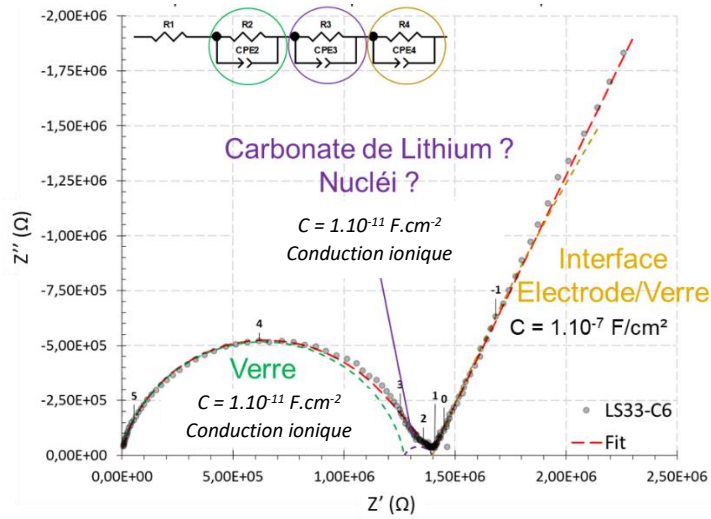


Figure 4.28 : Exemple de diagramme de Nyquist pour le verre LS33-C6 après traitement thermique de nucléation à 440°C-25h et décomposition équivalente, mesuré à 78°C, $\Delta E = 200$ mV, 19 points par décades, $10^6\text{Hz}-10^{-2}\text{Hz}$

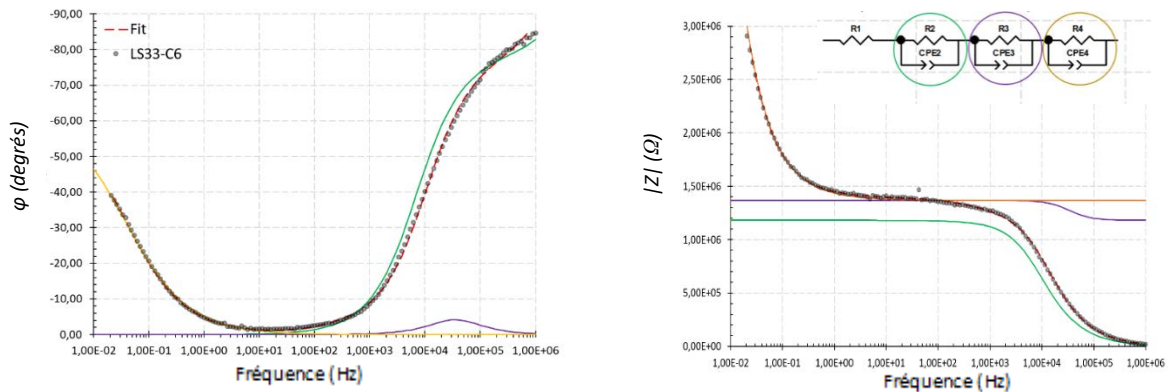


Figure 4.29 : Exemple de diagramme de Bode pour le verre LS33-C6 après traitement thermique de nucléation à 440°C-25h (mesuré à 78°C, $\Delta E = 200$ mV, 19 points par décades, $10^6\text{Hz}-10^{-2}\text{Hz}$) avec décomposition du circuit équivalent.

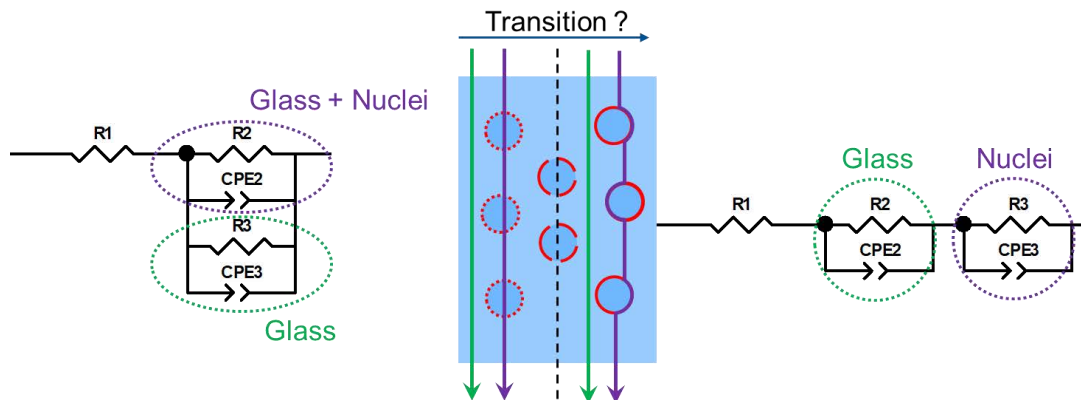


Figure 4.30 : Schéma explicatif du mode de nucléation suggéré dans le verre LS33 en fonction des circuits équivalents utilisés pour la décomposition des diagrammes.

Afin d'essayer de départager les deux modes de nucléation, nous avons modélisé les diagrammes d'Arrhenius de ces deux circuits possibles. Malheureusement, les deux circuits donnent chacun une droite qui toutes les deux sont en accord avec les données expérimentales, ce qui ne nous permet pas de trancher entre les mécanismes.

Néanmoins, l'énergie d'activation après nucléation est modifiée et la conductivité du verre diminue, ce qui montre bien qu'une modification dans la structure du verre a eu lieu lors de la nucléation, et la concentration d'ions lithium mobiles diminue (proportionnelle à la conductivité), comme illustrée sur la figure 4.31.

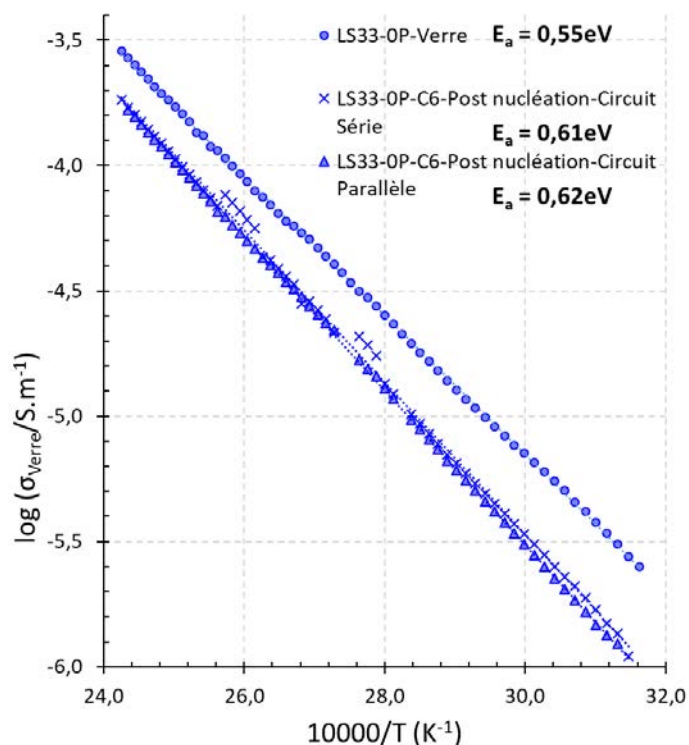


Figure 4.31 : Comparaison des diagrammes d'Arrhenius de conductivité avant et après traitement thermique de nucléation à 440°C-25h du verre LS33.

Afin de comparer l'impact du carbonate de lithium superficiel sur nos diagrammes du verre nucléé avec le verre initial, nous avons réalisé un diagramme normalisé du verre nucléé présenté en figure 4.32. Nous observons que la contribution du carbonate située entre les fréquences normalisées 10^2 et 10^5 est bien visible dans le verre de départ LS33 avant traitement thermique (figure 4.24) et n'est plus visible dans le verre nucléé. Cela signifie que la présence d'une couche de carbonate de lithium en surface de l'échantillon de départ n'impacte pas l'étude de la nucléation, ni la nucléation elle-même, puisque cette couche de carbonate disparaît à une température (150°C) inférieure à celle de la nucléation (440°C).

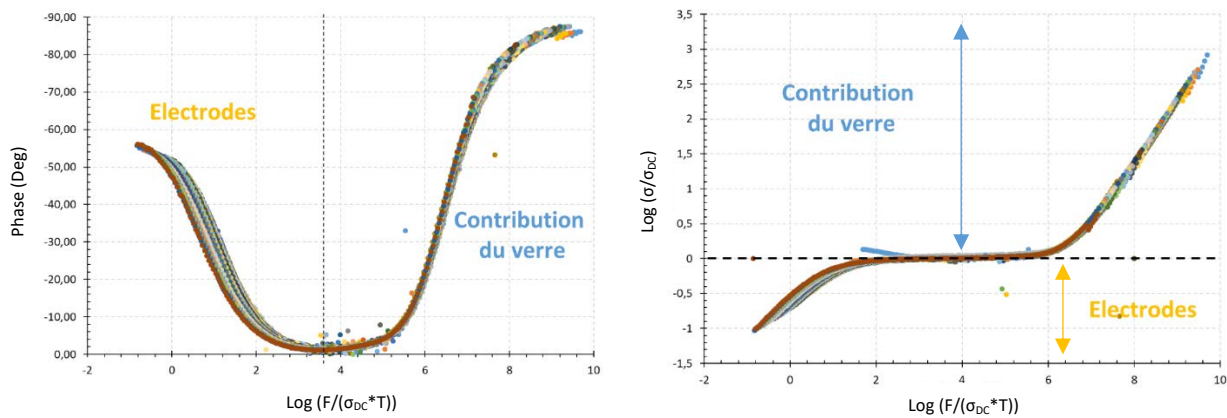


Figure 4.32 : Diagrammes normalisés de Bode pour le verre LS33-C6 après traitement thermique de nucléation, mesurés entre 25°C et 150°C, $\Delta E = 200$ mV, 19 points par décades, 10^6 Hz- 10^{-2} Hz, normalisés d'après T et σ_{DC} du verre. La contribution d'électrode est normalisée par rapport au volume du matériau non par rapport à la surface de l'électrode ce qui peut expliquer le décalage visible entre les diagrammes.

4.4.2. Nucléation du verre LS33 : mesure d'impédance *in situ*

Après l'étude d'impédance *ex situ* du verre LS33 nucléé, nous avons réalisé l'étude *in situ* de l'impédance au cours de la nucléation. L'échantillon de verre initial a donc été placé dans le four préchauffé à 440°C, a subi 15 minutes de stabilisation en température. Puis nous avons enregistré les diagrammes d'impédance en continu sur 25 heures, tout au long du palier de nucléation.

A cette température, la contribution du verre n'est plus visible dans le domaine de fréquence accessible avec l'analyseur d'impédance, inférieure à 10^6 Hz. Nous avons néanmoins décomposé ces diagrammes comme visible en figures 4.32 et 4.33, en cherchant un impact de la nucléation sur les interfaces verre-nucléi, ou verre-électrode. La fréquence correspondant à la contribution nommée R2/CPE2 (en vert sur le diagramme) a montré une évolution systématique lors de la nucléation sur laquelle nous reviendrons en détails dans la partie sur l'étude de la nucléation *in situ* des verres LS33 contenant un agent de nucléation (paragraphe 4.5.).

En figure 4.35 est présenté le diagramme normalisé de ce verre de référence durant la nucléation. Ici, σ_{DC} est extrapolée depuis les mesures réalisées à basses températures et considérée constante pour le palier isotherme de nucléation, nous procéderons de même pour toutes les mesures de nucléation *in situ*. On remarque deux contributions (identiques à celles présentées en figure 4.33), dont une contribution entre 1 et 100 en fréquence normalisée diminue fortement au cours de la nucléation. La deuxième contribution semble augmenter au cours du temps et pourrait donc correspondre aux interfaces verre-électrode dont la surface diminue au profit des interfaces nucleus-électrode ou nucleus-verre qui, elles, augmentent. Ce diagramme normalisé servira de base à l'étude de l'influence des agents de nucléation dans les verres, présenté dans la partie suivante. En annexe 4.4 est présenté la procédure de décomposition des diagrammes d'impédance permettant de définir le nombre de contributions présentes dans ces diagrammes.

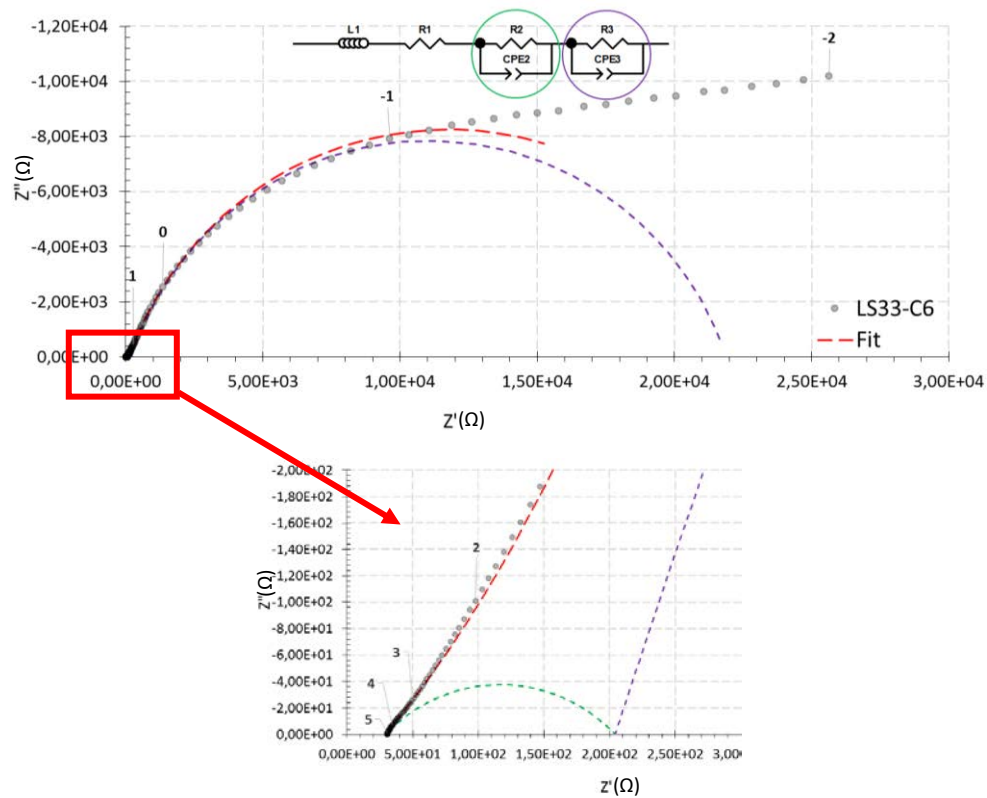


Figure 4.33 : Exemple de diagramme de Nyquist pour le verre LS33-C6 durant le traitement thermique de nucléation et fit équivalent, mesuré $t = 19h$, $\Delta E = 200$ mV, 19 points par décades, $10^6\text{Hz}-10^{-2}$ Hz

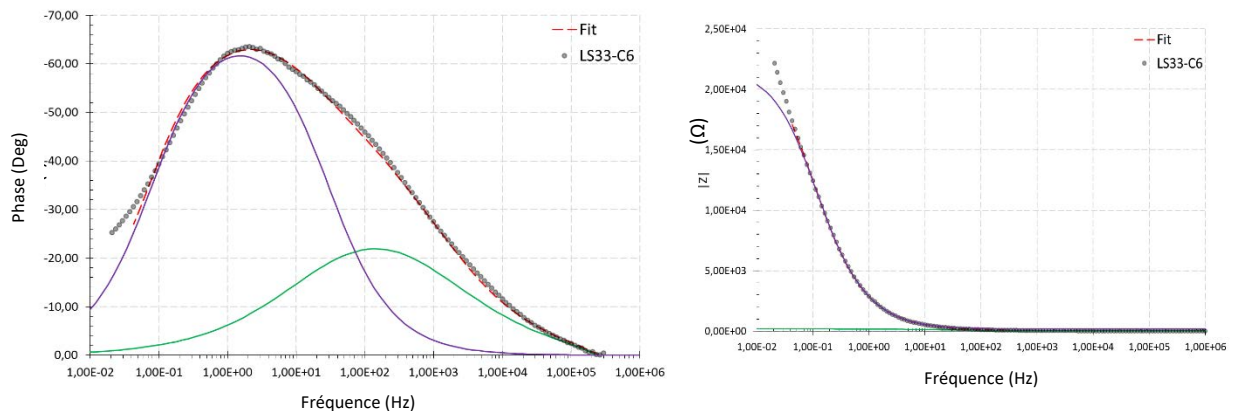


Figure 4.34 : Exemple de diagramme de Bode pour le verre LS33-C6 durant traitement thermique de nucléation et fit équivalent, mesuré $t = 19h$, $\Delta E = 200$ mV, 19 points par décade, $10^6\text{Hz}-10^{-2}$ Hz, les courbes vertes et violettes correspondent aux deux contributions présentées en figure 4.33.

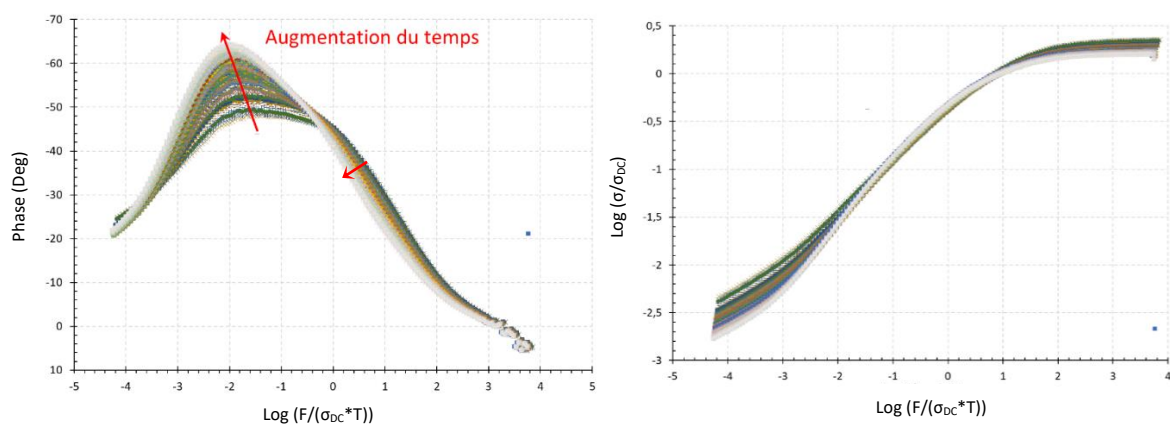


Figure 4.35 : Diagramme normalisé de Bode pour le verre LS33-C6 durant traitement thermique de nucléation, mesurés pendant 25h à 440°C, $\Delta E = 200$ mV, 19 points par décade, 10^6Hz - 10^{-2}Hz , normalisé d'après T et σ_{DC} du verre.

4.5. ETUDE DE LA NUCLEATION DU VERRE LS33 SUITE A L'AJOUT DE PHOSPHORE

Dans l'industrie, l'utilisation d'agents de nucléation pour former des vitrocéramiques est très répandue. Elle permet d'obtenir des pièces où les cristaux sont répartis de façon plus homogène et sont généralement plus petits. On recherche généralement une taille inférieure à $\lambda/4$ pour assurer la transparence des vitrocéramiques. [164]

Le phosphore est fréquemment ajouté comme agent de nucléation dans la fabrication des verres. Néanmoins, le mécanisme de nucléation qui lui est associé n'est pas élucidé. [35 ; 69-82]

Une thèse sur l'influence du phosphore comme agent de nucléation dans les verres a déjà eu lieu au sein de Corning sur les verres d'aluminosilicates de lithium renfermant du phosphore comme agent de nucléation [82]. Notre étude souhaitant s'inscrire dans la continuité de cette thèse, nous avons choisi d'étudier le même agent de nucléation, le phosphore. Par la suite, nous étendrons notre étude sur l'impact du phosphore dans des compositions d'aluminosilicates de lithium. (Chapitre 5)

4.5.1. Présentation des compositions des verres

Nous avons retenu quatre compositions de verre LS33 avec quatre taux de phosphore différents, afin d'étudier l'impact de la quantité de phosphore dans le verre sur la nucléation de celui-ci. Le phosphore est ajouté sous forme de P_2O_5 dans ces verres en sur-addition afin de conserver le même rapport oxyde de lithium/silice dans les compositions et donc permettre une comparaison des mécanismes de nucléation. Nous avons choisi 1%, 2%, 3% et 4% massique de P_2O_5 .

4.5.1.1. DSC des verres LS33-xP

En comparant l'analyse par DSC des cinq verres (LS33-0P ; LS33-1P ; LS33-2P ; LS33-3P et LS33-4P), en figure 4.36, nous pouvons en déduire plusieurs informations importantes :

- La température de cristallisation (onset et maximum) se déplace vers des températures plus élevées lorsque du phosphore est ajouté dans la composition. La température $T_{g,2}$ ne varie pas, donc $\Delta(T_x - T_{g,2})$ augmente (excepté pour le verre LS33-4P) avec l'ajout de phosphore, ce qui signifie que le phosphore stabilise la composition du verre LS33, le tableau 4.5 regroupe les différentes températures $T_{g,2}$ et T_x pour chaque échantillon.
- Nous pouvons aussi remarquer la disparition du premier pic de cristallisation, qui est probablement relié à la formation de métasilicate, lorsque l'on ajoute du phosphore (figure 4.2).
- Le verre LS33-4P semble avoir un comportement de cristallisation différent des autres compositions. Cela peut s'expliquer par un taux de phosphore trop élevé, influant sur la nucléation et la cristallisation.

En reliant ces deux premières informations, nous pouvons nous demander si, en plus de favoriser la nucléation (d'après la littérature [79 ; 80]) et la cristallisation, le phosphore contribue à limiter la séparation de phase dans le verre et donc la formation de SiO_2 et de métasilicate de lithium lors de la cristallisation. Cette hypothèse pourra être vérifiée en comparant aux analyses DRX *post* traitement thermique.

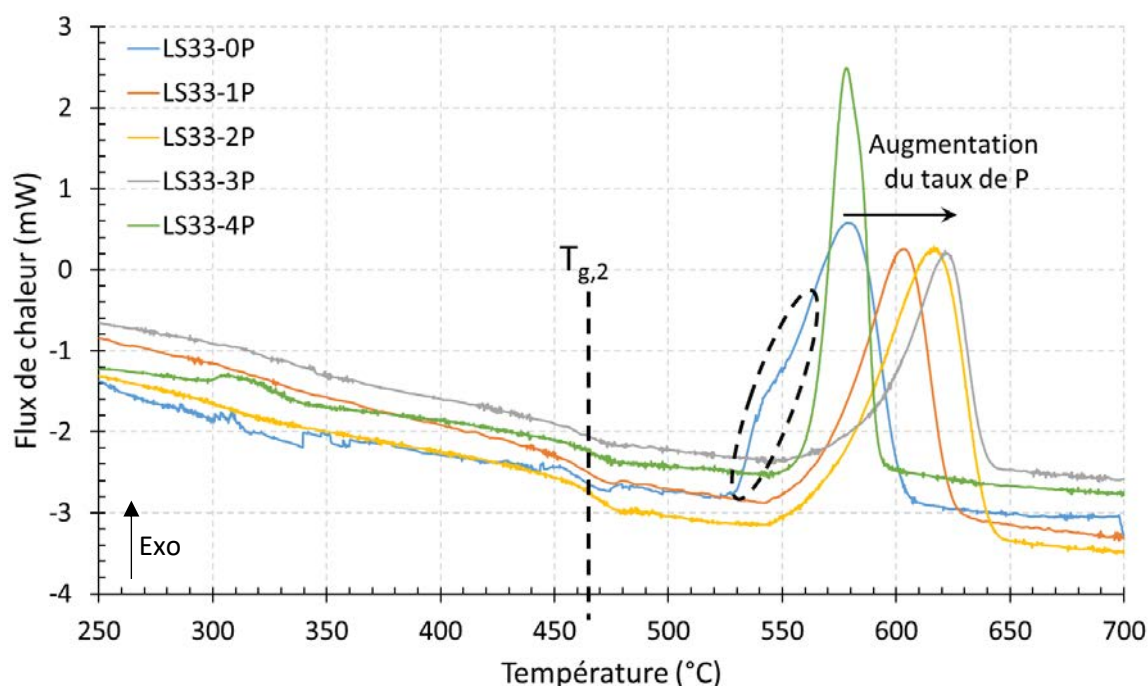


Figure 4.36 : Courbes DSC des verres LS33-0P-C6, LS33-1P-C1 et LS33-3P-C1, 20-700°C, 2,5°C.min⁻¹, sous air (Alphagaz1), 15mL.min⁻¹, pression atmosphérique, creuset en platine

Tableau 4.5 : Températures caractéristiques des verres LS extraites des analyses réalisées par DSC (l'erreur de mesure de chacune des températures est estimée à 5°C)

	$T_{g,2}$ (°C)	T_x (°C)	$\Delta(T_x - T_{g,2})$
LS33-0P	458	530	72
LS33-1P	464	540	76
LS33-2P	465	545	80
LS33-3P	460	550	90
LS33-4P	467	545	78

Comme précédemment, nous avons mesuré le comportement électrique des verres entre 25°C et 150°C avant traitement thermique. Les diagrammes normalisés des verres LS33-1P et LS33-3P sont illustrés en figure 4.37 et 4.38 respectivement. Ces diagrammes normalisés nous montrent la présence d'une couche de carbonate de lithium aux mêmes fréquences normalisées (log de la fréquence normalisée entre 5,5 et 3) que pour le verre de référence, LS33-0P (figure 4.24). La contribution du carbonate diminue là aussi quand la température augmente.

La seule différence notable est la présence d'une nouvelle contribution pour le verre 1P, autour de 10² en fréquence normalisée, qui augmente avec la température, sur la figure 4.37 (zone entourée en pointillés rouge), qui ne correspond à aucune fréquence précédemment observée et qui augmente avec la température. Plusieurs hypothèses s'offrent alors à nous :

- La présence d'interfaces supplémentaires dans le verre à cause d'une séparation de phase plus importante que dans les autres verres et d'autant plus visible que la quantité d'interfaces est grande.
- L'interface verre-carbonate de lithium ou une interface verre-électrode supplémentaire causée par un mauvais dépôt de l'électrode qui pourrait être moins homogène que sur les autres échantillons.

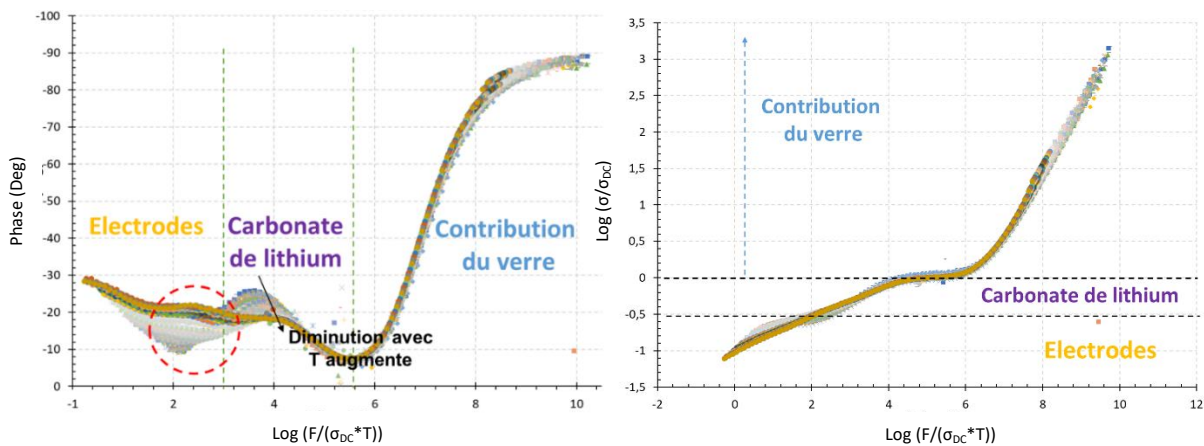


Figure 4.37 : Diagrammes normalisés de Bode pour le verre LS33-1P avant traitement thermique de nucléation, mesurés entre 25°C et 150°C, $\Delta E = 200$ mV, 19 points par décades, 10^6 Hz- 10^{-2} Hz, normalisés d'après T et σ_{DC} du verre. 25°C-150°C.

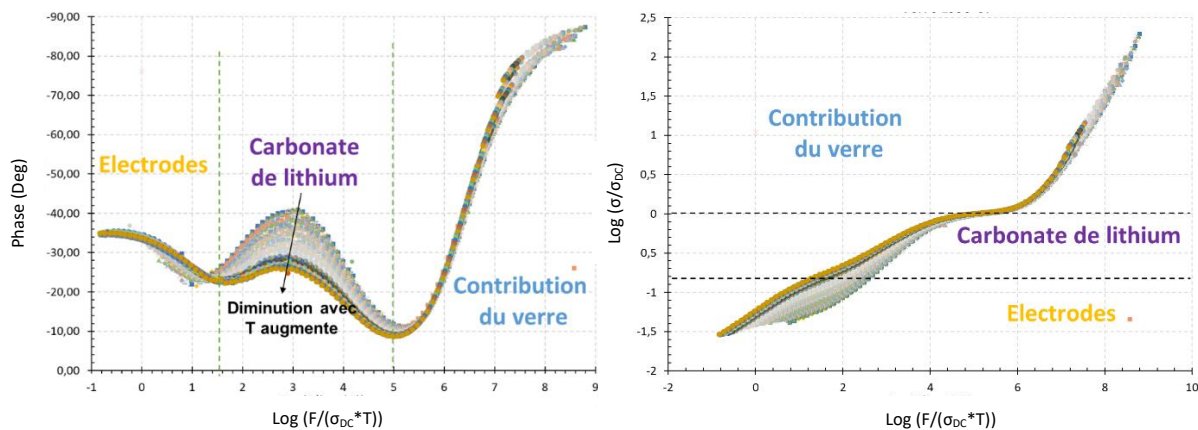


Figure 4.38 : Diagrammes normalisés de Bode pour le verre LS33-3P avant traitement thermique de nucléation, mesurés entre 25°C et 150°C, $\Delta E = 200$ mV, 19 points par décades, 10^6 Hz- 10^{-2} Hz, normalisés d'après T et σ_{DC} du verre. 25°C-150°C.

4.5.1.2. Etude de la cristallisation des verres LS33-xP par DRX *in situ*

L'ajout de phosphore dans les verres a aussi un impact sur leur cristallisation, comme observé précédemment par analyse DSC, figure 4.36. En effet, contrairement au verre LS33-0P où l'on observait des phases de méta et disilicate de lithium ainsi qu'une phase de silice, les verres LS33-1P et 3P ne présentent qu'une seule phase majoritaire lors de leur cristallisation, le disilicate de lithium, comme visible sur les diffractogrammes X *in situ* réalisés à Corning aux Etats-Unis (figure 4.39 et 4.40). Il est possible que d'autres phases très minoritaires soient également présentes dans l'échantillon, mais celles-ci ne sont pas détectables par DRX.

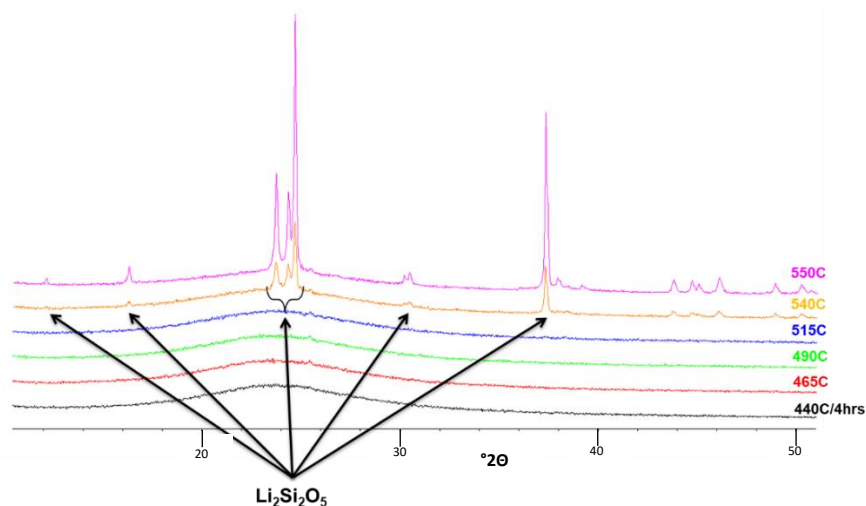


Figure 4.39 : Diffractogramme X *in situ* du verre LS33-1P-C1, durée d'enregistrement d'un diffractogramme = 15 minutes, chauffé à 5°C/min jusqu'à 300°C, puis 200°C/h jusqu'à 440°C, 4h de palier à 440°C, puis 10°C/min jusqu'à 550°C avec enregistrement tous les 25°C.

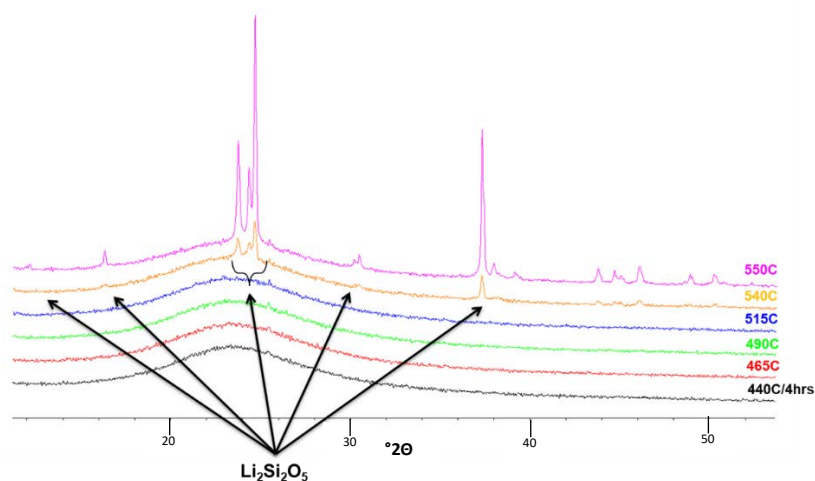


Figure 4.40 : Diffractogramme X *in situ* du verre LS33-3P-C1, durée d'enregistrement d'un diffractogramme = 15 minutes, chauffé à 5°C/min jusqu'à 300°C, puis 200°C/h jusqu'à 440°C, 4h de palier à 440°C, puis 10°C/min jusqu'à 550°C avec enregistrement tous les 25°C.

4.5.2. Etude de la nucléation par spectroscopie d'impédance des verres prétraités (*ex situ*)

La même procédure de traitement de nucléation, trempe et observation *ex situ* des échantillons nucléés comme pour le verre LS33-0P a été reprise ici. Les verres LS33-1P, LS33-2P, LS33-3P et LS33-4P ont donc été recuits à 440°C pendant 25 heures, dans un four à moufle, puis, après refroidissement, analysés par spectroscopie d'impédance *ex situ*, entre 25°C et 150°C.

Dans tous les cas, comme pour le verre LS33-0P, la conductivité post-nucléation est plus faible que celle du verre initial. Par ailleurs, les énergies d'activation associées sont systématiquement plus élevées. Mais l'écart de conductivité entre les verres avant et après nucléation diminue quand le taux de phosphore augmente. Les ions lithium sont donc clairement gênés par la présence de nucléi dans le matériau. La figure 4.41 illustre les variations de conductivité avec la température, en coordonnées d'Arrhenius, pour chaque verre, avant et après nucléation.

Là encore, nous pouvons utiliser les deux circuits équivalents présentés précédemment au paragraphe 4.4.1., pour réaliser la décomposition des diagrammes d'impédance post nucléation, à l'exception des verres LS33-2P et LS33-4P où il n'était pas possible de réaliser la décomposition des diagrammes avec le « circuit parallèle ».

Il est difficile de choisir un des deux circuits équivalents pour les verres nucléés LS33-0P et 1P, car les deux droites d'Arrhenius sont très bonnes (faible écart à la linéarité représenté par les droites en pointillé). Par contre, pour les verres contenant 2% massique de phosphore, seul le modèle du « circuit en série » donne une droite dans le diagramme d'Arrhenius. Ceci suggère soit que le circuit en série est la meilleure description, soit un changement de mécanisme de nucléation avec le taux de P.

Une autre explication est que les verres 0P et 1P sont dans une étape différente de la nucléation, permettant aux deux circuits équivalents d'être valables en même temps, puisque les deux mécanismes sont possibles pour un verre selon cette hypothèse en fonction de l'avancement de la nucléation.

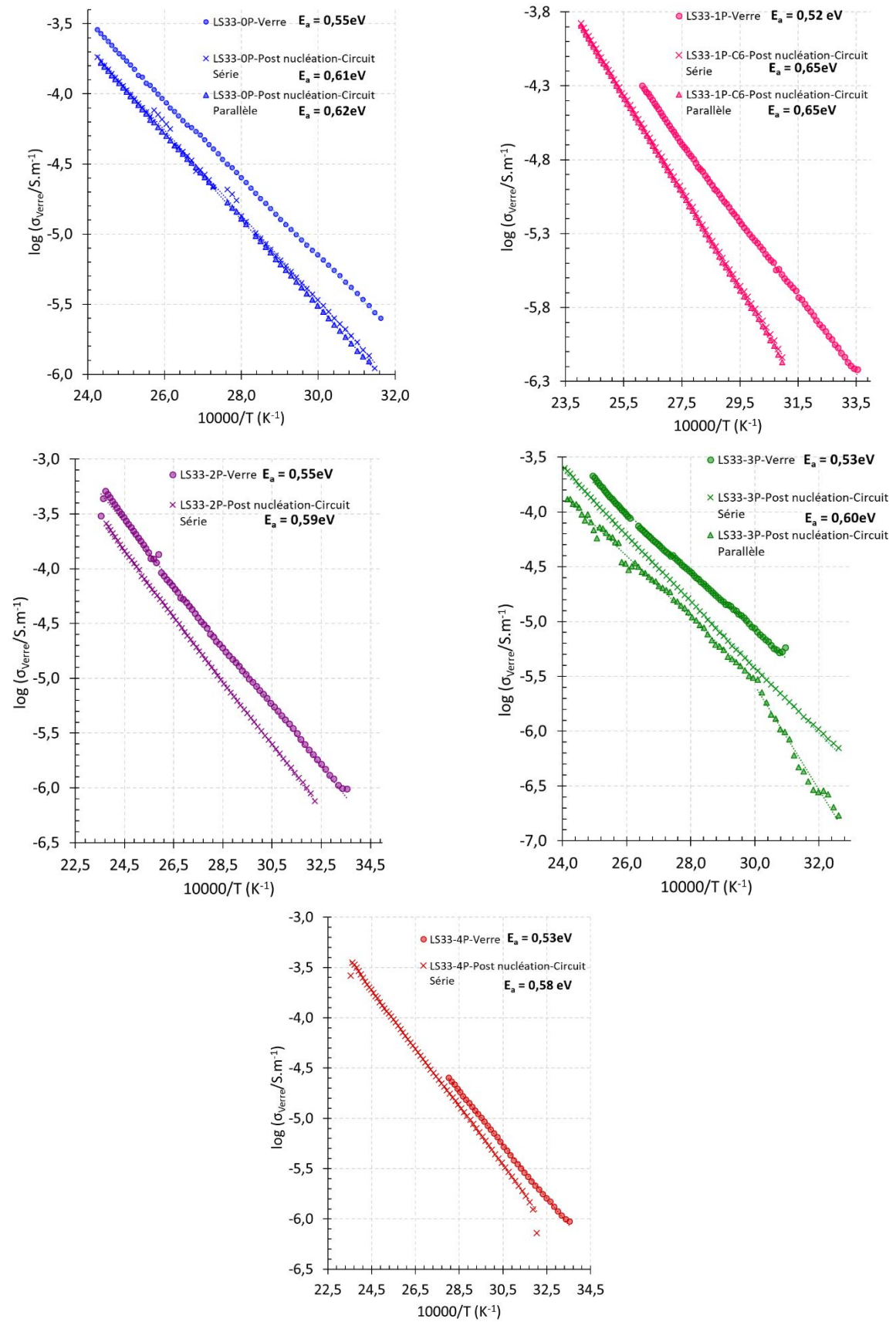


Figure 4.41 : Comparaison des diagrammes d'Arrhenius de la conductivité des matériaux avant et après traitement thermique de nucléation du verre LS33-0P, LS33-1P, LS33-2P, LS33-3P et LS33-4P.

Plusieurs analyses RMN ^{29}Si et ^{31}P des verres initiaux avec 1 et 3 % massique de phosphore et sans phosphore ont été réalisées et présentées en figure 4.42. La RMN du phosphore réalisée sur les verres de départ et sur le verre LS33-3P après traitement thermique de nucléation et de croissance, figure 4.42.a et b, ne permettent pas de conclure, a priori, sur la nature cristallisée ou non de l'environnement des unités phosphates. En effet, la phase cristalline Li_3PO_4 possède un désordre d'orientation des tétraèdres PO_4 , de sorte que les environnements locaux de P dans cette phase cristalline et dans le verre sont probablement très proches. Il n'est pas étonnant d'observer des spectres très semblables.

L'analyse RMN du ^{29}Si présentée en figure 4.42.c des verres LS33-0P, 1P et 3P montre que le déplacement chimique du large pic composé de trois contributions se déplace vers des déplacements chimiques les plus élevés. Ce déplacement est le signe d'une dépolymérisation du réseau vitreux. En sachant qu'une séparation de phase peut avoir lieu dans le verre LS33-0P, causant la formation d'une phase de silice quasi pure.

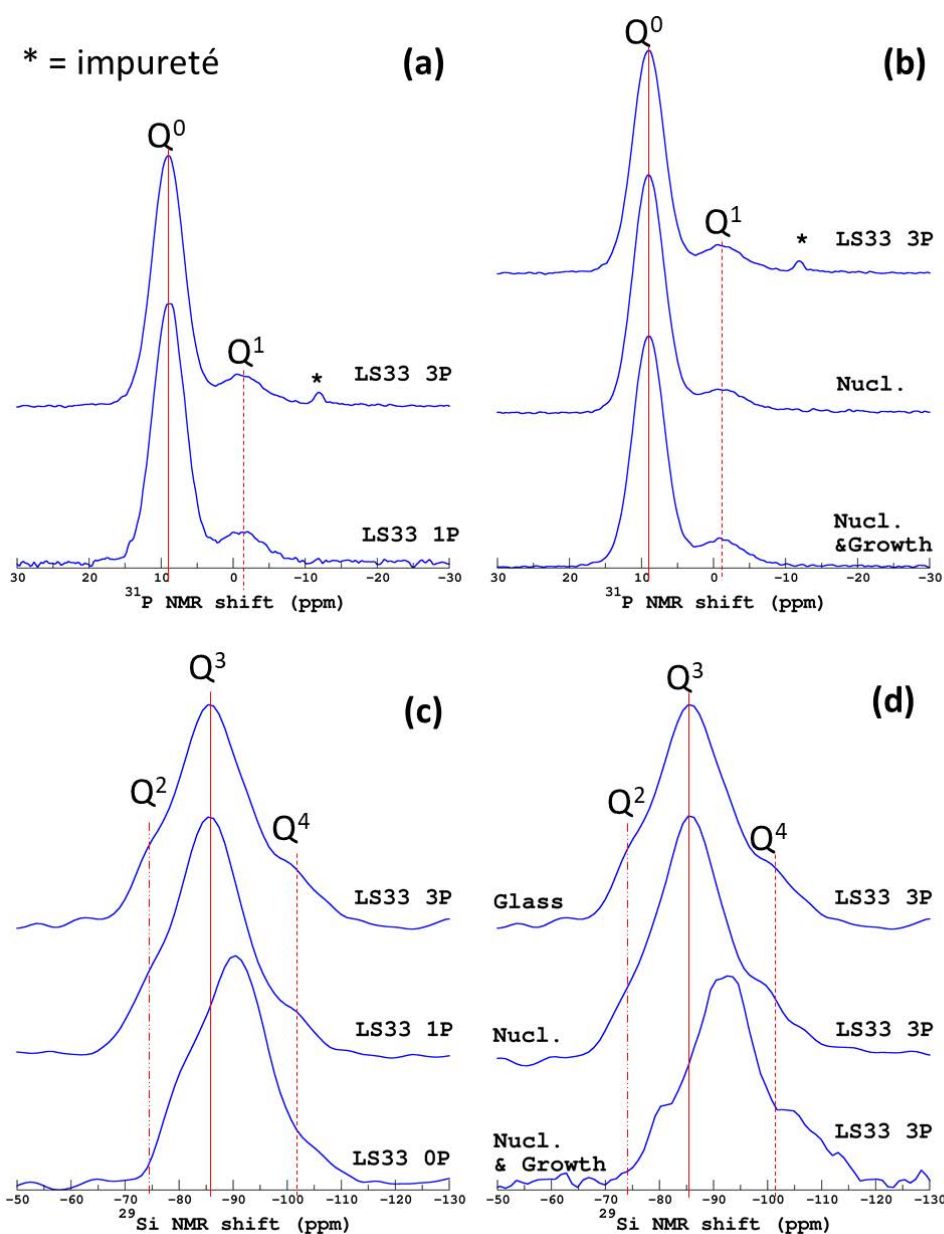


Figure 4.42 : Analyse RMN solide, a. RMN ^{31}P LS33-1P et 3P avant traitement thermique ; b. RMN ^{31}P LS33-3P, avant traitement thermique, après nucléation à 440°C -25 et après nucléation et croissance 1h à 550°C ; c. RMN ^{31}Si LS33-0P, 1P et 3P avant traitement thermique ; d. RMN ^{31}Si avant traitement thermique, après nucléation à 440°C -25 et après nucléation et croissance 1h à 550°C ;

Nous nous sommes ensuite intéressés aux énergies d'activation de la mobilité des ions lithium des verres après la nucléation. Pour toutes les compositions de verre de départ, l'énergie d'activation dans le verre nucléé est augmentée, voir tableau 4.6 ci-dessous, et la figure 4.43.

Tableau 4.6 : Energie d'activation des verres LS33-0P ; 1P ; 2P ; 3P et 4P avant et après traitement thermique de nucléation

	LS33-C6	LS33-1P	LS33-2P	LS33-3P	LS33-4P
%wt en P	0	1	2	3	4
E_a avant nucléation	$0,55 \pm 0,03$	$0,52 \pm 0,03$	$0,55 \pm 0,03$	$0,53 \pm 0,03$	$0,53 \pm 0,03$
E_a après nucléation	$0,61 \pm 0,03$	$0,65 \pm 0,03$	$0,59 \pm 0,03$	$0,60 \pm 0,03$	$0,58 \pm 0,03$

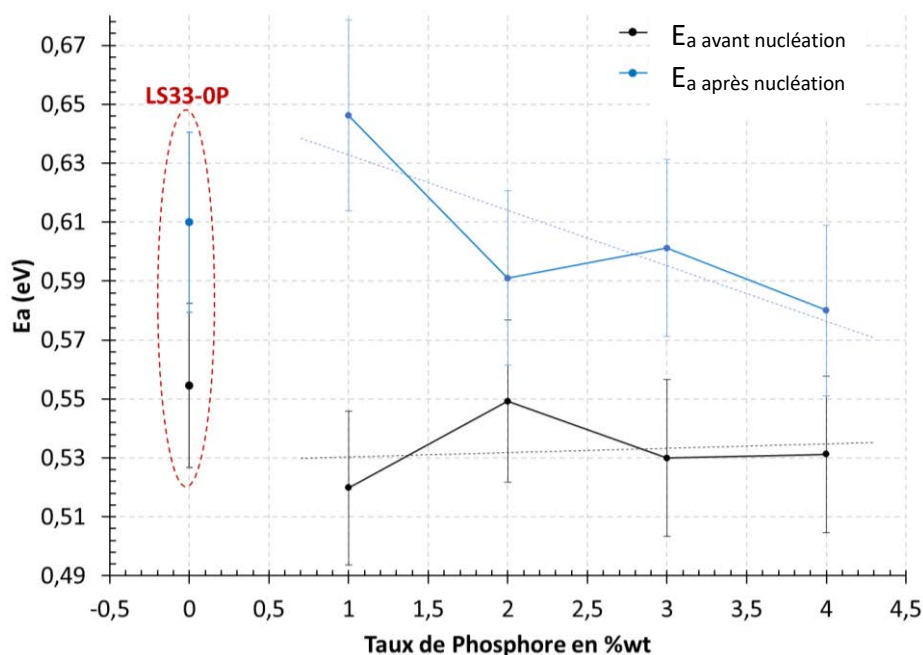


Figure 4.43 : Evolution des énergies d'activation associée à la mobilité des ions Li^+ des verres LS33-0P ; 1P ; 2P ; 3P et 4P avant et après traitement thermique de nucléation en fonction du taux de phosphore (P_2O_5)

Nous remarquons alors que l'écart d'énergie d'activation des ions de lithium dans la phase vitreuse avant et après nucléation des verres diminue lorsque le niveau de phosphore augmente. Nous avons alors émis l'hypothèse que ce phénomène était dû à une meilleure homogénéité du verre qui impacte sur la nucléation. En effet, le phosphore permet de mieux répartir le lithium dans le verre [79 ; 80]. Le lithium se place autour du phosphore en compensation de charge, le phosphore étant présent sous forme d'ion orthophosphate PO_4^{3-} et pyrophosphate $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$ dans le réseau vitreux [76 ; 82]. Donc plus il y a de phosphore dans le verre, plus le gradient de concentration de lithium sera faible, dû à une meilleure répartition du phosphore dans la structure. Les cristaux formés seront alors plus petits et mieux répartis dans le volume du verre.

Comme les regroupements des unités orthophosphates lors du chauffage constituent les sites de nucléation dans le verre, [82] nous aurons donc une différence en énergie d'activation moindre due à une modification plus faible de la répartition du lithium dans le verre lors de la nucléation. Le point 0P est mis à part car son mécanisme de nucléation est différent de celui des verres contenant du phosphore. Sa nucléation a lieu sur les sites de défauts de structure (gradient de concentration, impureté, fractures).

Les diagrammes normalisés de ces verres nucléés visibles en figures 4.44 et 4.45 montrent une contribution résiduelle diminuant avec l'augmentation de la température de 25°C à 150°C et correspondant aux fréquences du carbonate de lithium. Cette contribution n'est donc pas prise en compte dans les décompositions des contributions associées au verre.

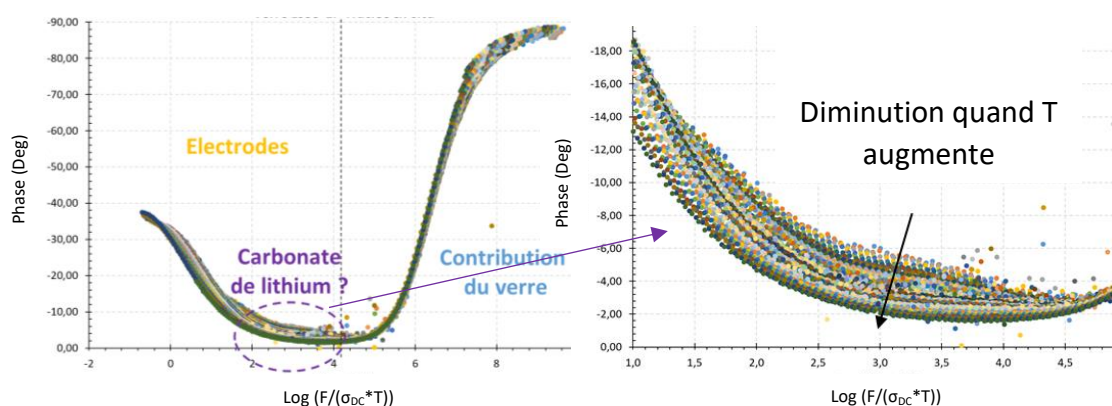


Figure 4.44 : Diagrammes normalisés de phase pour le verre LS33-1P après traitement thermique de nucléation, mesurés entre 25°C et 150°C, $\Delta E = 200$ mV, 19 points par décade, 10^6Hz - 10^{-2}Hz , normalisé d'après T et σ_{DC} du verre.

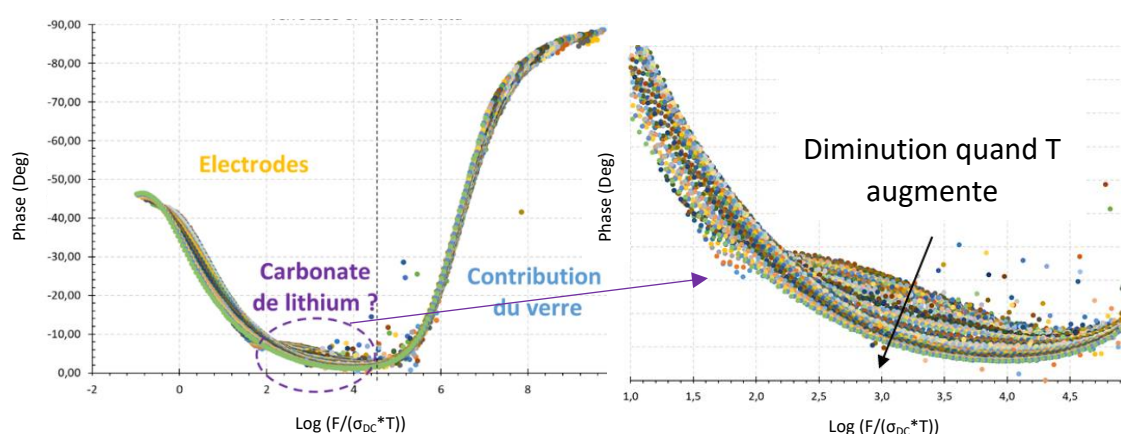


Figure 4.45 : Diagrammes normalisés de Bode pour le verre LS33-3P après traitement thermique de nucléation, mesurés de 25°C à 150°C, $\Delta E = 200$ mV, 19 points par décade, 10^6Hz - 10^{-2}Hz , normalisé d'après T et σ_{DC} du verre.

Nous avons choisi de présenter ici uniquement des diagrammes de phases et non de conductivité car nous les trouvons plus explicite sur le propos abordé et donc dans un souci de gain de place elles ne sont pas présentées ici.

4.5.3. Etude de la nucléation par spectroscopie d'impédance *in situ*

Nous avons encore une fois procédé de la même façon pour les verres LS33-xP que pour le verre LS33-OP. Nous avons reporté les capacités et des résistivités de chacune des contributions observées en figure 4.34, au cours du temps à $T = 440^\circ\text{C}$ en figure 4.46. Les valeurs physiques mesurées correspondent à des interfaces internes du matériau mais elles sont normalisées par rapport au volume de l'échantillon afin de pouvoir comparer leur évolution. En effet, la normalisation devrait être

réalisée selon la surface active des nucléi présents dans l'échantillon mais celle-ci nous est inconnue. L'annexe 4.5 présente l'étude réalisée sur les échantillons de verre selon leur facteur géométrique.

La contribution notée 2, voit sa capacité diminuée d'environ 1 ordre de grandeur (facteur 10) avant d'atteindre un palier de capacité, de même pour la résistivité qui, elle, va augmenter pour atteindre un palier. Nous pouvons alors émettre l'hypothèse suivante : la première partie de ces courbes correspond à l'apparition de nucléi métastables, dont la capacité de surface est très forte car les nucléi sont encore très petits, il est alors facile d'accumuler des charges en surface. Ces nucléi vont progressivement se stabiliser et obtenir une capacité de surface stable au cours du temps (nous avons alors passé le r^* des nucléi), qui peut ensuite diminuer lorsque la taille du nucleus augmente et forme des clusters proche de la composition du disilicate de lithium. Le taux de phosphore ne semble pas avoir d'impact sur les courbes qui montrent une forme d'évolution systématique donc les valeurs ne sont pas corrélées au taux de phosphore.

La contribution nommée 3, ne présente aucune évolution de capacité et de résistivité. Cela nous indique qu'il s'agit d'une interface interne ne subissant aucune modification notable au cours du chauffage. Nous avons alors émis l'hypothèse qu'il peut s'agir d'une interface verre/ SiO_2 . En effet nous avons pu observer plusieurs fois des phases de silice apparaissant dans le verre de départ. Ces îlots de silice se formeraient donc dans des zones de l'échantillon où le verre présente des inhomogénéités de composition, notamment un appauvrissement en lithium qui favorise alors l'apparition d'une phase de silice.

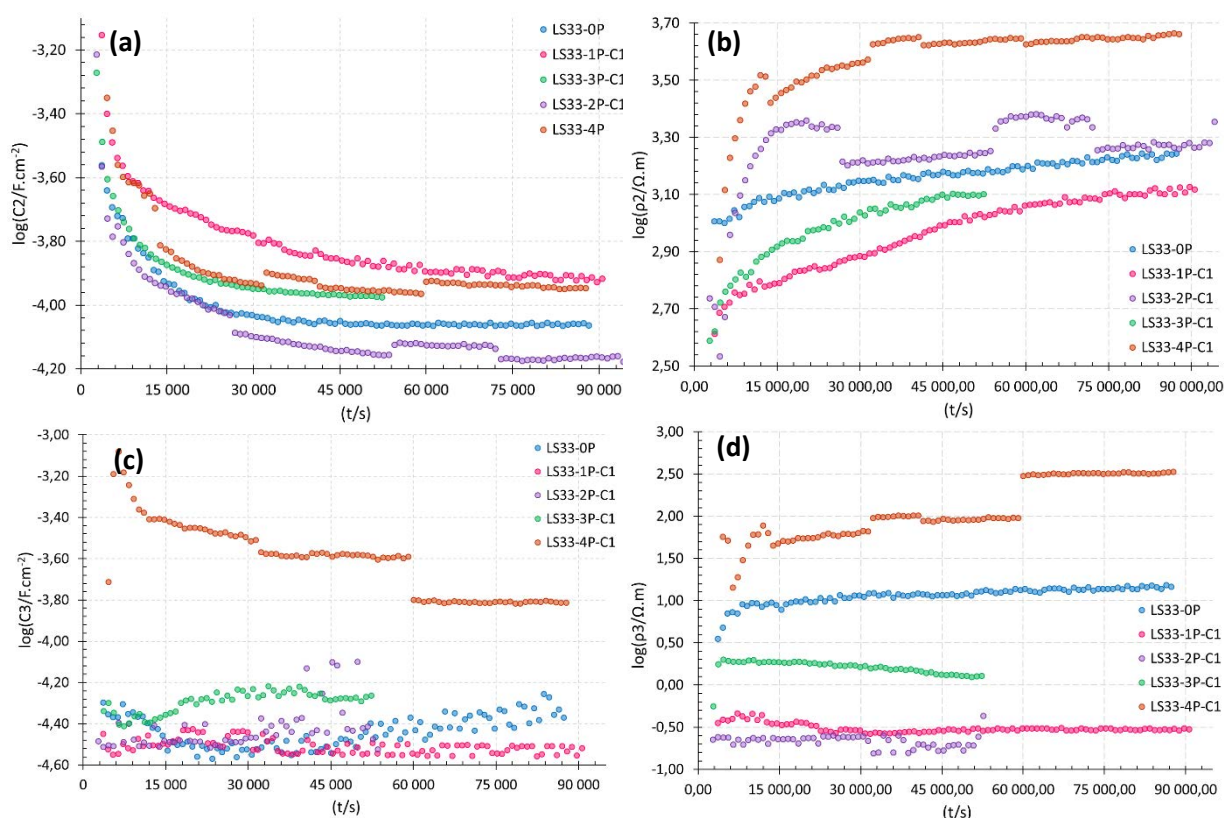


Figure 4.46 : a. Diagrammes représentant le log de la capacité en fonction du temps, contribution 2 ; b. Diagrammes représentant le log de la résistivité en fonction du temps, contribution 2 ; c. Diagrammes représentant le log de la capacité en fonction du temps, contribution 3 ; d. Diagrammes représentant le log de la résistivité en fonction du temps, contribution 3 ; pour les verres LS33-0P ; 1P ; 2P ; 3P et 4P à $T_N = 440^\circ\text{C}$.

Nous avons ensuite tracé de la même façon que pour le verre LS33-0P les diagrammes normalisés des verres 1P et 3P qui ne montrent pas la même évolution au cours du temps que le verre de référence LS33-0P. Ces diagrammes normalisés sont visibles en figure 4.47 et 4.48. Nous n’observons pas d’épaulement pour LS33-1P et -3P dans la zone se trouvant autour de la fréquence normalisée 0, mais un affinement du pic de phase, ainsi qu’un faible décalage en fréquence au cours du temps.

Nous pouvons alors émettre l’hypothèse de deux mécanismes de nucléation très différents. L’un centré sur le phosphore et plus « homogène » [79-81], l’autre centré sur l’apparition de phases nucléantes (méta ou disilicate de lithium) au niveau des défauts de structure du verre. [54]

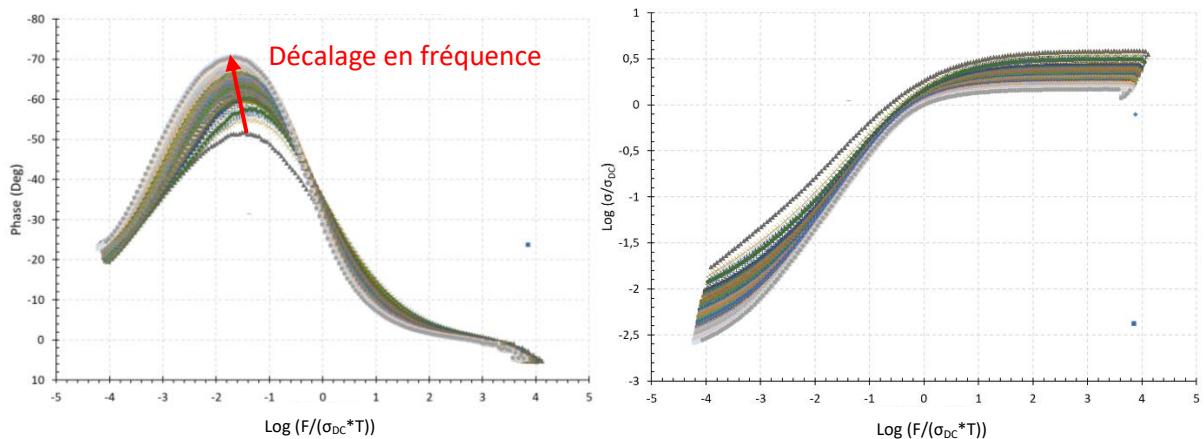


Figure 4.47 : Diagrammes normalisés de Bode pour le verre LS33-1P durant le traitement thermique de nucléation, mesurés pendant 25h à 440°C, $\Delta E = 200$ mV, 19 points par décade, 10^6Hz - 10^{-2}Hz , normalisés d’après T et σ_{DC} du verre.

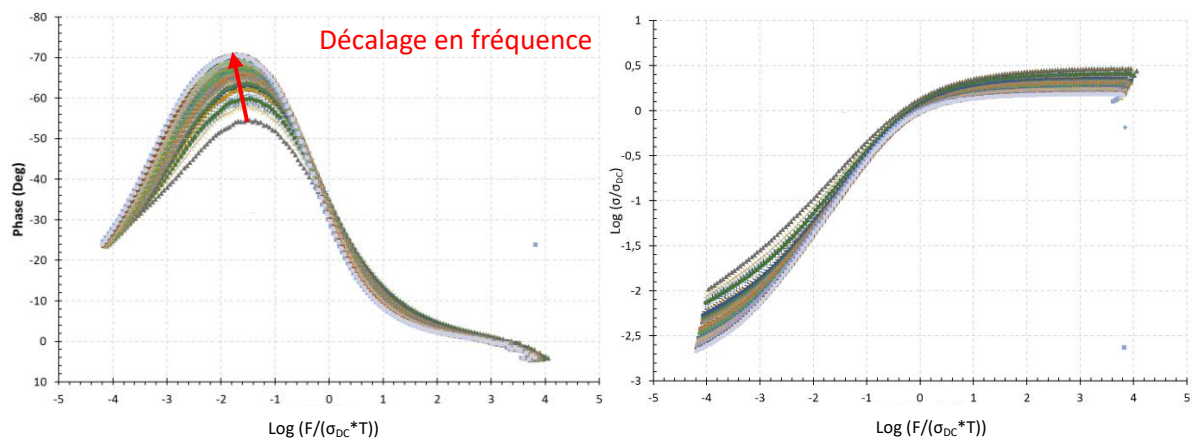


Figure 4.48 : Diagrammes normalisés de Bode pour le verre LS33-3P durant le traitement thermique de nucléation, mesurés pendant 25h à 440°C, $\Delta E = 200$ mV, 19 points par décades 10^6 Hz- 10^{-2} Hz, normalisés d'après T et σ_{DC} du verre.

4.6. ETUDE DE LA CRISTALLISATION DES VERRES LS33-XP PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE

4.6.1. Cristallisation dans le verre LS33 (référence) : Observations *ex situ*

Nous avons commencé à étudier la cristallisation par spectroscopie d'impédance, pour le verre LS33-OP. Nous avons réalisé un traitement thermique de nucléation à 440°C pendant 25h, puis un traitement thermique de croissance à 550°C de 1h, 2h, 3h ou 4h. Les résultats obtenus par spectroscopie d'impédance sont comparés aux analyses DRX et Raman réalisées au paragraphe 4.2.3.

Lors de la cristallisation les différentes contributions susceptibles d'être rencontrées au cours des mesures d'impédance sont les suivantes :

- Verre : une ou deux contributions en cas de séparation de phase.
- Cristaux : deux contributions minimum, métasilicate et disilicate de lithium. D'autres contributions sont attendues en cas d'anisotropie des cristaux.
- Carbonate de lithium : artefact en dessous de 150°C (dû à l'hydrolyse de la surface de l'échantillon par l'eau de l'atmosphère et la réaction avec CO₂ présent dans l'atmosphère).
- Interfaces intérieures : verre/cristal, souvent cristaux séparés par un film de verre résiduel.
- Interfaces extérieures : verre/électrode ; cristal/électrode

La figure 4.49 montre un exemple de diagramme de Nyquist pour chaque temps de croissance. Les capacités des différentes contributions observées par ces analyses en spectroscopie d'impédance sont représentées en figure 4.50. L'avantage de cette représentation est que les phases de densités et compositions similaires sont situées dans la même gamme de capacités. Il est donc plus simple d'observer l'apparition de nouvelles phases et donc attribuer plus facilement les contributions.

Au bout d'une heure de croissance à 550°C, deux contributions sont mises en évidence, le verre avec une capacité de 1.10^{-11} F.cm⁻² et du carbonate de lithium avec une capacité située entre 1.10^{-8} et 1.10^{-7} F.cm⁻². A ce stade de croissance, nous attendions une contribution supplémentaire correspondant aux cristaux de silicate de lithium. En effet, lorsque l'on se rapporte à l'étude de croissance réalisée précédemment le taux de cristaux dans le verre devrait être proche de 50%. Néanmoins, la cristallisation de ce verre étant « explosive », il est possible qu'un léger décalage en température ait pu engendrer un retard de cristallisation dans le matériau.

Après une deuxième heure de croissance, nous commençons à voir apparaître la contribution des cristaux de méta et de disilicate de lithium ; la capacité de cette contribution est située entre 3.10^{-10} et 3.10^{-9} F.cm⁻² (figure 4.50). Ces capacités sont très proches de celles du verre. Cela est cohérent puisque la structure chimique du verre et des cristaux sont très proches, tout comme leurs compositions et leurs densités. A ce temps de croissance, nous voyons aussi apparaître une contribution correspondant aux joints de grains du matériau à une capacité 3.10^{-8} F. cm⁻². Cette contribution correspond aux interfaces entre les cristaux séparés par un film de verre résiduel.

Lorsque le temps de croissance continue d'augmenter, la capacité associée aux cristaux diminue elle aussi, passant d'un minimum de 1.10^{-9} F pour 2h de croissance à 1.10^{-10} F pour 4h de croissance. Cela peut s'expliquer par la croissance de la phase majoritaire qui est le disilicate de lithium. Sa permittivité

diélectrique est plus faible que celle du métasilicate de lithium, l'écart est d'environ 1000, comme visible dans la figure 4.51, ce qui indique un chemin prédominant pour les ions lithium. Le disilicate de lithium se présentant sous forme de feuillets, avec tous les ions lithium sur un même plan (figure 1.20), contrairement au métasilicate où ils sont sur différents plans. [45 ; 125 ; 165] Il est donc plus facile pour les ions lithium de se déplacer dans le disilicate de lithium que dans le métasilicate de lithium. C'est pourquoi sa permittivité diélectrique est plus faible que celle du métasilicate de lithium. De plus, la permittivité diélectrique diminue fortement avec l'augmentation du temps de croissance, car la distance entre les cristaux de disilicate de lithium diminue, favorisant probablement le passage des ions entre les cristaux.

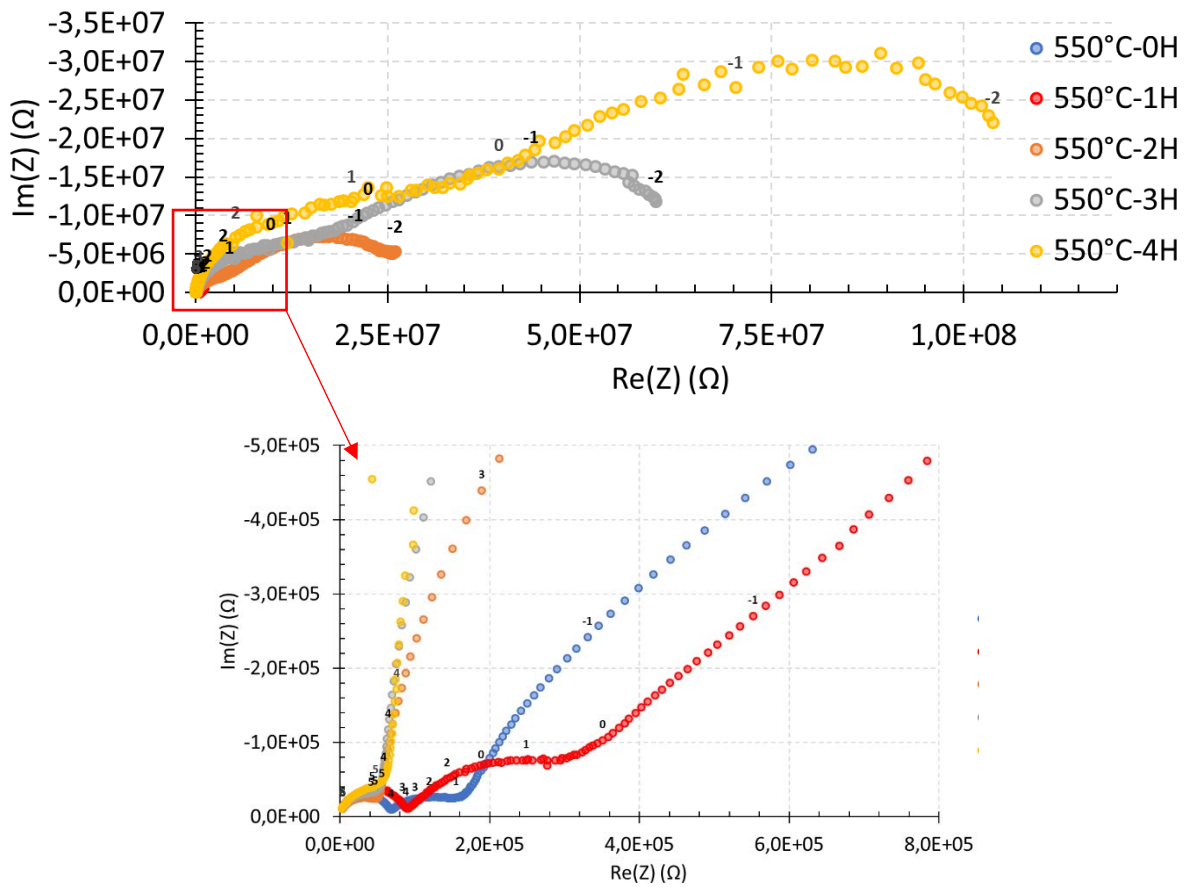


Figure 4.49 : Diagrammes de Nyquist des verres LS33-OP après traitement thermique de nucléation de 25h à 440°C, à différents temps de croissance à 550°C, mesuré à 130°C, $\Delta E = 200$ mV, 19 points par décades, 10^6Hz - 10^{-2}Hz

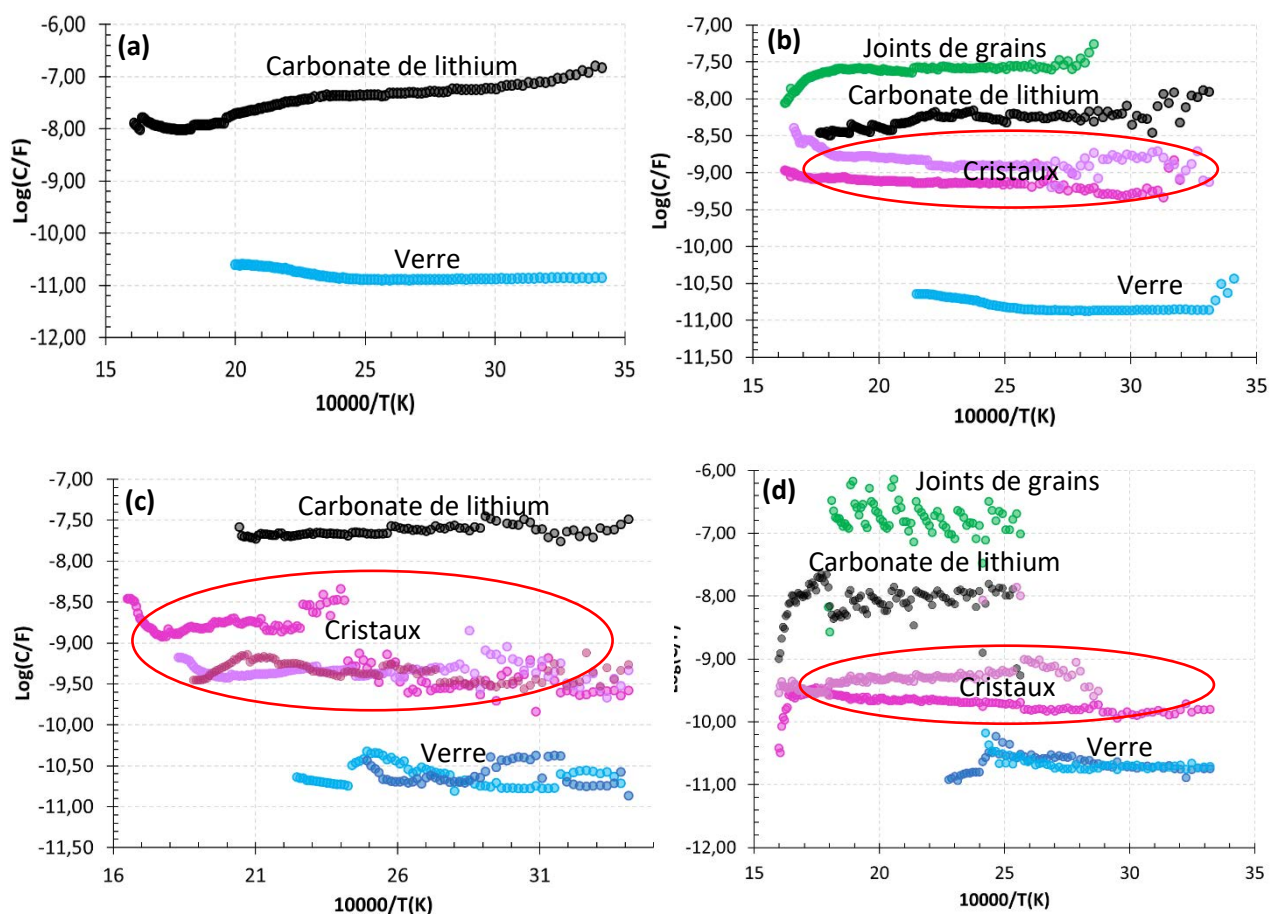


Figure 4.50 : Valeur des capacités des différentes contributions dans le verre LS33-OP, représentées en log, lors de la cristallisation à 4 temps de croissance : a. 1h, b. 2h, c. 3h et d. 4h à 550°C. Mesurées à basse température, de 25 à 300°C. $\Delta E = 200$ mV, 19 points par décade, $10^6\text{Hz}-10^{-2}\text{Hz}$

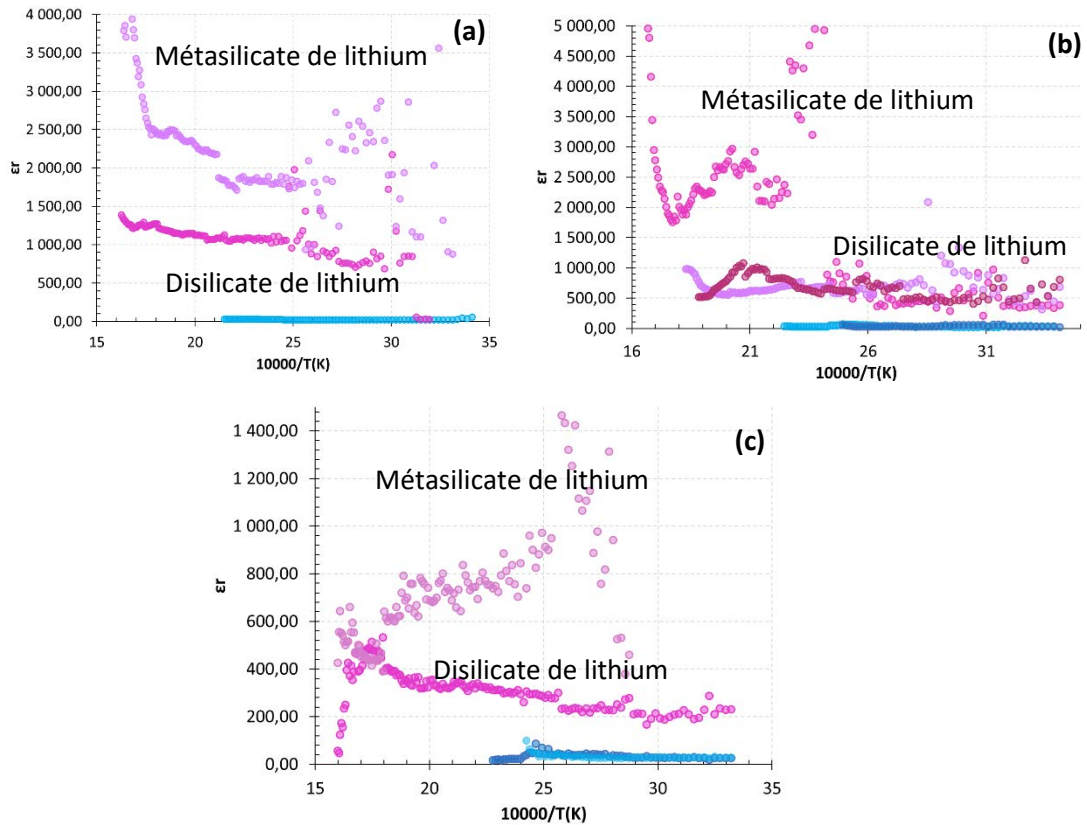


Figure 4.51 : Valeur des permittivités diélectriques des différentes contributions dans le verre LS33-OP, lors de la cristallisation à 3 temps de croissance : a. 2h, b. 3h et c. 4h à 550°C. Mesurées à basse température, de 25 à 300°C. $\Delta E = 200 \text{ mV}$, 19 points par décades, $10^6 \text{ Hz} \cdot 10^{-2} \text{ Hz}$

La taille des cristaux est considérée constante en fonction du temps pour ces calculs car un écart à la courbe de croissance est avéré par l'absence de cristaux après une heure de traitement thermique à 550°C.

4.6.2. Cristallisation du verre LS33 : mesure d'impédance *in situ*

Dans la suite de notre étude, nous avons étudié la cristallisation *in situ* du verre LS33-OP par spectroscopie d'impédance à 550°C pendant 7h (DRX et Raman, *in situ* et *ex situ* ont montré qu'à cette température la cristallisation était terminée au bout de 7h). Un exemple de diagramme de Nyquist est donné en figure 4.52.

En figure 4.53 sont présentés les diagrammes normalisés de cette étude, où est tracée la phase en fonction du Log de la fréquence normalisée, pour différents temps de croissance (présenté en légende en heure). Comme nous sommes à une température relativement haute, nous n'avons pas accès aux contributions du verre dans l'échantillon, car elles se situent à une fréquence plus haute que la limite de mesure du potentiostat. Nous avons néanmoins accès aux contributions des cristaux, ceux-ci sont légèrement écartés par une contribution d'inductance présente dans la même gamme de fréquence que les cristaux de méta et disilicate de lithium. Cela rend leur étude par spectroscopie d'impédance compliquée.

La 1^{ère} contribution correspondant aux cristaux est visible à partir de 2h de mesure, à une fréquence normalisée d'environ 1.10^4 , ainsi qu'une capacité d'environ 1.10^{-8} F.cm⁻², typique de la phase cristallisée (méta ou disilicate de lithium). Lorsque l'on compare avec l'étude DRX *in situ* présentée précédemment dans ce chapitre en figure 4.15, on remarque que la première phase à apparaître est la phase de disilicate de lithium.

Une 2^{ème} contribution est associée à une capacité typique des phases cristallines de ce verre, $C = 1.10^{-8}$ F.cm⁻², et une fréquence de résonance normalisée autour de 3.10^2 . Cette contribution correspond au métasilicate de lithium, d'après l'analyse DRX *in situ*, de plus la structure du méta silicate permet une conduction ionique moindre par rapport au disilicate de lithium. Il est donc logique que la contribution du métasilicate de lithium se trouve à une fréquence de résonance plus basse que celle du disilicate de lithium.

Au-dessus des fréquences normalisées de 10, nous avons uniquement accès aux interfaces du matériau (verre/électrode, cristaux/électrode, verre/cristal). Nous observons que le pic correspondant aux interfaces, change de forme au cours du temps et sa largeur à mi-hauteur diminue. Nous supposons qu'il s'agit d'une modification de la nature des interfaces entre l'échantillon et les électrodes puisque le verre est progressivement remplacé par des cristaux.

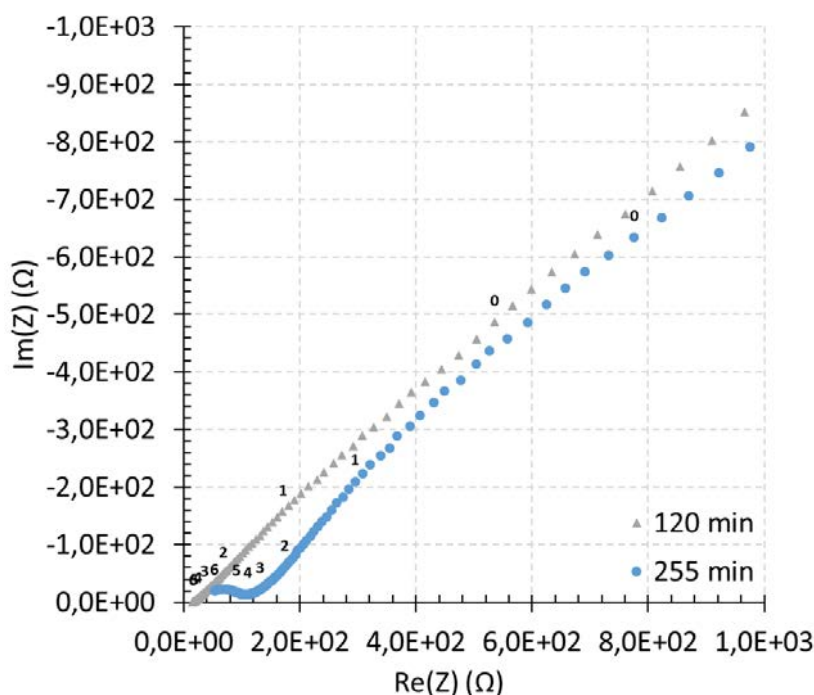


Figure 4.52 : Diagrammes de Nyquist du verres LS33-OP après traitement thermique de nucléation de 25h à 440°C, pendant traitement thermique de croissance à 550°C, deux temps de croissances sont présentés, 120 min et 255min, $\Delta E = 200$ mV, 19 points par décades, 10^6 Hz- 10^{-2} Hz

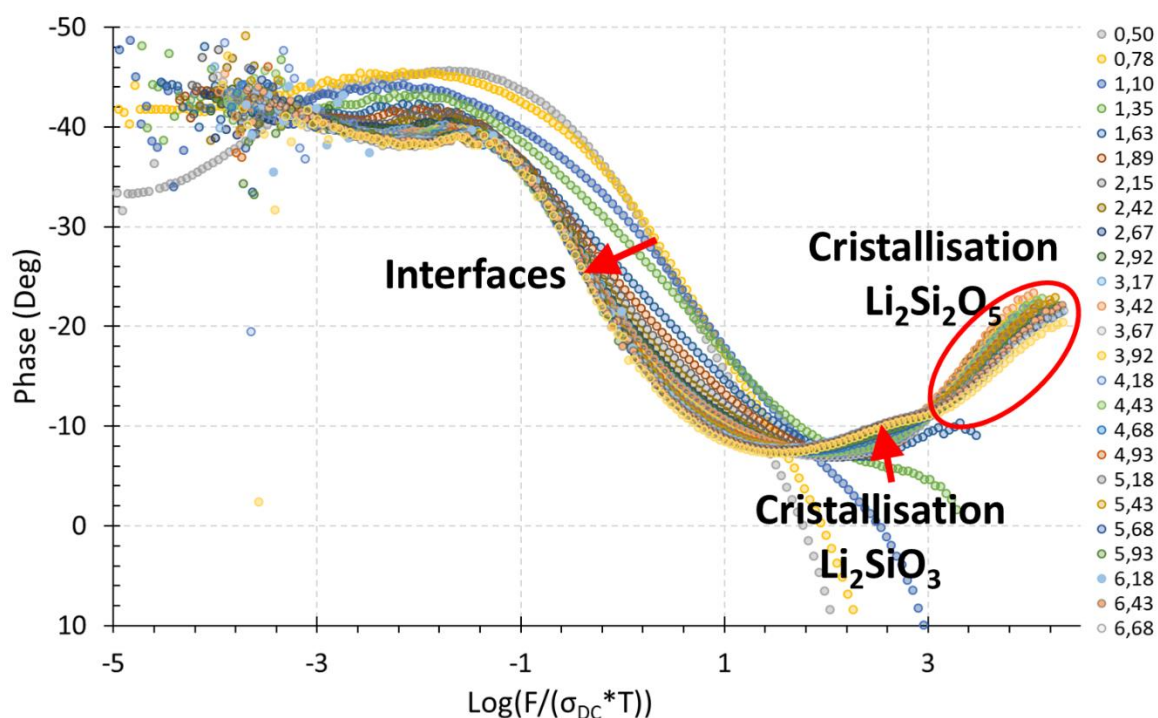


Figure 4.53 : Diagrammes normalisés de Bode pour le verre LS33-OP durant traitement thermique de cristallisation, mesurés pour différents temps de croissances indiquées à droite de la figure en heure à 550°C, $\Delta E = 200$ mV, 19 points par décades, $10^6\text{Hz}-10^{-2}\text{Hz}$, normalisés d'après T et σ_{DC} des cristaux.

4.6.3. Cristallisation dans le verre LS33 contenant du phosphore comme agent de nucléation, : Observations *ex situ*

Ici nous cherchons à comparer la cristallisation du verre LS33-OP aux verres contenant du phosphore comme agent de nucléation aux taux de 1 ; 2 ; 3 et 4% massique de P_2O_5 . Pour cela nous avons réalisé des traitements thermiques *ex situ*, une nucléation à 440°C pendant 25h, puis une cristallisation de 1h à 550°C. Un exemple de diagrammes de Nyquist correspondant est reporté en figure 4.54.

Malheureusement, comme visible dans l'étude de la cristallisation *ex situ* du verre sans phosphore, le temps de cristallisation n'était pas suffisant pour voir apparaître des cristaux dans ces échantillons (par DRX et pas spectroscopie d'impédance). Nous n'avons pas eu le temps d'effectuer des mesures *ex situ* à des temps de croissance plus longs. Néanmoins cette étude nous apporte tout de même certaines informations importantes.

Nous voyons sur les diagrammes de Nyquist en figure 4.53 que la contribution du carbonate de lithium entre 10^5 et 1Hz est plus importante pour les verres LS33-1P et 2P, ce qui peut signifier que la couche de carbonate est plus épaisse sur ces échantillons.

L'évolution des capacités de chaque contribution est représentée en figure 4.55, pour les 5 pourcentages massiques de phosphore dans LS33. Nous remarquons que le verre LS33-OP ne présente que deux contributions (verre et carbonate de lithium) comme évoqué précédemment. Nous attendons deux contributions pour les taux de phosphore supérieurs, mais nous voyons apparaître pour 1, 2 et 4 pourcents massiques de phosphore, de nouvelles contributions ne correspondant pas à

la phase de disilicate de lithium (seule phase visible en DRX *in situ*). En comparant avec les analyses Raman réalisées sur ces échantillons (figure 4.56), nous remarquons la présence d'unités orthophosphates non visibles en DRX. Nous supposons donc que cette contribution correspond à ces unités désordonnées regroupées en zones enrichies en lithium et orthophosphates dans le verre.

Il est tout de même assez étrange de ne pas trouver la contribution de ces unités orthophosphate dans le verre 3P. L'hypothèse mise en avant est que la cristallisation de la phase de disilicate de lithium a commencé dans le verre LS33-3P, autour des unités phosphates, cette couche de disilicate de lithium pourrait donc écranter les unités orthophosphates. En effet, nous observons tout de même deux interfaces matériau/électrodes au cours de ces mesures ce qui montre bien qu'une phase différente du verre est apparue dans l'échantillon.

L'analyse du verre LS33-4P est assez intéressante, nous remarquons à basse température la présence de la contribution des orthophosphates. Lorsque cette contribution disparaît, autour de 130°C, les capacités correspondantes aux phases vitreuses augmentent pour atteindre des capacités proches de celles associées aux phases de méta et de disilicate de lithium. Ceci montrerait aussi que le phosphate de lithium est écrané par l'apparition de la phase de disilicate de lithium et donc validerait l'hypothèse évoquée pour le verre 3P.

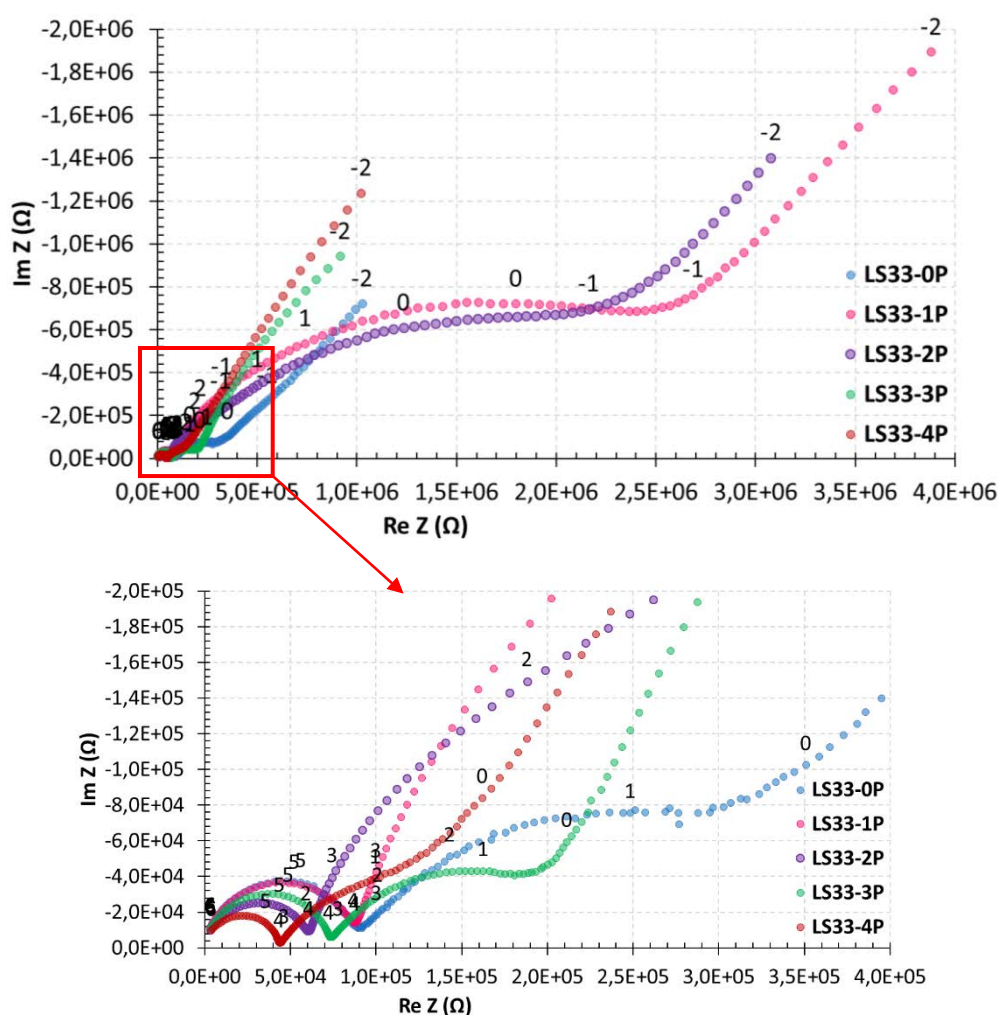


Figure 4.54 : Diagrammes de Nyquist des verres LS33-xP après traitement thermique de nucléation de 25h à 440°C et 1h de croissance à 550°C, mesuré à 130°C, $\Delta E = 200$ mV, 19 points par décades, 10^6 Hz- 10^{-2} Hz

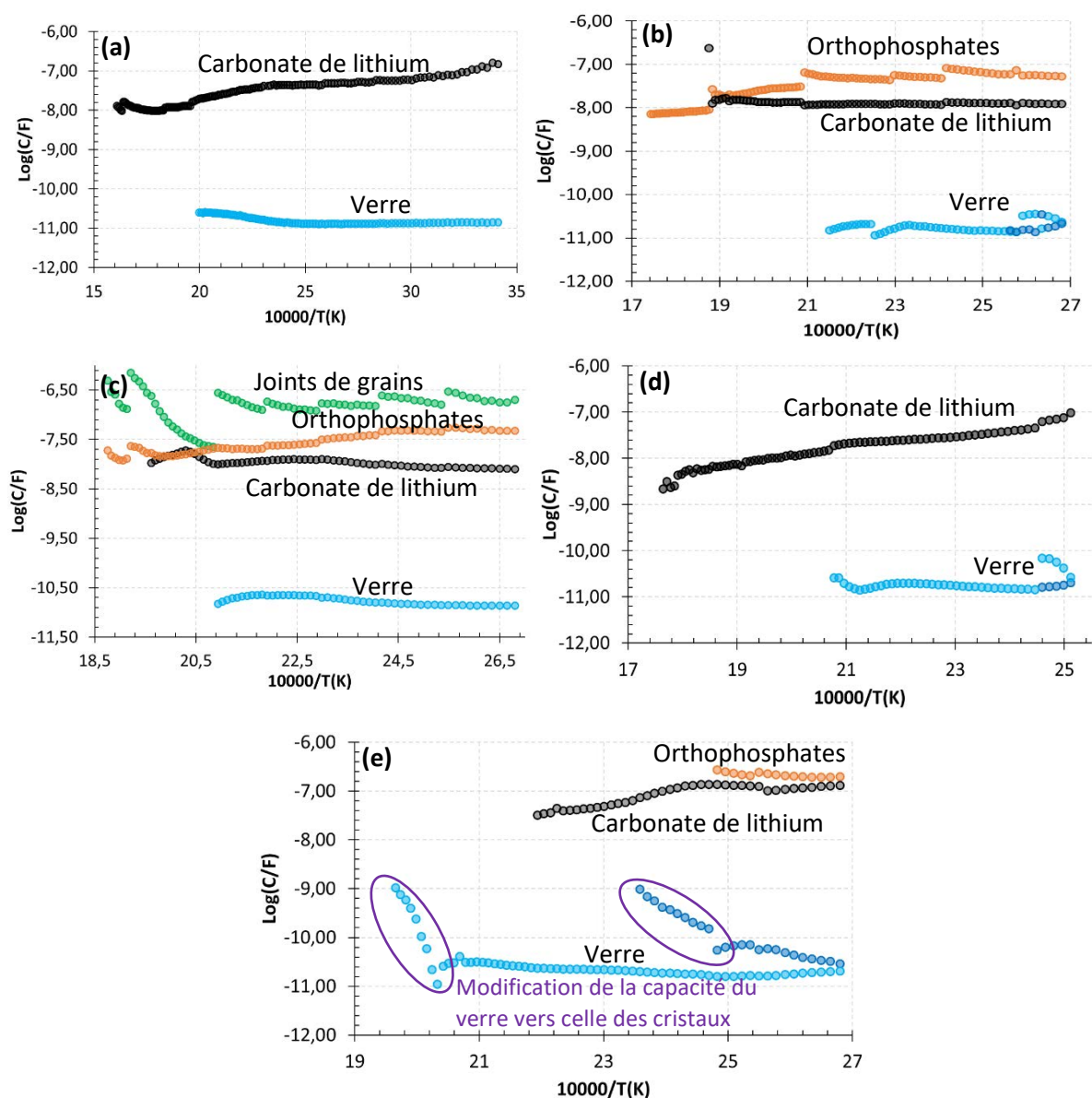


Figure 4.55 : Valeurs des capacités des différentes contributions des verre a. LS33-0P, b. LS33-1P, c. LS33-2P, d. LS33-3P, e. LS33-4P, représentées en log, après 1h de croissance à 550°C. Mesurées à basse température, de 75°C à 300°C. $\Delta E = 200$ mV, 19 points par décade, 10^6 Hz- 10^{-2}

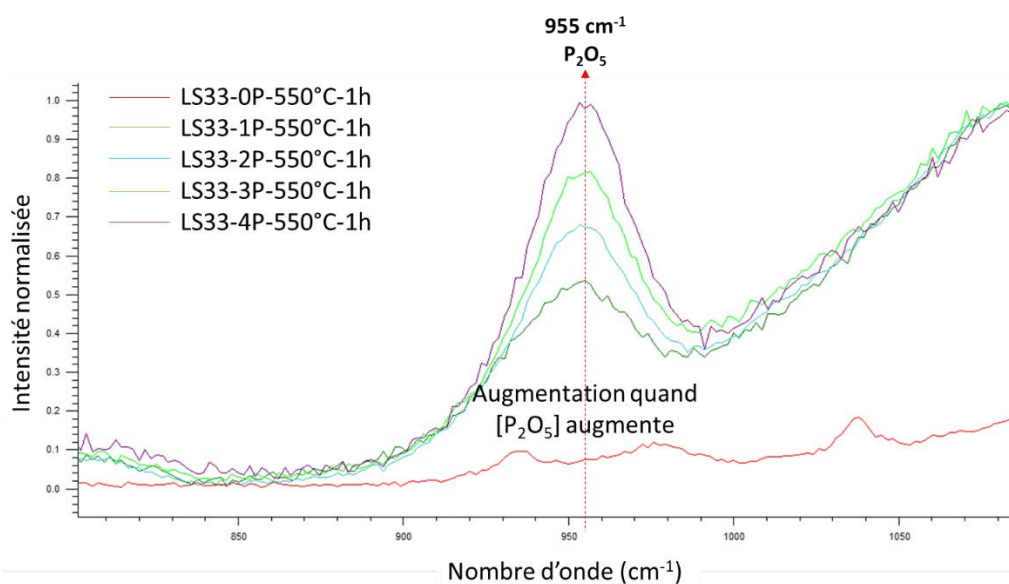


Figure 4.56 : Spectres Raman des verres LS33-0P à 4P centré sur le pic des orthophosphates à 955 cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation symétrique des unités tétraédriques PO_4 , nucléés à 440°C pendant 25h, 1h de croissance à 550°C , objectif x50, laser 532nm

4.6.3. Cristallisation dans le verre LS33 avec agents de nucléation, phosphore : mesure d'impédance *in situ*

Afin de compléter l'étude sur la cristallisation des verres de silicate de lithium contenant du phosphore, nous avons réalisé des mesures de cristallisation *in situ* sur chacune des compositions de verre LS33 avec 0 ; 1 ; 2 ; 3 et 4% massique de P_2O_5 . Les résultats de cette étude sont présentés ci-dessous, sous forme de diagrammes normalisés, ceux-ci présentent l'évolution des diagrammes de phases du matériau en fonction du temps de croissance des verres LS33-0P-1P-2P-3P et 4P au cours de la cristallisation à 550°C , ils sont présentés en figure 4.53 et 4.57.

Ces diagrammes nous montrent que la contribution de l'inductance présente au début des mesures, due aux fils du montage d'impédance et du potentiostat, s'efface au cours du temps, ce qui est dû à l'apparition de phases cristallines dans le matériau, plus la contribution des cristaux est importante, moins il nous est possible d'observer la contribution de l'inductance. En effet, la zone de fréquence dans laquelle apparaît la contribution des cristaux dans le verre OP (log de la fréquence normalisée entre 2 et 4) et la diminution de la contribution de l'inductance dans les verres contenant du phosphore est la même (log de la fréquence normalisée entre 2 et 4). Nous remarquons aussi, lors de l'augmentation du temps de croissance, sur les verres LS33 contenant du phosphore, l'augmentation de la contribution d'une interface. Cela corrèle avec l'apparition de cristaux dans la structure puisque cette interface peut correspondre à l'interface cristal/verre, qui augmente elle aussi quand la taille des cristaux augmente.

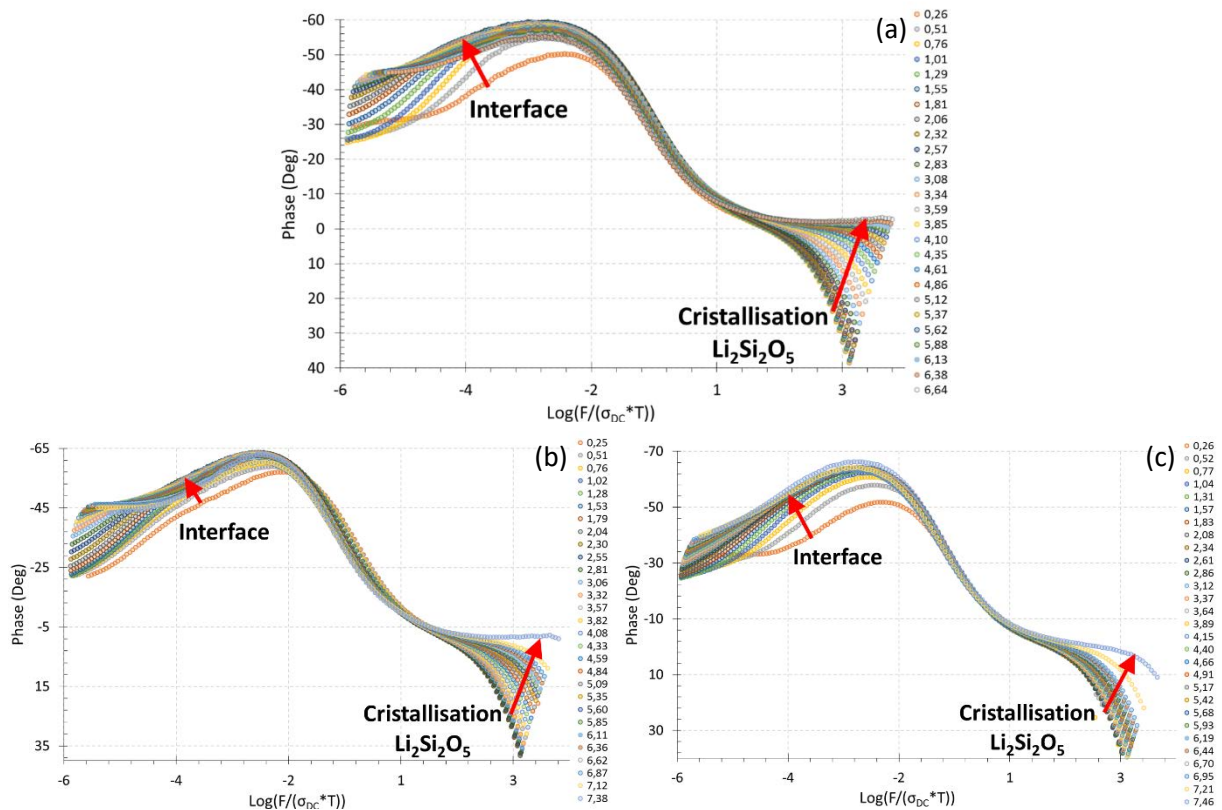


Figure 4.57 : Diagramme normalisé de Bode des verres durant le traitement thermique de cristallisation, mesurés pendant 7h à 550°C, $\Delta E = 200$ mV, 19 points par décade, 10^6Hz - 10^{-2}Hz , normalisés d'après T et σ_{DC} des cristaux.

a. Verre LS33-1P ; b. Verre LS33-2P ; c. Verre LS33-3P

Afin de confirmer la présence de phases cristallines dans les verres, nous avons réalisé des analyses DRX *post-mortem* des échantillons ayant subi un cycle de cristallisation à 550°C pendant 7h en impédance *in situ*. Ces diffractogrammes sont présentés en figure 4.58. Nous remarquons alors que chaque échantillon présente des cristaux. Mais leur taux de cristallisation et la taille des cristallites sont différents. Ce qui est appuyé par l'imagerie MEB présentée en figure 4.59, où nous remarquons que la microstructure des vitrocéramiques est différente lorsque nous ajoutons du phosphore dans les verres. Les cristaux de disilicate de lithium sont d'environ 30 nm pour chaque échantillon mais ils sont répartis différemment. Dans le LS33-0P les cristaux sont présents dans tout le volume du matériau. Les verres LS33-2P et 3P montrent deux domaines, un domaine cristallisé, contenant les cristaux de disilicate de lithium (domaine en clair dans les images MEB) et un domaine amorphe, dont la DRX montre que ce domaine est plus important quand le taux de phosphore augmente. Le verre LS33-4P présente des fractures dans sa structure pouvant expliquer les différences observées en impédance. Les particules d'environ 200 nm de diamètre de forme irrégulière sont des résidus de silice vitreuse suite à l'attaque acide effectuée sur les échantillons.

La phase majoritaire de chaque verre reste néanmoins le disilicate de lithium. Le tableau 4.7 regroupe les tailles des cristallites calculées d'après la formule de Scherrer (4.1). Chaque composition de verre analysée présente deux phases lors de sa cristallisation, une phase de disilicate de lithium et une phase de silice (quartz). Le verre LS33-4P fait exception à cela en présentant une 3^{ème} phase cristalline, $\text{Li}_2\text{Si}_3\text{O}_7$, orthorhombique avec une structure lamellaire très proche de celle du disilicate de lithium. La

présence de cette 3^{ème} phase indique un déséquilibre dans la structure de ce verre dû à la présence d'une quantité de phosphore trop importante dans la composition. [166]

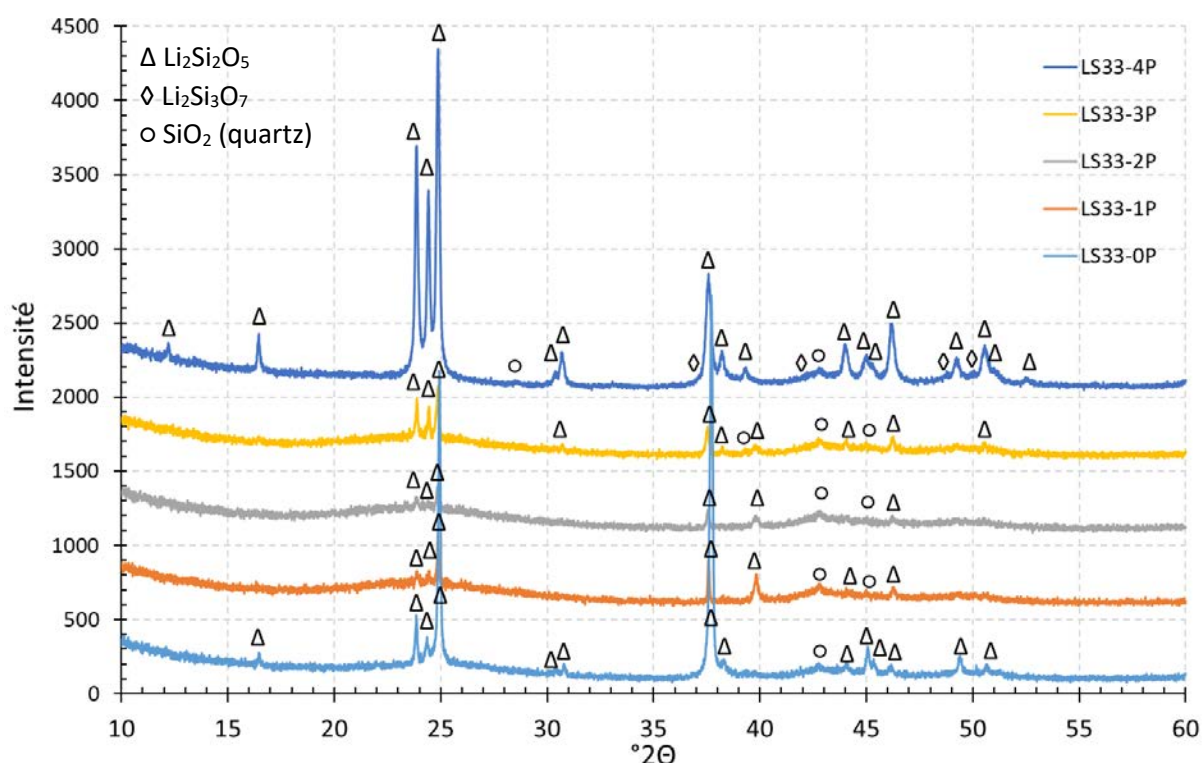


Figure 4.58 : Diffractogrammes X des verres LS33-0P ; 1P ; 2P ; 3P et 4P après mesure d'impédance in situ à 550°C pendant 7h

Tableau 4.7 : Tailles des cristallites des verres LS33-0P ; 1P ; 2P ; 3P et 4P après mesure d'impédance in situ à 550°C pendant 7h

%P (%wt)	0	1	2	3	4
$L_{(130)}$	20,79	11,21	7,64	27,46	14,42
$L_{(040)}$	9,40	19,50	11,10	21,87	13,09
$L_{(111)}$	19,79	34,97	17,08	41,17	10,58

Nous observons que la taille des cristallites dépend beaucoup du plan considéré, nous avons donc des cristallites très anisotropes correspondant à des dendrites.

Les diagrammes normalisés l'ont été d'après la conductivité DC des cristaux. Le log de cette conductivité a été reporté en fonction du temps dans le diagramme en figure 4.60, pour chaque composition de verre LS contenant du phosphore. Nous remarquons que le log de la conductivité DC diminue quand le temps de cristallisation augmente. Cela est cohérent avec la diminution de quantité de phase vitreuse et l'augmentation de la quantité de phase cristalline moins conductrice que la phase vitreuse.

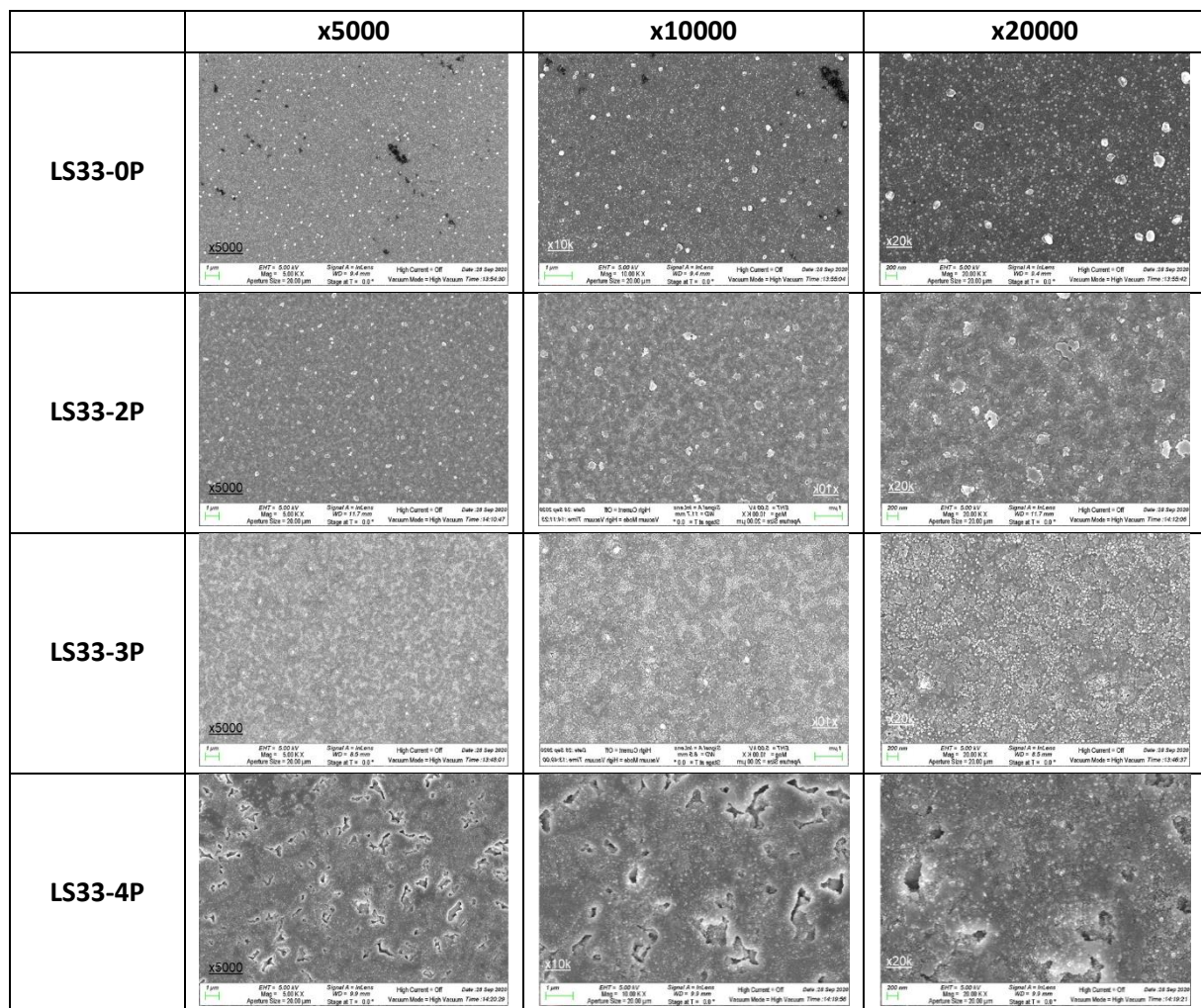


Figure 4.59 : Images MEB des verres LS33-0P, 2P, 3P et 4P, après mesure d'impédance in situ à 550°C pendant 7h à 3 grossissements différents, détecteur InLens, 5kV, WD = 9,9mm, après attaque acide HF 0,5%M pendant 30 secondes.

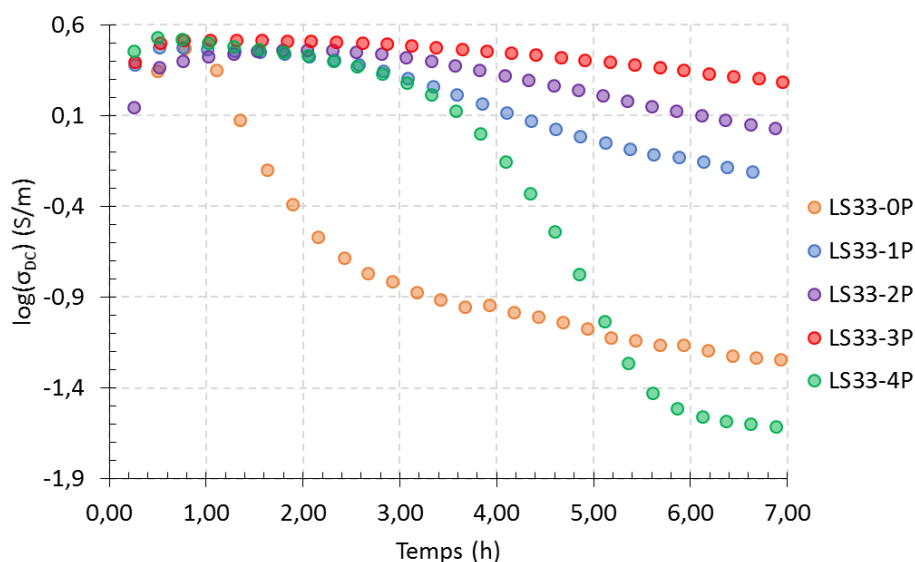


Figure 4.60 : Evolution du $\log(\sigma_{DC})$ des cristaux LS33-0P ; 1P ; 2P ; 3P et 4P en fonction du temps, pendant la mesure d'impédance *in situ* à 550°C pendant 7h, en accord avec la DRX

Notre courbe de référence est la courbe correspondant à la composition LS33-0P. L'évolution de cette courbe est similaire à celle de la croissance cristalline *ex situ* présentée au paragraphe 4.2.3. En effet, nous observons une chute rapide de la conductivité DC de cet échantillon à partir d'une heure de cristallisation à 550°C, ce qui correspond au temps déterminé précédemment où nous observons une augmentation importante de la quantité de cristaux dans l'échantillon, début de la cristallisation « explosive » en volume.

Les courbes correspondant aux compositions LS33-1P, 2P et 3P présentent des évolutions similaires de leur conductivité au cours du temps. Le log de la conductivité DC diminue quand le temps de cristallisation augmente. Néanmoins, cette diminution est bien moins significative que pour la composition sans phosphore. Il est donc cohérent que la conductivité des échantillons soit moins impactée. Nous pouvons aussi noter que la conductivité DC est moins impactée par la cristallisation lorsque le taux de phosphore augmente.

Le verre LS33-4P a une cristallisation très rapide qui engendre une forte diminution de la conductivité, plus rapide que dans les autres verres contenant du phosphore. Le taux de phosphore dans ce verre est trop important, ce qui engendre une modification de son cycle de céramisation que nous n'avons pas étudié ici. Néanmoins, cela nous apporte une limite dans l'utilisation du phosphore.

L'hypothèse avancée afin d'expliquer l'évolution des courbes du $\log(\sigma_{DC})$ des cristaux en fonction du temps (à 550°C), est très proche de celle exprimée sur l'impact du taux de phosphore lors de la nucléation. Les nucléi étant mieux répartis dans le volume du verre, par extension les cristaux eux aussi sont mieux répartis dans le volume du verre lors de la cristallisation. Les cristaux croissent autour de zones enrichies en orthophosphate et préétablies dans le volume du verre. Les cristaux étant plus petits et mieux répartis dans le volume du verre, les ions sont moins ralentis dans leur déplacement dans le matériau car cela engendre aussi une meilleure répartition dans le volume du verre.

Les schémas des figures 4.61 à 4.63 résument l'hypothèse précédente de l'impact du phosphore dans les compositions de verres LS33, depuis l'étape de nucléation et pour les quantités de phosphore 0, 1 et 3% massique. Cette hypothèse se place dans la continuité de la thèse de P. Glatz ayant travaillé au cours de sa thèse sur l'impact du phosphore dans les verre LAS comme présenté au paragraphe 1.5.3. [82] L'utilisation de la spectroscopie d'impédance nous permet de montrer en plus que le phosphore augmente l'homogénéisation des verres ce qui favorise là une croissance en volume homogène.

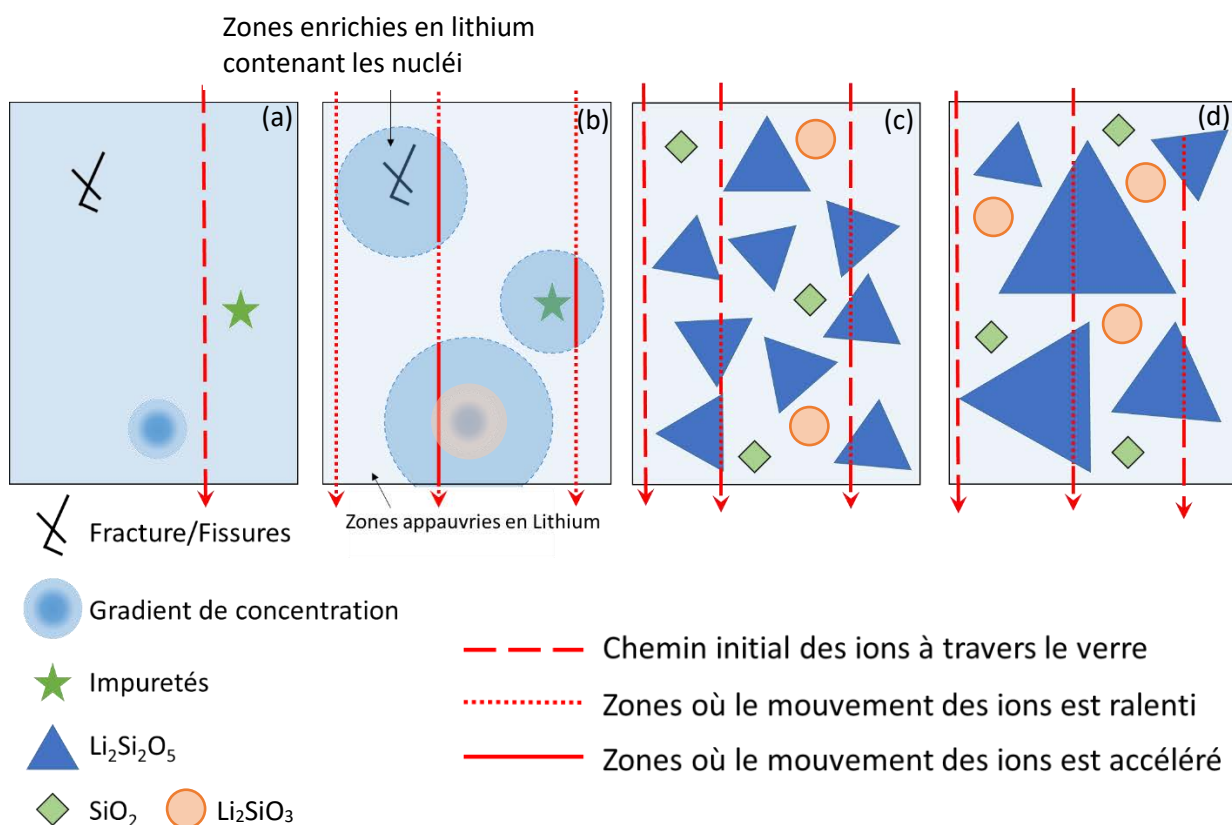


Figure 4.61 : Schéma récapitulant le mode de nucléation et de croissance du verre LS33-OP. a. Verre initial, b. Verre après nucléation à 440°C pendant 25h, c. Verre cristallisé, début de cristallisation, petits cristaux répartis dans le verre, d. Verre cristallisé, cristallisation avancée, petits cristaux disparaissant au profit des grands dans le verre.

Dans le cas du verre LS33-OP, les zones présentant un gradient de concentration sont des zones enrichies en lithium, appelées domaines de Greaves. Ces zones engendrent une composition ponctuelle du verre proche de celle du métasilicate de lithium, facilitant alors sa cristallisation.

Nous remarquons que lors de l'ajout de phosphore dans les verres LS33, celui-ci inhibe la formation de métasilicate de lithium (comme montré sur la DSC en figure 4.36). Les ions orthophosphates et pyrophosphates ayant besoin de trois ou quatre ions lithium dans leur environnement pour compenser sa charge, il semble donc probable que le phosphore se place dans ces régions de la matrice vitreuse enrichies en lithium. La présence de phosphore permet alors la création de sites de nucléation favorisés pour le disilicate de lithium et non plus pour le métasilicate de lithium (le surplus de lithium dans ces zones étant compensé par la présence de phosphore).

Plus le taux de phosphore augmente, plus les sites de nucléation sont alors remplacés par des sites enrichis en phosphate de lithium désorganisés (probablement non cristallisés).

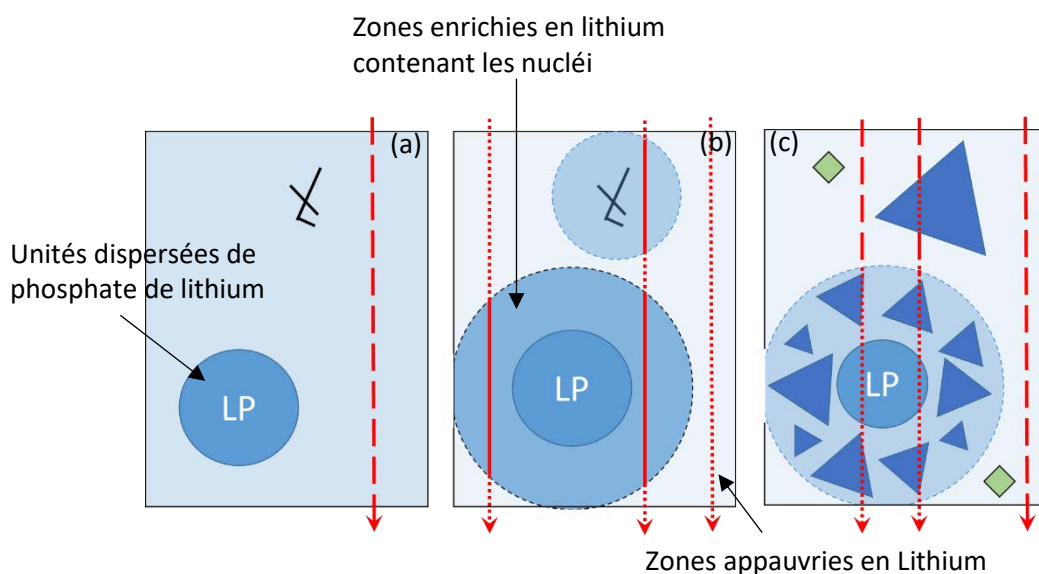


Figure 4.62 : Schéma récapitulant le mode de nucléation et de croissance du verre LS33-1P. a. Verre initial, b. Verre après nucléation à 440°C pendant 25h, c. Verre cristallisé, présentant une cristallisation homogène de disilicate de lithium autour des phosphates de lithium et des zones où la nucléation se fait encore autour de défauts de la structure.

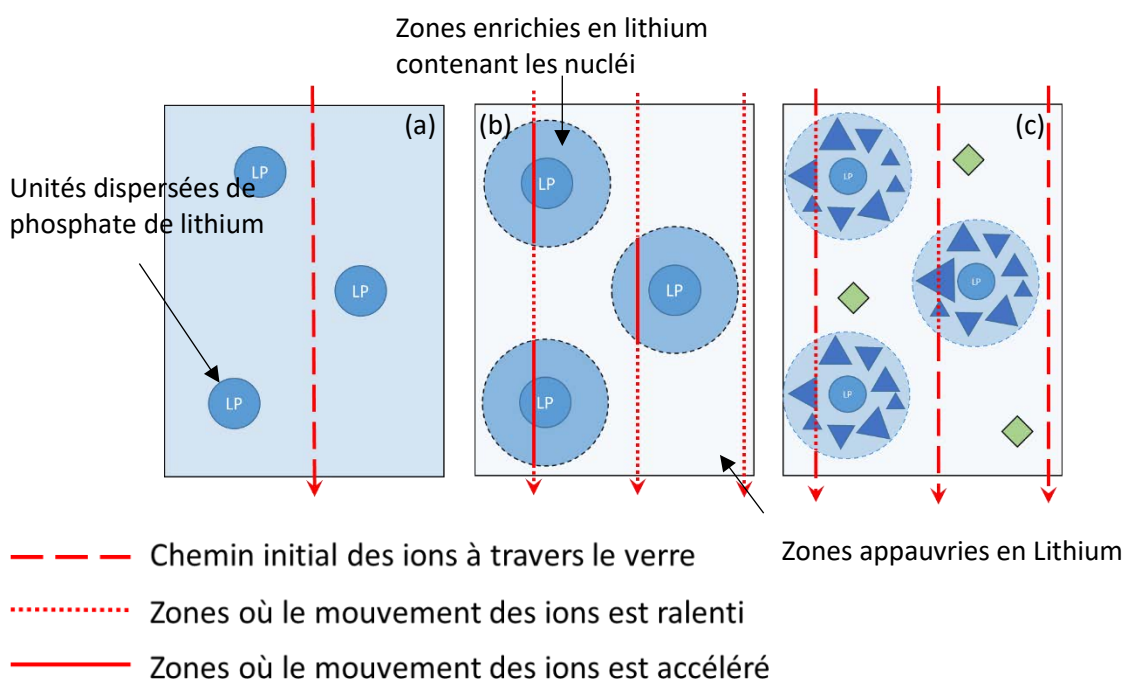


Figure 4.63 : Schéma récapitulant le mode de nucléation et de croissance du verre LS33-3P. a. Verre initial, b. Verre après nucléation à 440°C pendant 25h, c. Verre cristallisé, présentant une cristallisation homogène de disilicate de lithium autour des phosphates de lithium répartis dans toute la structure.

4.7. ETUDE DE LA SEPARATION DE PHASE PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE *IN SITU* DU VERRE LS27

La composition choisie afin d'étudier le phénomène de séparation de phase, aussi appelée démixtion, dans les verres, est $27\text{Li}_2\text{O}-73\text{SiO}_2$ (%mol), nommée LS27. Comme montré précédemment en figure 4.25, cette composition est située sous le dôme de séparation de phase, dans la zone de séparation spinodale. Grâce à ce diagramme de phase, nous savons que la température critique de démixtion de ce verre, déterminée par Konar *et al.* [56], est d'environ 900 K (627°C). En-dessous de cette température, le verre va subir une séparation en deux phases. La composition de chacune des phases formées va varier avec la température. Nous savons tout de même que l'une des phases formées sera enrichie en silice (à hauteur d'environ 95 %mol de silice dans cette phase), la seconde sera elle enrichie en Li_2O (jusqu'à environ 33 %mol de Li_2O), ces compositions sont obtenues pour un temps infini, d'après les prévisions thermodynamiques.

Afin de mieux connaître ce verre, nous avons réalisé son analyse par DSC, dont le diagramme est visible en figure 4.64 ci-dessous. Nous observons sur ce diagramme deux températures de transition vitreuse, à environ 315°C et 465°C. La présence de ces deux températures est le signe qu'une séparation de phase a bien lieu dans ce verre, où chaque phase formée a sa propre température de transition vitreuse car elles ne contiennent pas le même taux d'alcalin, donc de fondant (paragraphe 4.2.1.).

Après la séparation de phase, la phase formée la plus riche en alcalin cristallise sous forme de méta et disilicate de lithium. Le sommet de ce pic de cristallisation est à 585°C. Ce pic est large et mal défini car il survient après la séparation de phase du verre, qui peut engendrer une cristallisation lente de plusieurs phases donnant lieu en DSC à des pics de cristallisation larges.

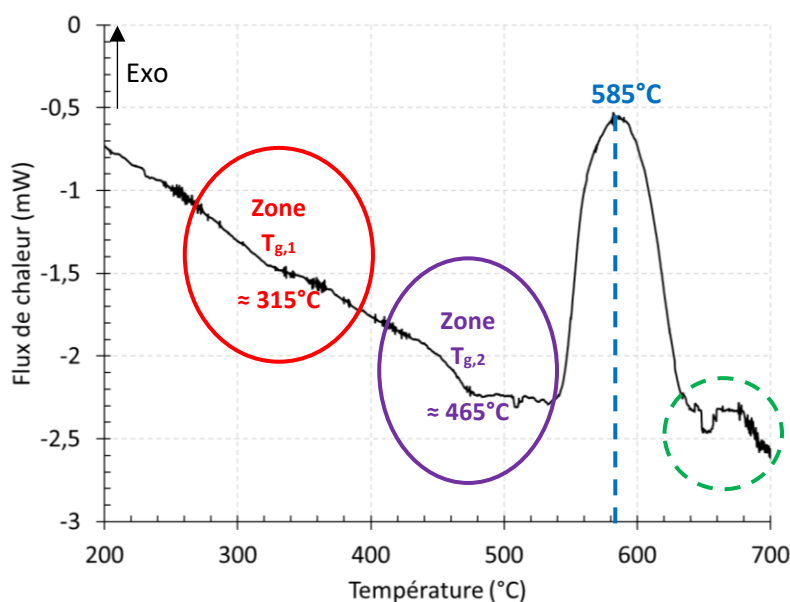


Figure 4.64 : DSC LS27-C3, 20-700°C, 2,5°C.min⁻¹, sous air (Alphagaz 1), 15mL.min⁻¹, pression atmosphérique, creuset en platine.

Une fois les phénomènes thermiques de ce verre déterminés par analyse DSC, nous avons observé sa réponse en spectroscopie d'impédance, à basse température. Chacun des verres LS réalisés dans cette thèse répond très bien en impédance dès la température ambiante. Nous avons donc pu tracer pour le verre LS27-C3 les variations de conductivité en coordonnées d'Arrhenius et reportées en figure 4.65, pour des températures allant de 20°C à 75°C. L'objectif ici était dans un premier temps de valider la faisabilité des mesures d'impédance sur ce verre et de calculer l'énergie d'activation des ions lithium, ici 0,57eV, cohérente avec la littérature. [125-127]

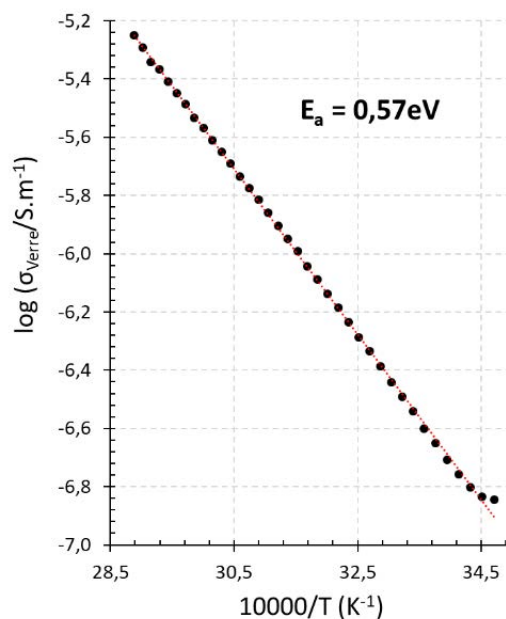


Figure 4.65 : Diagramme d'Arrhenius, en fonction de la conductivité, avant traitement thermique de séparation de phase du verre LS27.

Nous avons ensuite réalisé des mesures entre 20°C et 400°C sur le verre LS27, afin d'observer la séparation de phase dans ce verre. L'objectif était d'observer l'apparition d'un nouveau demi-cercle sur les diagrammes de Nyquist de l'échantillon, que nous pourrions alors corrélérer avec une séparation de phase dans le verre. La rampe de chauffe est très faible, environ 6°C/h, nous considérons alors qu'une rampe de chauffe si lente engendrera la séparation de phase dans le matériau grâce à un apport d'énergie thermique cumulée suffisante même si l'on se place sous la température de transition vitreuse 2 du verre.

Les mesures sont donc réalisées sur le verre LS27, et les diagrammes de Nyquist correspondant sont présentés en figure 4.66, la température de mesure est indiquée sur le diagramme. A 56,7°C, nous observons deux contributions, l'une en vert correspondant à celle du verre, dont la capacité mesurée est de l'ordre de $1.10^{-11} \text{ F.cm}^{-2}$ et sa permittivité diélectrique qui est de l'ordre de 20. La seconde contribution correspond à la couche de carbonate de lithium, qui se forme en surface des verres de lithium silicate lorsqu'ils sont exposés à l'humidité de l'air. Cette contribution de carbonate est reconnaissable principalement par sa capacité qui est de l'ordre de $1.10^{-8} \text{ F.cm}^{-2}$, comme étudié au paragraphe 4.2.4.2.

En augmentant la température de mesure, nous observons l'apparition des contributions d'interfaces et peut-être d'électrodes, leurs capacités sont de l'ordre de 1.10^{-5} F.cm⁻². Plus la température augmente, plus la contribution de la couche de carbonate disparaît, ce qui a été montré précédemment dans ce chapitre.

L'activation thermique a un fort impact sur ce verre. Plus la température augmente, plus le demi-cercle associé à la contribution du verre disparaît de la fenêtre de fréquence mesurable dans notre étude. Dès 200°C, la contribution du verre n'est presque plus visible et très difficile à décomposer. De plus jusqu'ici aucune contribution supplémentaire due à la séparation de phase n'a été observée.

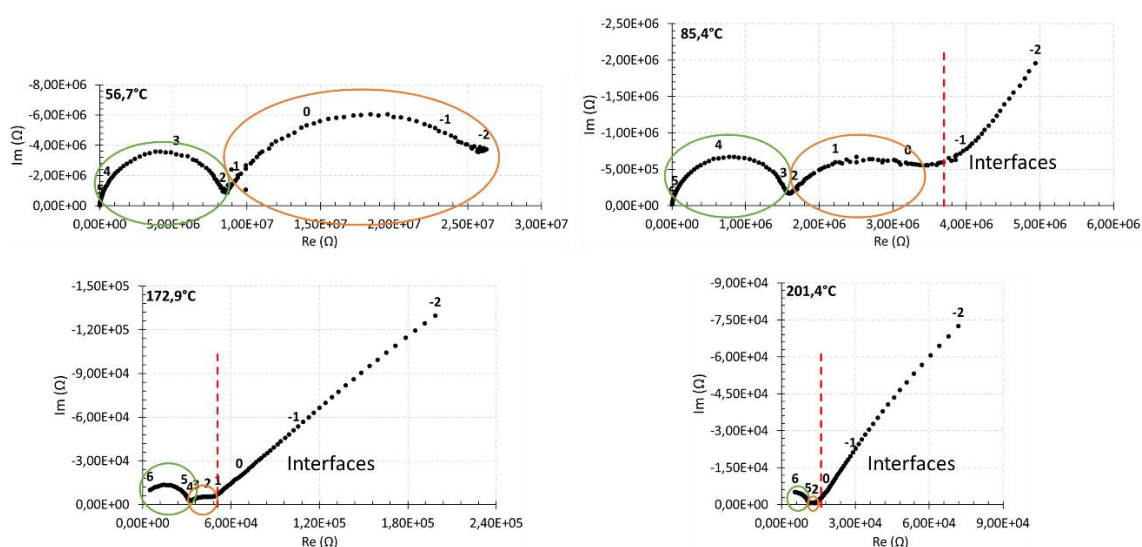


Figure 4.66 : Exemples de diagramme de Nyquist pour le verre 27Li₂O-73SiO₂ pendant traitement thermique de séparation de phase, à 4 températures différentes, notées sur les diagrammes, $\Delta E = 200$ mV, 19 points par décade, 10^6 Hz- 10^2 Hz.

Cette étude en température du verre LS27 nous a montré que ce verre ne convient pas à l'étude de la séparation de phase par spectroscopie d'impédance. En effet, aucun phénomène de séparation de phase n'a été observé dans la gamme de température où la contribution du verre est visible sur les diagrammes. Il est aussi possible que la seconde phase de verre formée soit trop résistive pour donner une contribution en spectroscopie d'impédance et nous donnera alors une nouvelle contribution d'interface correspondant à l'interface verre riche en Li⁺/verre appauvri en Li⁺. Néanmoins, là encore aucune nouvelle contribution d'interface n'a été observée en dessous de 250°C (limite d'observation de la contribution du verre), de plus il nous serait difficile de dissocier les différentes interfaces en spectroscopie d'impédance puisque dans la majorité des cas, nous avons un très large demi-cercle assez décentré qui comprend toutes les contributions d'interface de l'échantillon de verre ou de vitrocéramique (à l'exception de certains joints de grain).

Ce verre n'est donc pas un bon candidat pour l'étude de la séparation de phase dans les verres par spectroscopie d'impédance.

4.8. CONCLUSIONS DU CHAPITRE 4

L'étude des verres de silicate de lithium (LS) par spectroscopie d'impédance nous a permis d'avoir une meilleure compréhension de cette famille de matériaux, ainsi que de mettre en avant des phénomènes intervenant dans ces verres détectables par spectroscopie d'impédance, comme la nucléation ou la croissance, ou encore de tenter de corrélérer certains paramètres comme le taux de lithium et l'énergie d'activation des ions lithium des verres.

Dans un premier temps, nous avons étudié cette famille de verre LS en faisant varier le taux de lithium dans les compositions de 27 % à 36 % molaire. Cela nous a permis de mettre en évidence l'existence d'une corrélation entre le taux de lithium dans les verres et l'énergie d'activation issue de la conductivité. Deux équations reliant ces deux grandeurs ont pu être établies, l'une pour les compositions de verre situées sous le dôme de séparation de phase à des températures supérieures à 500 K et une deuxième pour les compositions situées hors du dôme.

Dans cette étude il serait intéressant d'augmenter le nombre de compositions afin de préciser les résultats.

Nous avons ensuite étudié la nucléation en utilisant la spectroscopie d'impédance. Tout d'abord de manière *ex situ*, les échantillons étant traités à 440°C pendant 25h, puis trempés afin de figer leur structure. Cette étude a permis d'observer par spectroscopie d'impédance les différentes mobilités de charges corrélées à des aspects microstructuraux des verres après la nucléation. Cela a pu être réalisé par l'étude des énergies d'activation associées aux mobilités des ions Li^+ dans le verre. Nous avons avancé l'hypothèse que la nucléation comportait plusieurs stades, pouvant être définis par des circuits équivalents différents selon son avancée.

L'étude *in situ* de la nucléation à 440°C-25h, nous a permis d'observer une évolution systématique des capacités et des résistivités des contributions d'interfaces associées aux interfaces verres-nucléi. En effet ces évolutions comprennent 2 parties : une première partie a de faibles durées de nucléation où les valeurs évoluent ($r < r^*$) jusqu'à atteindre un palier ($r > r^*$), où r est le rayon des nucléi.

Enfin nous avons étudié la cristallisation des verres LS33-0P à 4P par spectroscopie d'impédance, à 550°C. L'étude *ex situ* à température ambiante de ce phénomène, après différents traitements thermiques à 550°C, nous a permis d'observer la signature des cristaux de disilicate de lithium. Lorsque du phosphore a été ajouté, nous avons observé une nouvelle contribution qui a pu être attribuée aux unités orthophosphates (regroupés dans des zones enrichies en orthophosphates) grâce à l'analyse de ces verres par spectroscopie Raman.

La comparaison des énergies d'activation nous a aussi permis d'émettre l'hypothèse que le phosphore permet de mieux répartir les nucléi dans le verre. Donc l'énergie d'activation des ions lithium est moins impactée par le traitement thermique de nucléation en présence de phosphore.

Nous avons ensuite étudié la cristallisation *in situ* de ces verres. Dans le verre sans phosphore nous avons pu observer l'apparition de deux contributions de cristaux (méta et disilicate de lithium).

Lors de l'ajout de phosphore nous avons observé dans la même zone de fréquence normalisée, une disparition importante de la contribution d'inductance visible au début de la mesure *in situ*. Nous avons corrélé cette modification de contribution à l'apparition de cristaux dans le matériau.

Nous avons aussi pu corrélérer l'importance de la modification de cette contribution au taux de phosphore et compléter l'hypothèse émise dans la partie sur la nucléation, de l'impact du taux de

phosphore sur l'homogénéité de la nucléation/cristallisation et donc la diminution de l'impact de l'apparition de ces phénomènes lorsque le taux de phosphore augmente.

Les hypothèses utilisées ici pour interpréter les spectres d'impédance demandent à être validées par des études microstructurales plus poussées que ce qui n'a pu être fait au cours de la thèse.

Ici il serait intéressant d'augmenter les temps de palier de cristallisation pour les verres contenant du phosphore afin de valider nos hypothèses.

ANNEXES CHAPITRE 4 :

Annexe 4.1 : Extraits fiches JCPDS Li_2SiO_3 , $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ et SiO_2

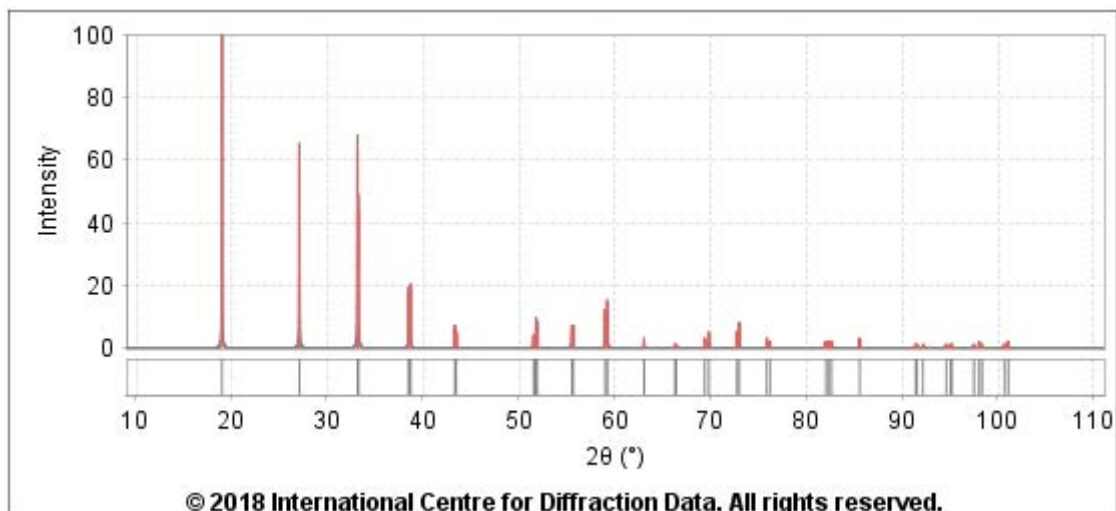


Figure 4.67 : $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, extrait de la fiche No : 00-029-0828

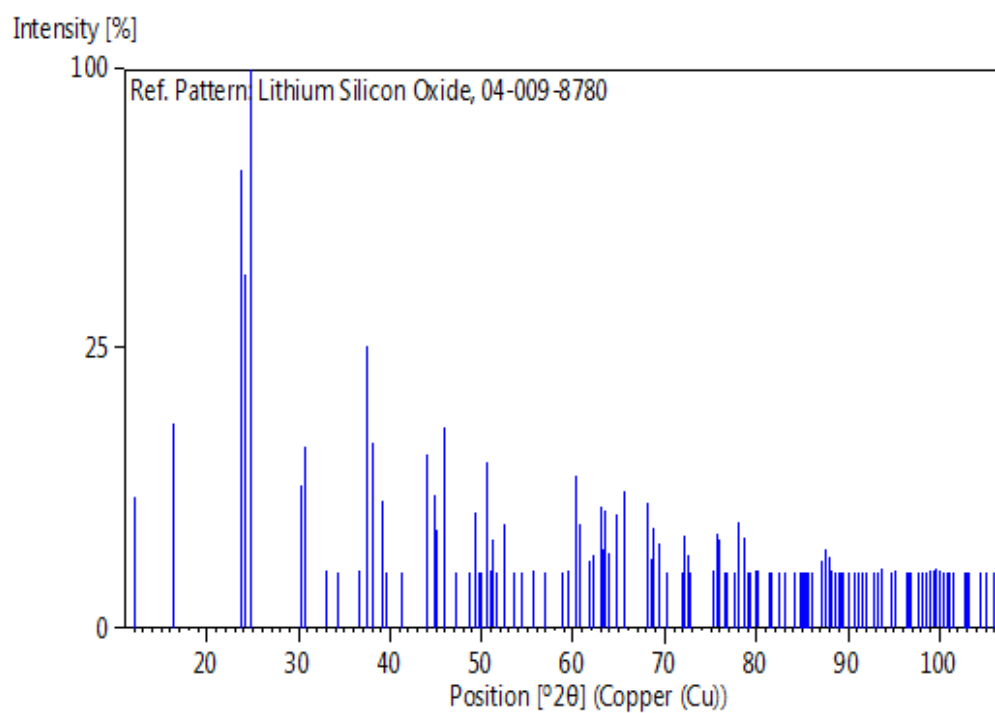


Figure 4.68 : $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, extrait de la fiche No : 04-009-8780

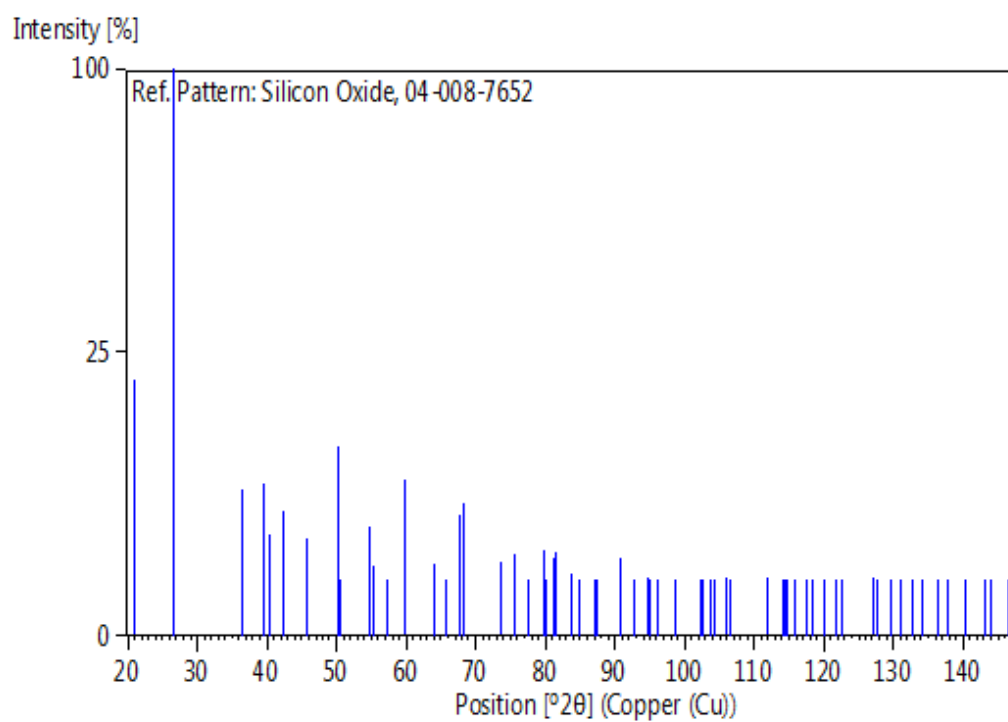


Figure 4.69 : SiO_2 , extrait de la fiche No : 04-008-7652

Annexe 4.2 : Réalisation de diagrammes de Bode normalisés

1. Détermination de la conductivité DC de la phase vitreuse ou cristalline

Cette conductivité correspond à la conductivité du palier du verre en représentation de Bode $|Z| = f(F/\text{Hz})$ comme présenté sur la figure 4.70 ci-dessous. Cette action doit être réalisée pour chaque diagramme d'impédance mesuré, à des températures ou des temps différents.

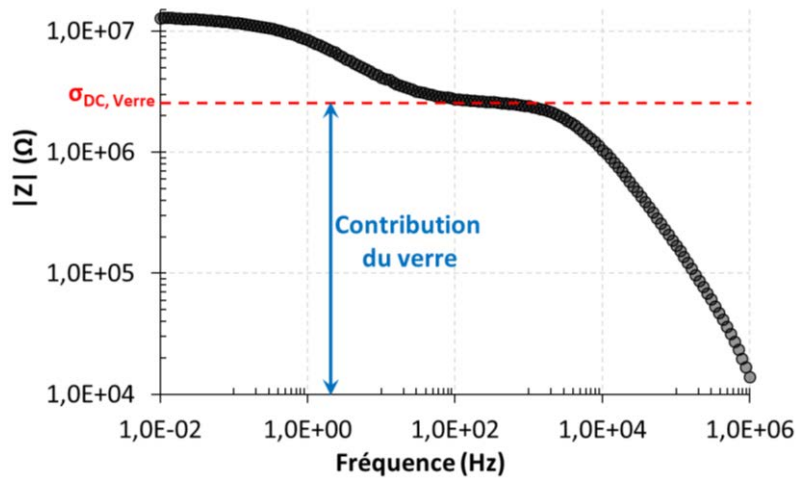


Figure 4.70 : Diagramme $\log(|Z|) = f(\log(F))$ du verre LS33-0P, mesuré à 50°C, $\Delta E = 200 \text{ mV}$, 19 points par décade, $10^6 \text{ Hz} - 10^{-2} \text{ Hz}$. $\sigma_{DC} = (1/|Z|) * (L/S)$ où L est l'épaisseur de l'échantillon et S sa surface.

Le diagramme d'Arrhenius $\sigma_{DC} = f(10^3/T)$ a été tracé pour tous les verres de départ entre 25°C et 150°C. L'équation de la droite résultante a permis de déterminer la valeur de la conductivité du verre à 440°C permettant de normaliser les diagrammes de nucléation *in situ* selon la conductivité DC du verre à 440°C. L'hypothèse est faite ici que son évolution est linéaire sur toute cette gamme de température.

2. Normalisation des diagrammes selon la température et σ_{DC}

Les fréquences sont normalisées selon la température et le σ_{DC} , déterminés pour ce temps ou cette température : $F/\sigma_{DC} * T$, la conductivité calculée en chaque point des diagrammes est normalisée selon σ_{DC} : σ/σ_{DC} .

D'après la thermostatique nous considérons $\sigma_{DC} * T$ homogène à une fréquence. Afin d'obtenir une fréquence normalisée sans dimension, cette normalisation a pour objectif d'être améliorée.

Annexe 4.3 : DSC des verres LS27 ; LS28,5 ; LS30 ; LS31,5 ; LS36

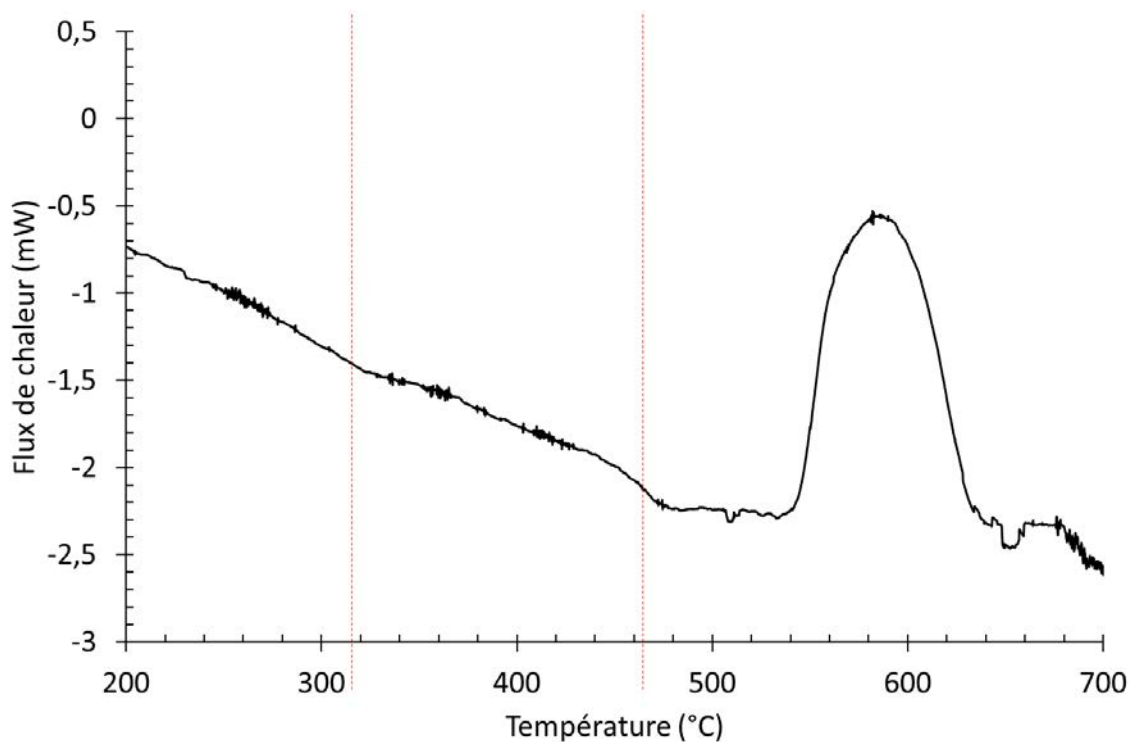


Figure 4.71 : DSC des verres LS27, mesurées entre 20-700°C, 2,5°C.min⁻¹, sous air (Alphagaz 1), 15mL.min⁻¹, pression atmosphérique, creuset en platine.

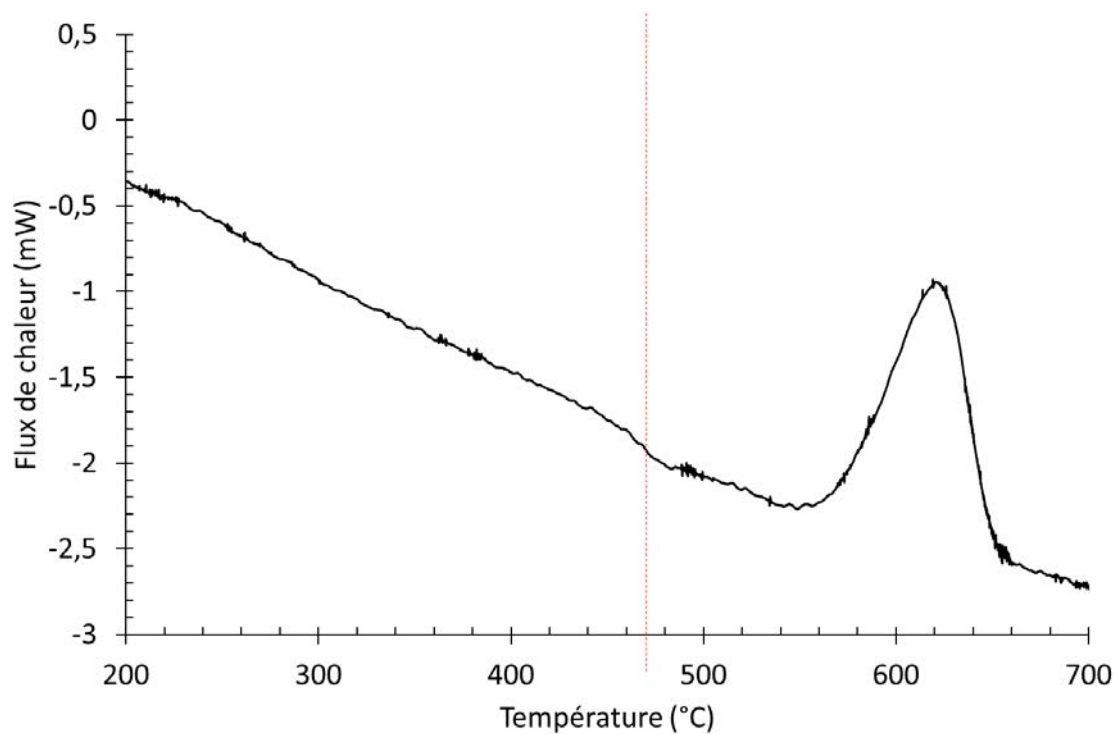


Figure 4.72 : DSC des verres, LS28,5, mesurées entre 20-700°C, 2,5°C.min⁻¹, sous air (Alphagaz 1), 15mL.min⁻¹, pression atmosphérique, creuset en platine

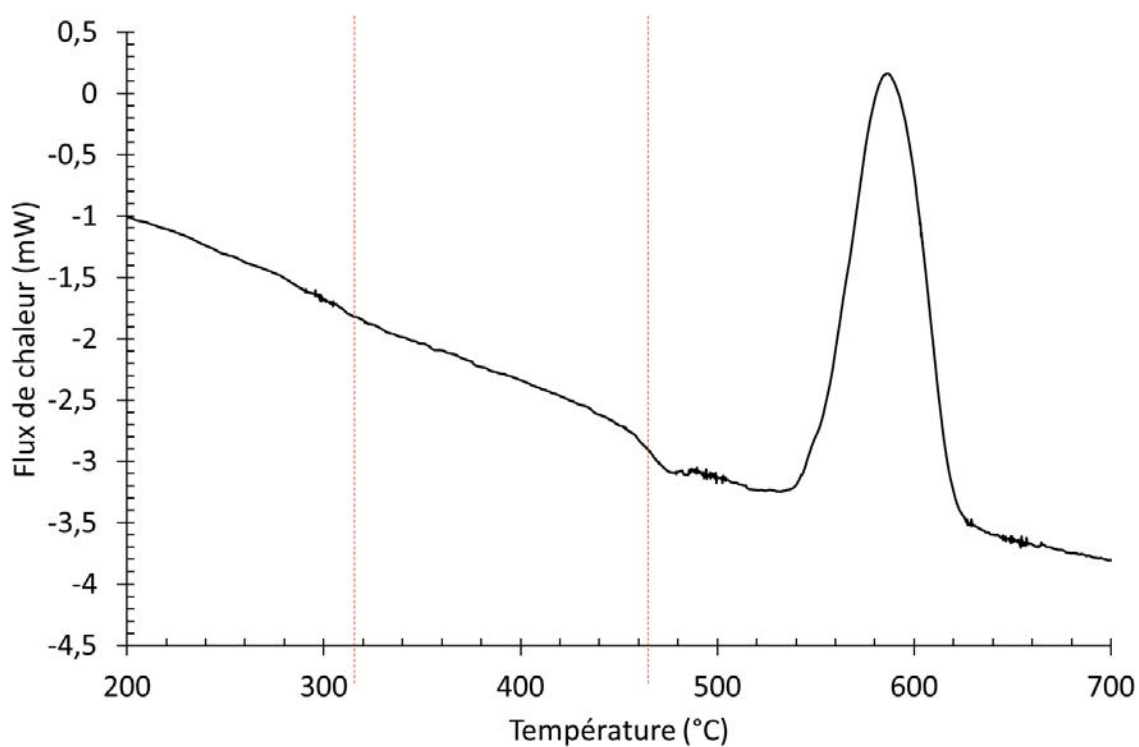


Figure 4.73 : DSC des verres LS30, mesurées entre 20-700°C, 2,5°C.min⁻¹, sous air (Alphagaz 1), 15mL.min⁻¹, pression atmosphérique, creuset en platine

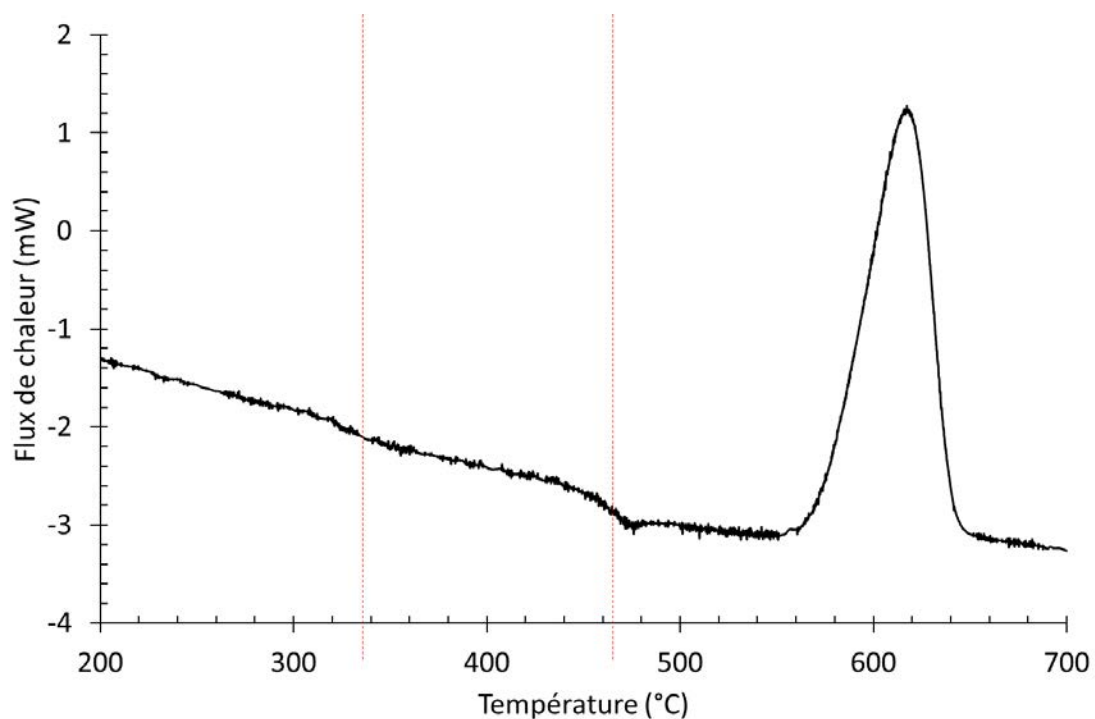


Figure 4.74 : DSC des verres LS31,5, mesurées entre 20-700°C, 2,5°C.min⁻¹, sous air (Alphagaz 1), 15mL.min⁻¹, pression atmosphérique, creuset en platine

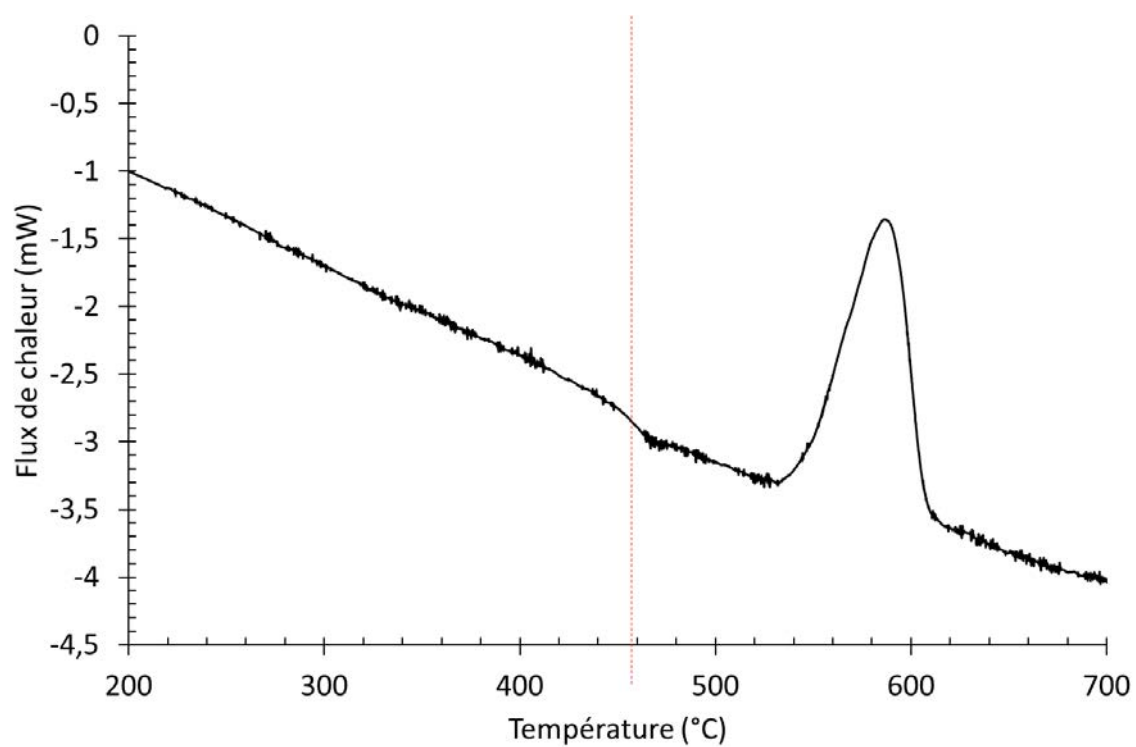
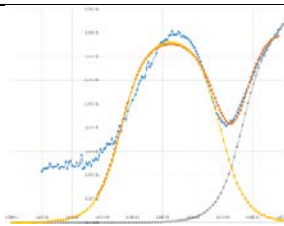
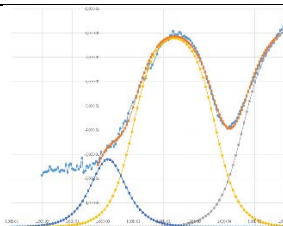
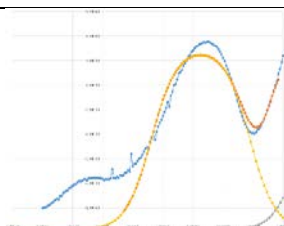
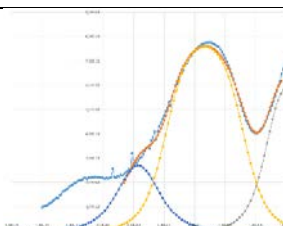
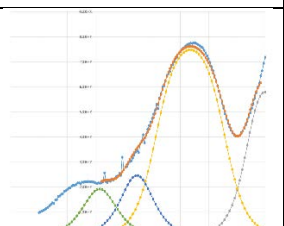
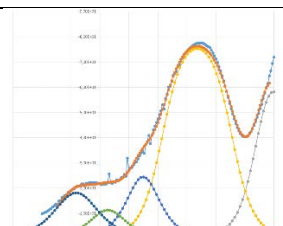


Figure 4.75 : DSC des verres LS36, mesurées entre 20-700°C, 2,5°C.min⁻¹, sous air (Alphagaz 1), 15mL.min⁻¹, pression atmosphérique, creuset en platine

Annexe 4.4 : Décomposition des diagrammes d'impédance

Les diagrammes sont décomposés progressivement en ajoutant des contributions aux diagrammes lorsque la décomposition de ceux-ci est trop éloignée de la courbe expérimentale, comme le montre les diagrammes de Bode (phase en fonction de la fréquence) dans le tableau 4.8. La condition pour ajouter une contribution est aussi que cela soit cohérent avec les phases en présence dans l'échantillon. De plus l'ajout de contributions à basse fréquence permet l'amélioration de la décomposition à haute fréquence.

Tableau 4.8 : Exemple de décomposition progressive des diagrammes de phase en fonction de la fréquence, du verre LS33-0P, à deux températures 90°C et 120°C

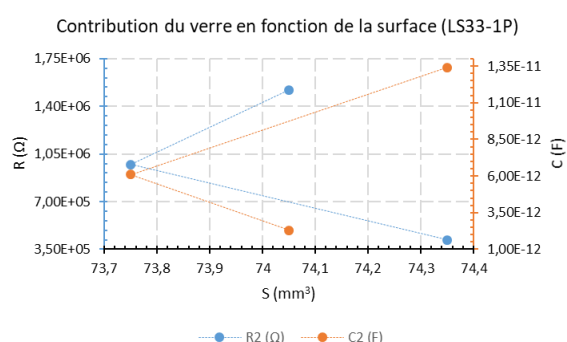
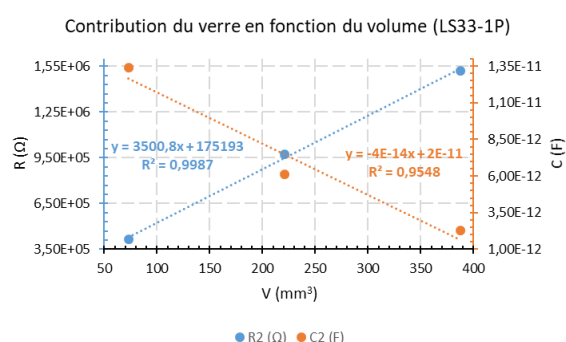
	2 contributions R/CPE	3 contributions R/CPE		
90°C				
	2 contributions R/CPE	2 contributions R/CPE	2 contributions R/CPE	2 contributions R/CPE
120°C				

Annexe 4.5 : Etude réalisée sur les échantillons de verre LS33-1P et 3P selon le facteur géométrique

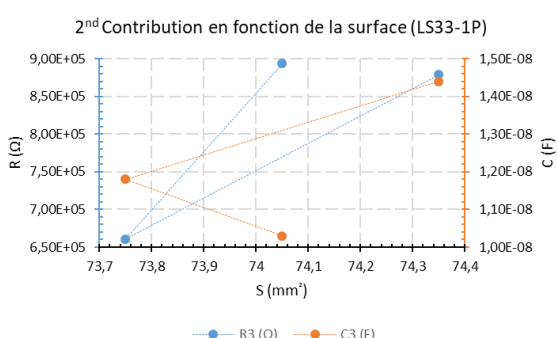
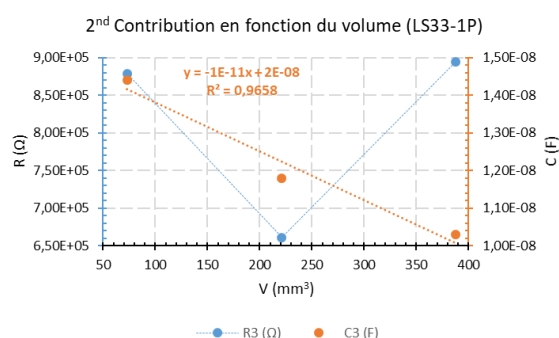
En prenant l'exemple du verre LS33-1P à environ 98°C, nous avons montré que la contribution du verre était proportionnelle au volume du matériau, mais aucune contribution calculée n'est proportionnelle à la surface des échantillons.

Tableau 4.9 : Tableau récapitulatif des valeurs mesurées des différentes contributions des échantillons en fonction de l'épaisseur de ceux-ci. La valeur n correspond au facteur de décentrage entre l'axe des réels et le centre du demi-cercle présenté dans l'équation (2.2)

e (mm)	T (°C)	S (mm²)	V (mm³)	R ₁ (Ω)	R ₂ (Ω)	Q ₂ (F)	n ₂	C ₂ (F)	R ₃ (Ω)	Q ₃ (F)	n ₃	C ₃ (F)
0,98	98,23	74,35	72,87	-3277	4,18E+05	7,10E-11	0,86181	1,34E-11	8,79E+05	5,75E-08	0,68303	1,44E-08
3,00	97,81	73,75	221,24	-14198	9,73E+05	2,80E-11	0,87333	6,09E-12	6,61E+05	7,09E-08	0,63087	1,18E-08
5,23	98,31	74,05	387,28	1796	1,52E+06	4,57E-12	0,94555	2,31E-12	8,94E+05	6,23E-08	0,6163	1,03E-08



Figures 4.76 : Valeurs des résistances et capacités de la contribution correspondant au verre dans les échantillons LS33-1P à 98°C en fonction du volume et de la surface, montrant que la contribution du verre est proportionnelle au volume et non à la surface.



Figures 4.77 : Valeurs des résistances et capacités de la contribution correspondant à la seconde contribution dans les échantillons LS33-1P à 98°C en fonction du volume et de la surface, montrant que cette contribution n'est proportionnelle ni au volume, ni à la surface.

Chapitre 5 :

**Etude de la cristallisation de
verres d'aluminosilicates de
lithium**

CHAPITRE 5 : ETUDE DE LA CRISTALLISATION DE VERRES

D'ALLUMINOSILICATE DE LITHIUM (LAS)

5.1. OBJECTIFS DE L'ETUDE

L'étude approfondie des verres LS nous a permis de corrélérer les modifications de structure d'un verre de composition proche de celle du disilicate de lithium lors de traitements thermiques nucléation/croissance avec les modifications de la mobilité (énergie d'activation) des ions Li^+ dans la phase vitreuse et d'autres réponses des matériaux, nucléation ou cristallisation en spectroscopie d'impédance.

Dans ce chapitre nous avons souhaité étendre notre étude à une famille de verre de composition plus complexe et plus proche de celle des verres industriels dédiés à la préparation de vitrocéramiques. Il s'agit des verres d'aluminosilicate de lithium (LAS). Nous avons choisi de garder le même ion porteur de charge, à savoir l'ion Li^+ , dans un réseau vitreux plus polymérisé (comme expliqué au paragraphe 1.4.1.). En effet l'ajout d'alumine permet de fortifier le réseau vitreux ce qui impactera la mobilité des ions Li^+ dans le matériau. Ce chapitre a aussi pour but de se placer dans la continuité des études réalisées par P. Glatz sur l'impact du phosphore en tant qu'agent de nucléation dans ces verres. Pour cela nous avons travaillé sur une composition LAS avec quatre teneurs de phosphore : LAS-0P ; LAS-1P ; LAS-3P ; LAS-4P, (0 ; 1 ; 3 ; 4 = taux de P_2O_5 en pourcentage massique).

Dans un premier temps, nous avons déterminé les différentes températures caractéristiques de ces verres par analyse DSC (transition vitreuse et cristallisation) que nous avons comparé avec l'étude de ces mêmes verres par DRX *in situ* afin de déterminer un cycle approprié de céramisation pour ces verres (température et ordre d'apparition des phases cristallines).

Après la détermination du cycle de céramisation, nous avons étudié les verres de départ par spectroscopie d'impédance, en fonction du taux « x » de phosphore dans les compositions LAS-xP. Puis nous avons suivi, comme pour les verres LS (chapitre 4), la nucléation dans ces verres par des études *ex situ* et *in situ*. Pour compléter l'étude, nous avons enfin réalisé une étude de leur cristallisation par spectroscopie d'impédance *ex situ* et *in situ*.

Les deux modes d'étude de l'impédance, *ex situ* et *in situ*, sont pour nous complémentaires et permettent d'accéder à différents paramètres, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent. L'étude *ex situ* est réalisée sur des échantillons trempés au cours du recuit thermique et réalisée en fonction de température dans une gamme de basse température ; elle nous permet d'observer l'impact des changements structuraux sur la mobilité des ions lithium dans la phase vitreuse et potentiellement aussi dans des phases cristallisées. L'étude *in situ* nous permet d'observer les modifications électriques du matériau directement en température au cours du recuit thermique et, par exemple permet d'observer comment l'apparition des cristaux modifie le signal électrique du matériau.

5.2. PROPRIETES ET PRESENTATION DES VERRES LAS-XP

Les verres LAS-xP sont connus pour présenter une cristallisation de type nucléation - croissance comme vu dans l'étude du verre de silicate de lithium binaire, à la différence que leur nucléation est connue pour être toujours hétérogène. Elle nécessite des agents de nucléation pour être contrôlée. Le diagramme de phase présenté en figure 5.1 illustre l'absence de dôme d'immiscibilité dans la zone des compositions vitrifiables (zone grisée).

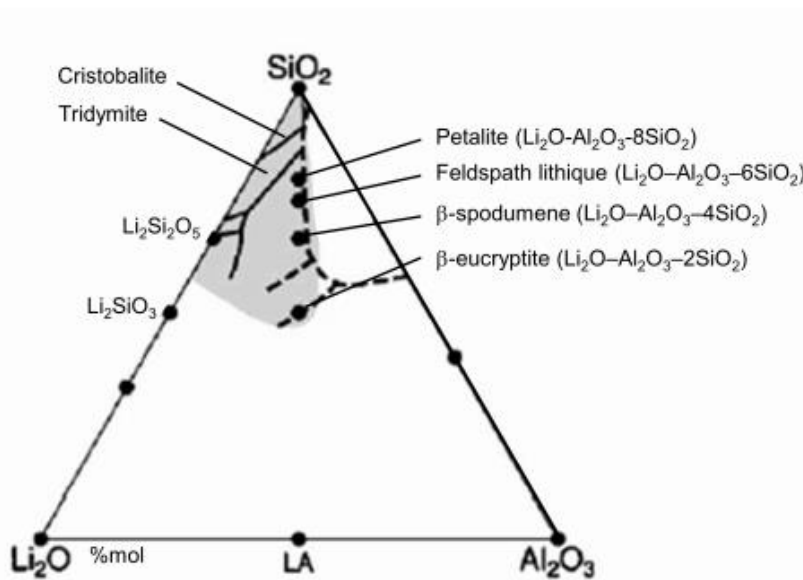


Figure 5.1 : Diagramme de phase ternaire du système $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (LAS) en % mol. La zone grise représente le domaine de vitrification d'après Richet et al. [62]

Nous avons ici pour objectif de suivre les étapes de nucléation et de cristallisation par spectroscopie d'impédance dans un verre de composition plus complexe. Le tableau 5.1 présente les compositions des verres LAS étudiées dans ce chapitre. Le taux de phosphore dans ces verres varie afin d'étudier son effet d'agent de nucléation. Un faible taux d'oxyde de magnésium a été ajouté afin de stabiliser le verre et faciliter la réalisation des fusions de verre. Le taux d'alumine est ajouté dans des quantités proches de celles intégrées dans certains verres industriels.

Tableau 5.1 : Compositions des verres LAS-xP, le pourcentage de chaque oxyde est donné en %mol, avec x le taux de phosphore en pourcentage massique

	LAS-0P	LAS-1P	LAS-3P	LAS-4P
SiO₂	82,99	82,99	82,99	82,99
Al₂O₃	4,12	4,12	4,12	4,12
MgO	2,06	2,06	2,06	2,06
Li₂O	10,82	10,82	10,82	10,82
P₂O₅	0	1	3	4
Total	100	101	103	104

Nous avons adopté la même démarche que pour l'étude des verres binaires (LS), en commençant par la détermination des températures de transition vitreuse et de cristallisation, puis le cycle de cristallisation.

5.2.1. Etude de la cristallisation des verres LAS-xP par DSC

La complexité des compositions LAS par rapport aux verres LS produit une plus grande complexité dans leurs thermogrammes, présentés en figure 5.2. Nous avons travaillé sur quatre taux de phosphore pour cette famille de verre, 0P, 1P, 3P et 4P (en %wt), afin d'observer l'impact du taux de P sur les cycles de vitrocéramisation.

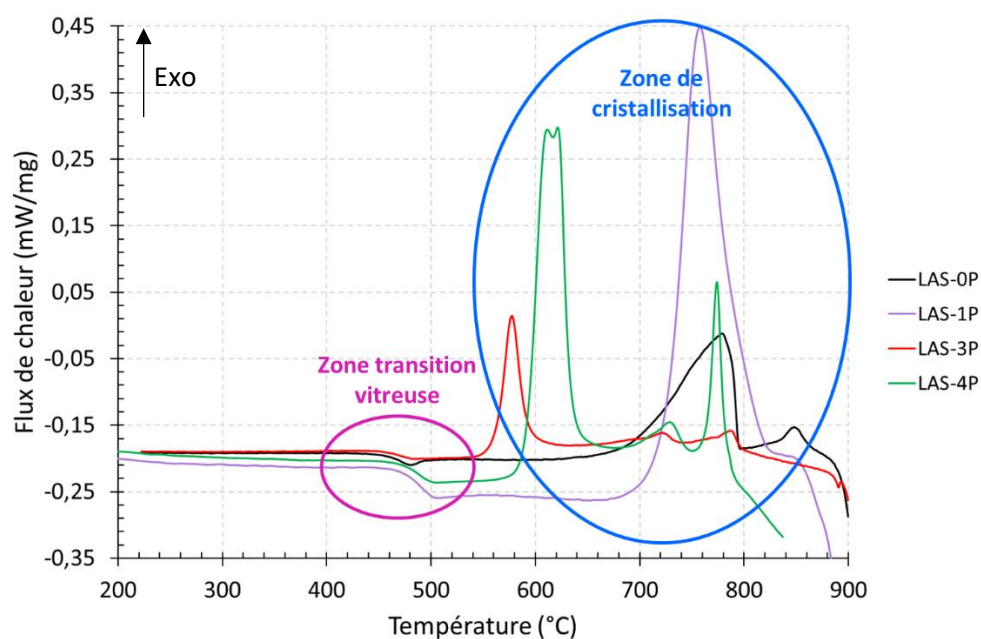


Figure 5.2 : DSC des verres LAS-0P, LAS-1P, LAS-3P, LAS-4P, mesurées entre 20-1200°C, 10°C.min⁻¹, sous air, pression atmosphérique, creuset en platine

Leur température de transition vitreuse se trouve dans une zone de température assez restreinte allant de 440 à 475°C, ce qui est cohérent avec les différentes valeurs données dans la littérature, comprises entre 430°C et 470°C. [35 ; 167] Les verres LAS ne nécessitent pas habituellement de traitement thermique de nucléation, à une température proche de la T_g , car leur cristallisation s'effectue directement en volume. Cependant, si l'on se place directement à la température de cristallisation, nous ne pouvons pas suivre la nucléation dans ces verres. Nous avons donc choisi d'appliquer une autre technique de nucléation, qui consiste à balayer la zone de température autour de la température de transition vitreuse avec une rampe de montée en température très lente. Nous avons donc choisi, d'après nos résultats et ceux de la littérature, d'effectuer un traitement thermique de 430°C à 470°C avec une montée en 30h, comme traitement de nucléation pour chaque verre de cette étude.

Si nous nous concentrons maintenant sur le cycle de cristallisation de ces verres, nous observons que l'impact du phosphore est beaucoup plus complexe que pour les verres de silicate de lithium. En l'absence de phosphore, verre LAS-0P, deux pics de cristallisation sont enregistrés à $T_{c1} = 770^\circ\text{C}$ et $T_{c2} = 848^\circ\text{C}$. En ajoutant 1% massique de phosphore, seul un pic de très grande intensité est observé à 760°C. Cela pourrait s'expliquer par le fait que l'intégralité du phosphore est insérée dans le réseau vitreux ou dans la phase cristallisée. Aucun autre pic de cristallisation, qui correspondrait à une phase de phosphate de lithium n'est observé.

A partir du verre LAS-3P, le cycle de cristallisation est totalement différent. Le pic le plus intense est enregistré à une température d'environ 575°C, suivi par deux autres pics à plus hautes températures, $T_{c2} = 720^\circ\text{C}$ et $T_{c3} = 786^\circ\text{C}$. Le taux de phosphore est suffisamment élevé pour modifier le cycle de cristallisation. La cristallisation est accélérée par l'apparition d'une phase à plus basse température.

Le verre LAS-4P présente les mêmes pics de cristallisation que la composition LAS-3P, mais ils sont plus intenses et décalés vers les plus hautes températures, à l'exception du 3^{ème} pic (effet de stabilisation de la composition de verre grâce à l'insertion de phosphore). Le premier pic présente un dédoublement, pouvant correspondre à deux phases cristallines. Toutes les températures associées aux analyses DSC des verres LAS sont regroupées dans le tableau 5.2.

Tableau 5.2 : Tableau récapitulatif des températures de transitions vitreuse et de cristallisation des verres LAS-xP (l'erreur de mesure de chacune des températures est estimé à 5°C)

	LAS-0P	LAS-1P	LAS-3P	LAS-4P
T_g (°C)	447	475	452	474
TC_1 (°C)			577	612
$TC_{1'}$ (°C)				621
TC_2 (°C)	779	758	720	729
TC_3 (°C)	848		786	774

D'après la littérature, nous savons que plusieurs phases cristallines peuvent être observées dans ce système (avant ajout de phosphore) [66-68] : solution solide de β -quartz, β -eucryptite, β -spodumène et disilicate de lithium. Et parfois une phase de phosphate de lithium lors de l'ajout de phosphate dans

les verres LAS. Néanmoins afin de connaître la phase correspondante à chaque pic observé, nous avons étudié le cycle de cristallisation de ces verres par diffraction des rayons X et spectroscopie Raman.

5.2.2. Etude de la cristallisation des verre LAS-XP

Grâce à la littérature, nous avons beaucoup d'informations concernant la cristallisation des verres d'aluminosilicate de lithium. Comme notre verre contient un faible taux d'oxyde de magnésium permettant de stabiliser la structure du verre, nous devons confirmer que cet ajout n'impacte pas de manière considérable la cristallisation des matériaux. Nous avons donc repris l'étude *ex situ* de la cristallisation, en utilisant la température de traitement thermique de cristallisation définie dans l'étude de P. Glatz, à savoir 730°C pendant 1h, afin de comparer les phases en présence dans ces verres, ainsi qu'à 790°C-1h.

Nous avons complété l'étude de la cristallisation par l'utilisation de la diffraction des rayons X à haute température sur un verre phosphaté, le verre LAS-3P renferme 3% massique de P_2O_5 . L'objectif est de comparer son cycle de céramisation avec celui de la littérature et de savoir quels sont les écarts entre nos verres et ceux décrits dans le chapitre 1, 1.4.

5.2.2.1. Résultats de l'étude *ex situ*

Afin d'étudier la cristallisation des verres LAS, nous avons choisi de faire croître les cristaux pendant 1h à 730°C. Cette température a été définie grâce à l'analyse DSC où nous voyons que 730°C correspond à l'onset de cristallisation du premier ou du deuxième pic pour tous les verres. Les quatre verres LAS ont donc été analysés par DRX, la figure 5.3 regroupe les diffractogrammes obtenus.

Nous observons 4 phases cristallines dans les échantillons :

- **Disilicate de lithium** : phase majoritaire à apparaître lors de la céramisation de ces verres. Cette phase est reconnaissable par son triplet de pics entre 23 et 25 degrés 2θ .
- **$Li_{1-x}Al_{1-x}Si_{1+x}O_4$** : il s'agit ici d'une solution solide de β -quartz contenant des atomes de lithium et d'aluminium. Il existe des variations dans la solution solide de β -quartz, ce qui se manifeste par des pics de diffraction plus ou moins intenses en fonction de la valeur de x.
- **Silice** : sous forme de cristobalite. La silice n'est répertoriée que dans les verres contenant du phosphore.
- **Silicate de magnésium, $MgSiO_4$** : très peu visible dans le verre LAS4P, nous observons une phase de silicate de magnésium proche de la phase cristalline d'olivine.

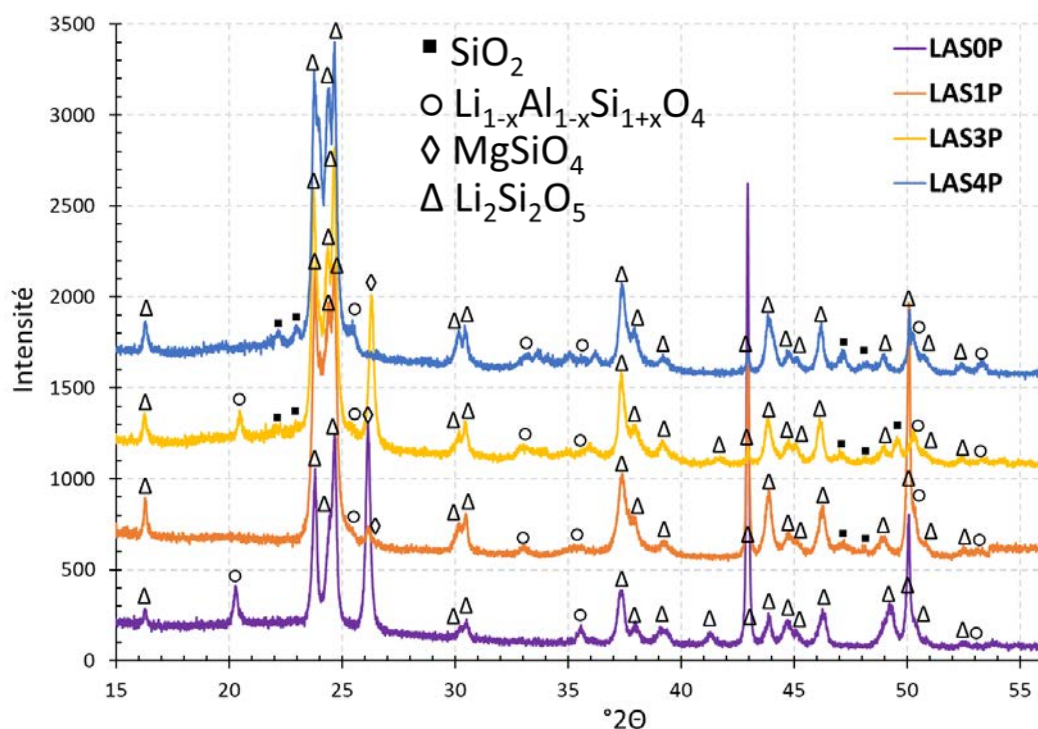


Figure 5.3 : Diffractogrammes X des verres LAS-0P, LAS-1P, LAS-3P, LAS-4P après nucléation et cristallisation d'une heure à 730°C (fiches disilicate de lithium : 04-009-8780 / fiche solution solide de β -quartz : 04-018-8285 / fiche SiO_2 : 04-008-7816/04-008-7639/fiche silicate de magnésium : 04-017-1486)

5.2.2.2. Résultats de l'étude *in situ*

La composition de verre LAS contenant 3% massiques de phosphore a été analysée par DRX *in situ* (en température, entre 500°C et 1100°C), et les résultats sont présentés en figure 5.4. Nous pouvons observer la formation des phases cristallines dans la matrice vitreuse. Jusqu'à 700°C, la seule phase visible est le disilicate de lithium. Grâce à la littérature, nous savons que la phase majoritaire à apparaître dans ces verres lorsqu'ils ne contiennent pas d'agent de nucléation est une solution solide de β -quartz pouvant se former dès 580°C. [62]

Dans le cas des verres contenant du phosphore le cycle de céramisation est modifié, la présence de phosphore, comme expliqué dans l'état de l'art (paragraphe 1.4.), va favoriser dans un premier temps la croissance en volume du disilicate de lithium, dès 500°C, comme visible sur la figure 5.4. La solution solide de β -quartz n'apparaît alors qu'à 700°C (nommé Virgilite). A partir de 800°C, nous observons l'apparition des phases de phosphate de lithium (Li_3PO_4) et d'une autre conformation de silice appelée cristobalite, métastable en dessous de 1470°C. [168]

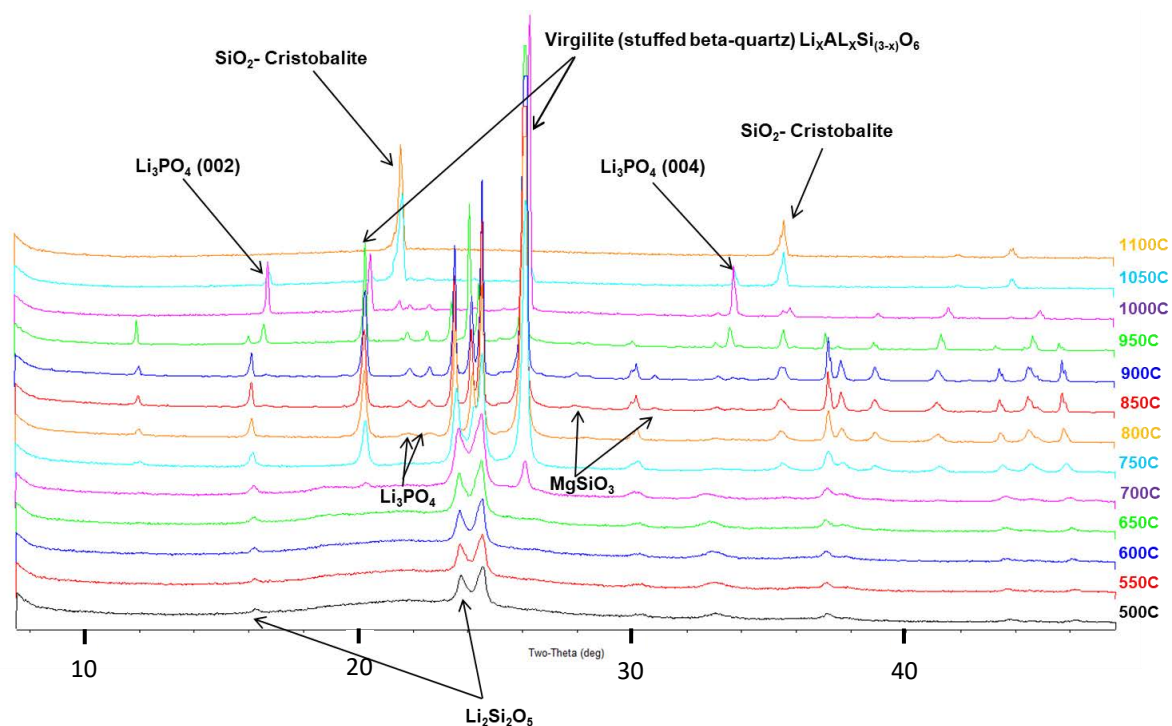


Figure 5.4 : DRX *in situ* de LAS-3P, durée d'enregistrement d'un diffractogramme = 15 minutes, chauffé à 10°C/min jusqu'à 500°C, puis enregistrement tous les 50°C avec 10min de stabilisation à la température de mesure avant chacune d'elles.

Grâce aux analyses DRX *in situ* et *ex situ*, nous avons pu associer les phases apparues aux pics enregistrés par DSC pour les différentes compositions de verres. L'analyse DRX *ex situ*, avec un traitement thermique à 730°C, montre 3 à 4 phases lors de la cristallisation des verres, pendant que seulement 1 à 3 pics de cristallisation sont visibles en DSC, car des événements thermiques en DSC peuvent inclure de multiples phases cristallines. Cela peut expliquer la forme de certains pics (asymétrie et largeur), notamment pour le pic à $T_c = 774^\circ\text{C}$ pour le verre LAS-3P. Le tableau 5.3 ci-dessous présente les températures des différents phénomènes thermiques pour les LAS-xP (les températures de cristallisation données correspondent aux sommets des pics DSC) et les phases associées.

Tableau 5.3 : Températures des différents phénomènes thermiques des verres LAS-XP et phases cristallines formées correspondantes

	LAS-0P	LAS-1P	LAS-3P	LAS-4P	Phase cristalline formant
Tg (°C)	447	475	452	474	
TC ₁ (°C)			577	612	Disilicate de lithium
TC _{1'} (°C)				621	
TC ₂ (°C)	779	758	720	729	β-quartz
TC ₃ (°C)	848		786	774	Cristobalite

5.2.3. Etude des verres LAS-xP par spectroscopie d'impédance

Nous avons démarré l'étude des verres LAS-xP par spectroscopie d'impédance avec l'étude des verres de départ. Nous avons analysé chaque verre LAS-xP à basse température entre 25°C et 300°C afin de déterminer la mobilité des ions de lithium dans ces verres et son énergie d'activation. Par la suite, nous avons suivi la mobilité des ions de lithium et l'évolution de l'énergie d'activation pendant ou après les traitements thermiques de nucléation et de cristallisation.

5.2.3.1. Décomposition du diagramme d'impédance du verre LAS-OP avant traitement thermique

Le verre LAS-OP, comme toutes les autres compositions, a été étudié par spectroscopie d'impédance. Le diagramme de Nyquist typique obtenu pour ce verre est présenté en figure 5.5, ainsi que le circuit équivalent correspondant. Nous observons trois contributions correspondant chacune à un élément R/CPE parallèle dans le circuit équivalent.

La contribution correspondant à la mobilité du lithium dans la matrice vitreuse est dédoublée par rapport à ce qui était observé dans les verres LS33, où la matrice vitreuse ne produisait qu'une contribution R/CPE (paragraphe 4.2.4). Nous voyons ici, que les capacités et les constantes diélectriques des deux contributions représentées en vert et en violet sur la figure 5.5 sont égales, signifiant donc qu'elles proviennent bien de la même phase dans le matériau. Néanmoins certains ions lithium semblent avoir été freinés dans leur mobilité puisque deux fréquences de résonance existent ($F^{\circ 1} \approx 1.10^3$ Hz $F^{\circ 2} \approx 1.10^2$ Hz). La mobilité de certains ions Li^+ a pu être modifiée par la présence de contraintes dans le verre. Rappelons qu'afin d'éviter toute modification de la structure des verres aucun recuit de relaxation n'a été réalisé dans ces verres. La mobilité peut aussi avoir été modifiée par la présence de nucléi dans la matrice de verre qui se seraient formés lors de la coulée et du refroidissement de la fonte de verre. Aucune inhomogénéité macroscopique n'a été observée, aucun cristal n'a été détecté en DRX.

La troisième et dernière contribution, représentée en bleu sur la figure 5.5, correspond au carbonate de lithium présent en surface du matériau. Nous retrouvons ici les valeurs typiques de capacité et de fréquence de cette phase de carbonate, clairement identifiées lors de l'étude des verres LS (paragraphe 4.2.4).

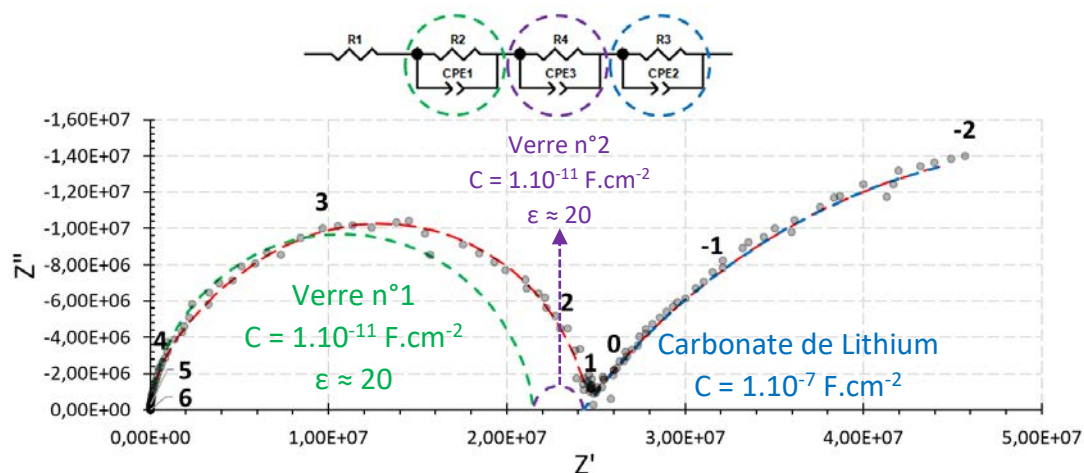


Figure 5.5 : Exemple de diagramme de Nyquist pour le verre LAS-OP avant traitement thermique et fit équivalent, mesuré à 95°C, $\Delta E = 200$ mV, 19 points par décades, $10^6\text{Hz}-10^{-2}\text{Hz}$.

5.2.3.2. Mobilité ionique dans les verres LAS-xP avant traitement thermique

Chacun des verres LAS-xP a été analysé par spectroscopie d'impédance, à des températures allant de 70°C minimum à 315°C au maximum. Grâce à ces analyses, nous avons pu extraire les mobilités ioniques et la conductivité dans ces verres, établir les diagrammes d'Arrhenius et en extraire l'énergie d'activation de la mobilité des ions de lithium. Chacun de ces diagrammes et de ces énergies est reporté en figure 5.6.

Nous observons que la linéarité de chacune des droites est vérifiée dans la gamme de température explorée à l'exception du verre LAS-OP où la dispersion des points est plus grande. Nous observons tout de même deux gammes d'énergie d'activation dans les verres LAS. Les verres LAS-OP et 1P ont chacun des énergies d'activation de l'ordre de 0,75eV, alors que celles des verres LAS3P et 4P sont supérieures à 0,85eV. Nous voyons donc que plus le taux de phosphore est important dans le verre, plus l'énergie d'activation des verres sera élevée, contrairement à ce qui a été observé dans les verres LS (paragraphe 4.5.2.). Les conductivités de ces verres à une même température évoluent très peu, elles semblent donc ici être indépendantes du taux de phosphore dans le verre.

Le ratio $R = \frac{Al_2O_3}{Li_2O}$ est constant ici, $R = 0,11 < 1$ ce qui signifie que le nombre d'unités PO_4^{3-} dans le verre est élevé. L'effet du taux de phosphore sur l'énergie d'activation des verres peut s'expliquer par l'augmentation du nombre d'unités PO_4^{3-} dans le réseau vitreux. Plus ces unités sont présentes dans le verre, plus les ions Li^+ sont captés comme compensateur de charge des PO_4^{3-} , ce qui a pour effet de diminuer la mobilité des ions Li^+ car la concentration d'ions Li^+ mobile dans le verre diminue.

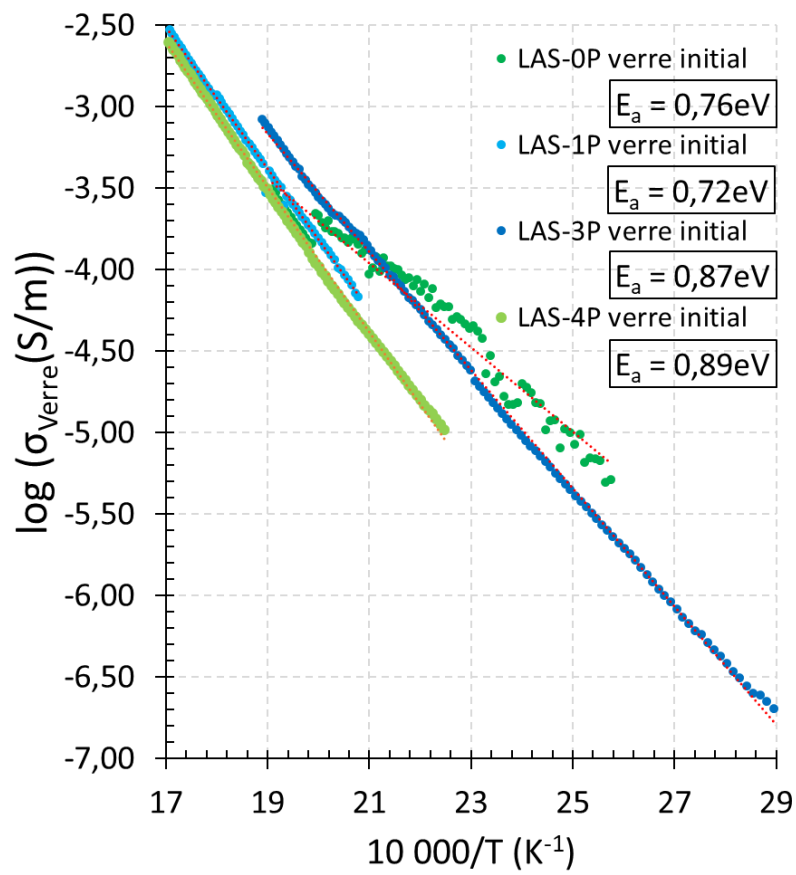


Figure 5.6 : Comparaison des diagrammes d'Arrhenius avant traitement thermique des verre LAS-0P, LAS-1P, LAS-3P, LAS-4P, mesuré entre 70°C et 315°C.

5.3. ETUDE PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE DES VERRES LAS-XP

Après avoir déterminé la mobilité ionique dans les verres LAS avant traitement thermique, nous avons réalisé des échantillons traités thermiquement (nucléation et croissance) qui ont ensuite été mesurés par spectroscopie d'impédance à basse température.

Puis des mesures d'impédances *in situ* durant les traitements thermiques de nucléation et de croissance ont été réalisées.

5.3.1. Etude de la Nucléation par spectroscopie d'impédance

Pour le traitement de nucléation de ces verres, nous avons utilisé une rampe très lente, de 30h entre 430°C et 470°C.

5.3.1.1. Observations ex situ

Après le traitement thermique de nucléation, chaque verre a été analysé par spectroscopie d'impédance à basse température. En figure 5.7 est présenté un exemple de décomposition d'un diagramme de Nyquist du verre LAS-OP et le circuit équivalent correspondant. Nous observons que seulement deux contributions R/CPE sont nécessaires pour simuler les diagrammes d'impédance mesurés.

Nous remarquons dans un premier temps la disparition de la seconde contribution du verre dans notre fit du circuit électrique équivalent, ce qui peut conforter notre hypothèse de contraintes dans le verre initial et d'une relaxation du réseau vitreux au cours du traitement thermique de nucléation. Habituellement le recuit de relaxation s'effectue à une température proche de la température de transition vitreuse pendant quelques dizaines de minutes. Dans notre cas, le traitement thermique de nucléation a duré 30h, et nous avons relaxé le réseau en même temps que la nucléation s'est effectuée.

Contrairement aux verres nucléés, LS33 (chapitre 4.4.1), seule une contribution de verre est visible après nucléation des verres LAS. D'après la théorie de P. Glatz. [82], la nucléation semble créer des zones enrichies en phosphore dans les verres LAS contenant du phosphore. Pour les verres sans phosphore, le traitement thermique de nucléation ne semble pas avoir d'impact sur la structure du verre. En effet, comme la nucléation a lieu en volume dans les zones de la matrice vitreuse où des défauts sont présents, la réponse en spectroscopie d'impédance de ces défauts en volume est déjà comprise dans la réponse du verre avant nucléation et reste la même après nucléation.

La contribution liée à la couche de carbonate de lithium n'est plus visible après le traitement thermique de nucléation. Contrairement aux verres LS, les échantillons de verre LAS ont été mesurés juste après leur traitement thermique de nucléation ; donc, il n'y avait pas assez de temps pour former une couche de carbonate. De plus nous savons qu'un chauffage supérieur à 150°C permet de faire disparaître la couche de carbonate de lithium formée en surface.

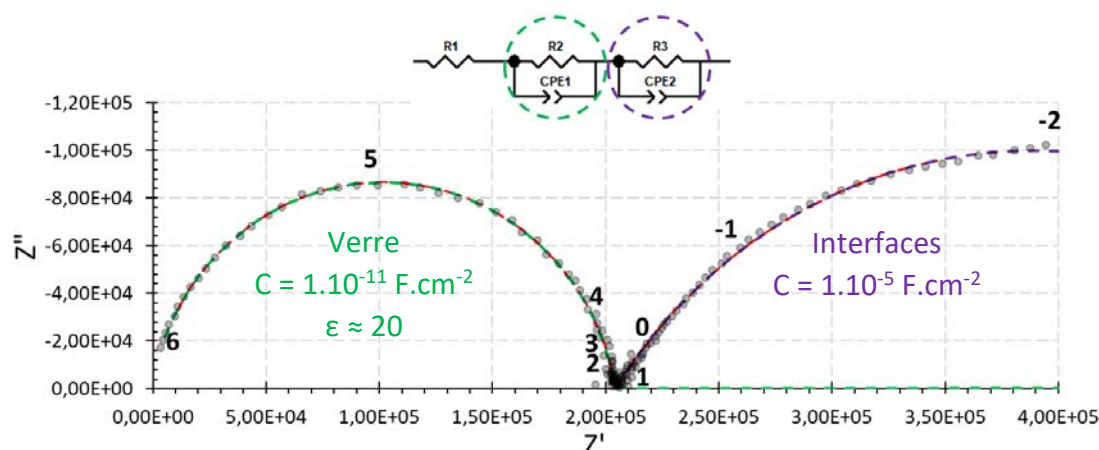


Figure 5.7 : Exemple de diagramme de Nyquist pour le verre LAS-OP après traitement thermique de nucléation et fit équivalent, mesuré à 120°C, $\Delta E = 200$ mV, 19 points par décades, 10^6 Hz- 10^{-2} Hz

En nous focalisant sur la mobilité ionique dans la matrice vitreuse, nous avons enregistré les diagrammes d'Arrhenius avant et après nucléation dont nous pouvons alors extraire l'énergie d'activation des ions lithium dans le verre. Ces diagrammes sont reportés sur la figure 5.8. Nous observons que l'énergie d'activation du verre LAS-OP avant et après nucléation est stable, elle n'est pas impactée par le traitement thermique. Comme énoncé précédemment, cela est explicable par le mode de nucléation du verre LAS-OP.

Dans le cas des verres LS, avec et sans phosphore, nous avons noté une augmentation systématique de l'énergie d'activation après le traitement thermique de nucléation.

Pour les verres LAS-1P et 3P, nous observons une diminution plus ou moins importante de cette énergie d'activation. Lors de la nucléation des verres LAS, la première étape consiste en un regroupement des unités phosphate PO_4^{3-} isolées dans la matrice vitreuse conduisant ensuite à la formation de phase Li_3PO_4 . [81] Les alcalins sont plus mobiles dans le réseau aluminosilicaté, car ils sont moins liés au tétraèdre $[\text{AlO}_4]^-$ qu'ils ne le sont aux tétraèdres SiO_4 . Combinée à un changement d'organisation spatiale des ions lithium lors de la nucléation, la mobilité des ions Li^+ semble alors être favorisée par cette réorganisation.

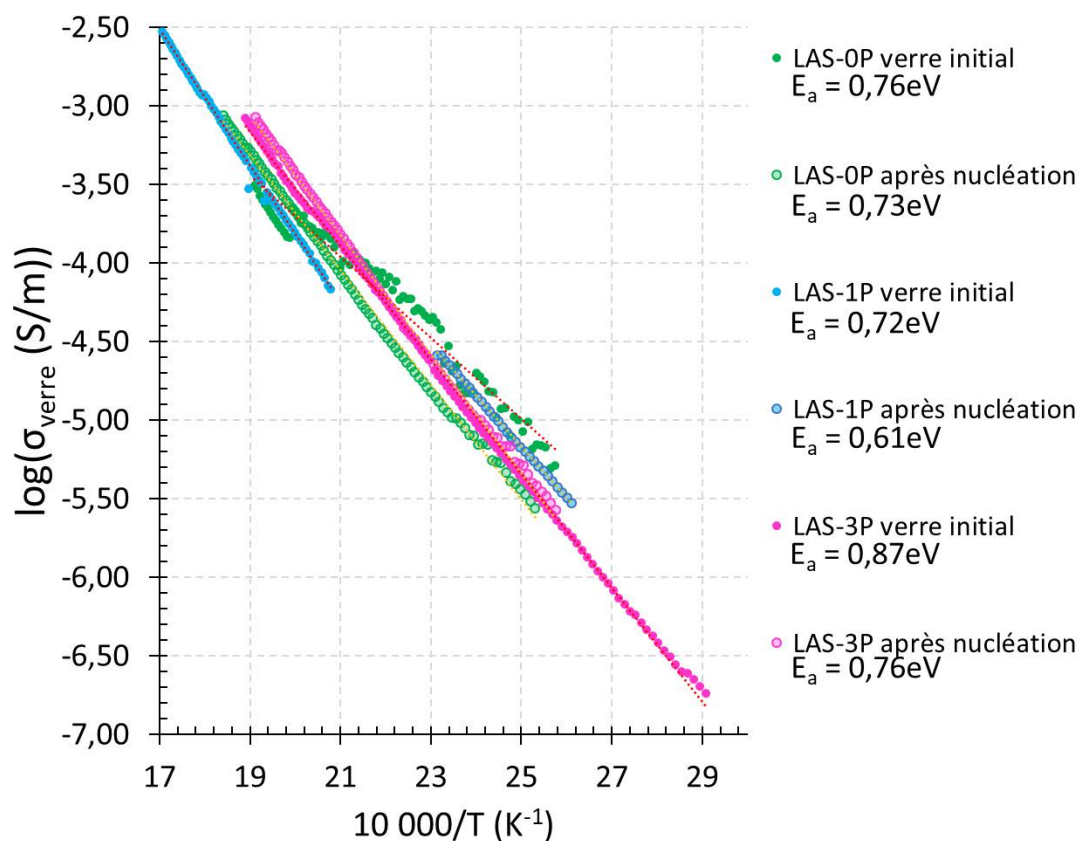


Figure 5.8 : Comparaison des diagrammes d'Arrhenius de conductivité avant et après traitement thermique de nucléation des verre LAS-0P, LAS-1P, LAS-3P, LAS-4P, mesurés entre 70°C et 315°C.

5.3.1.2. Mesure d'impédance *in situ*

Nous avons ensuite réalisé des mesures d'impédance sur les verres LASOP à 4P pendant leur traitement thermique de nucléation à $T = 430^{\circ}\text{C}$ - 470°C avec une montée en température de 30h. La figure 5.9 montre un diagramme de Nyquist du verre LAS-1P pendant le traitement thermique de nucléation et son circuit équivalent, ce diagramme est représentatif de toutes les mesures d'impédances de nucléation *in situ*.

Cette figure nous montre que les diagrammes peuvent être décrits par des circuits électriques comprenant deux contributions R/CPE en série. Ces deux contributions correspondent à des interfaces dans le matériau, leurs capacités sont de l'ordre de $2 \cdot 10^{-4} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$. La température de mesure ne permet pas de capturer la résonance des ions mobiles de Li dans le verre, dans la gamme de fréquence accessible de notre analyseur.

Les figures 5.10.a à d représentent les capacités et les résistivités mesurées pour chaque interfaces interne et chaque verre LAS-xP. Tout comme pour les verres LS33-xP, nous observons une diminution d'un facteur 10 environ de la capacité au début du traitement thermique puis celle-ci atteint un palier. Il en va de même pour les valeurs de résistivités qui augmentent jusqu'à atteindre un palier. Dans ce cas, les deux contributions nommées 2 et 3, présentent le même type d'évolution. Nous savons d'après les analyses DSC et DRX *in situ* que plusieurs phases peuvent apparaître dans ces verres et notamment

une phase de disilicate de lithium et de silicate de magnésium. Il est alors possible de faire l'hypothèse que deux types de nucléi composés d'alcalins différents, apparaissent simultanément dans le verre. La zone correspondant à la décroissance de la capacité est associée à l'apparition des nucléi métastables, puis lorsque la capacité devient constante, le nucleus est considéré comme stable.

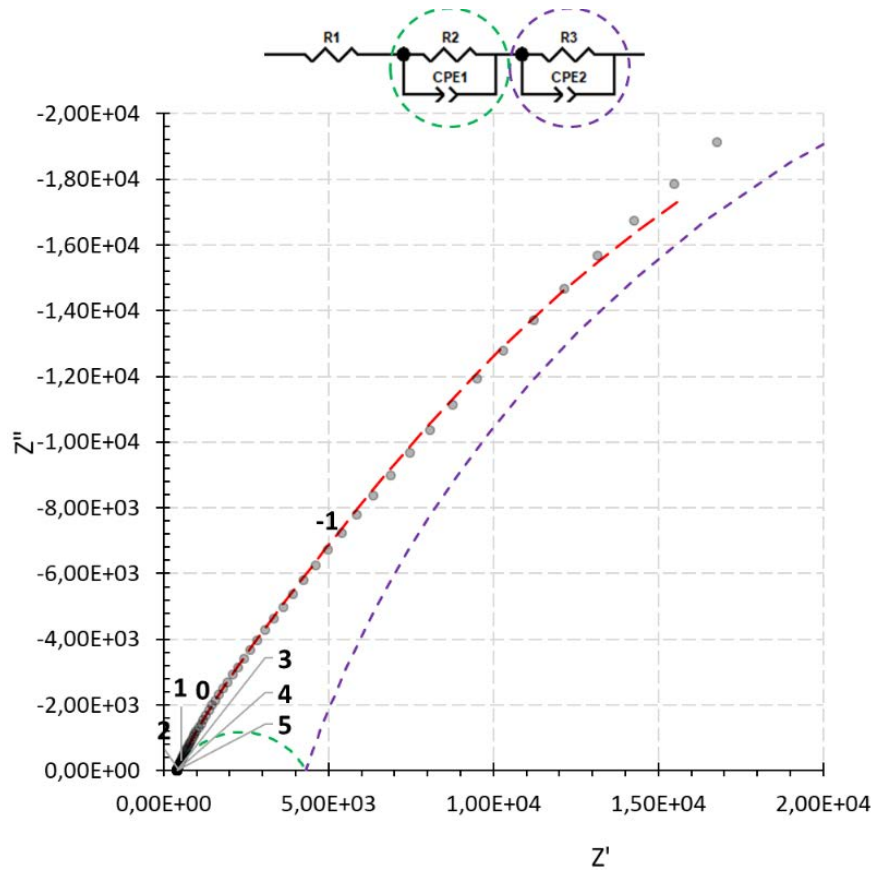


Figure 5.9 : Exemple de diagramme de Nyquist pour le verre LAS-1P pendant traitement thermique de nucléation et fit équivalent, mesuré à $t = 2h50$, $T = 433^\circ\text{C}$, $\Delta E = 200\text{ mV}$, 19 points par décades, $10^6\text{Hz}-10^{-2}\text{Hz}$

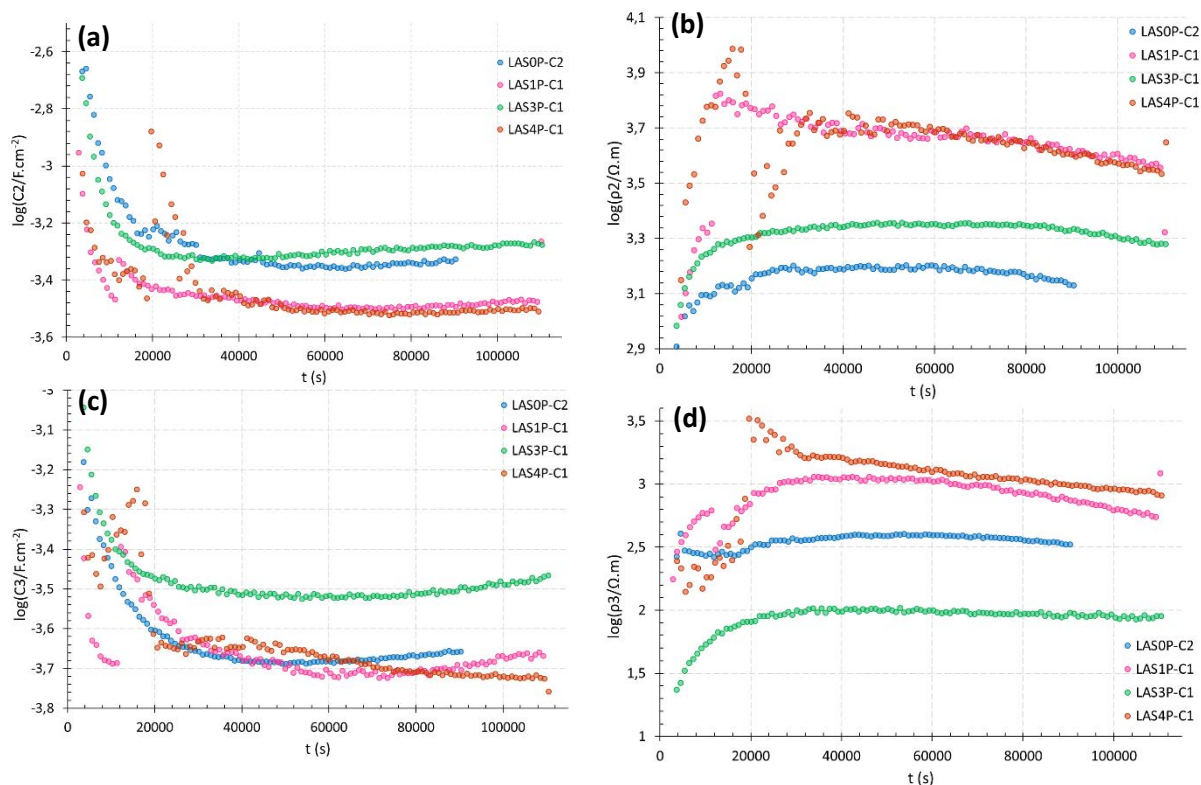


Figure 5.10 : a. Diagramme représentant le log de la capacité en fonction du temps, contribution 2 ; b. Diagramme représentant le log de la résistivité en fonction du temps, contribution 2 ; c. Diagramme représentant le log de la capacité en fonction du temps, contribution 3 ; d. Diagramme représentant le log de la résistivité en fonction du temps, contribution 3 ; pour les verres LAS33-OP ; 1P ; 3P et 4P à $T_N = 430^{\circ}\text{C}$ - 470°C .

5.3.2. Etude de la cristallisation des verres LAS par spectroscopie d'impédance

Afin d'étudier la cristallisation par spectroscopie d'impédance, nous avons déterminé les températures de cristallisation par analyse DSC (paragraphe 5.2.1.). Nous avons choisi de réaliser les mesures à la température de début du pic de cristallisation du verre LAS-OP, soit 730°C pendant une heure. Nous avons appliqué le même traitement thermique à toutes les compositions de verre. Aucune mesure de cristallisation n'a pu être réalisée sur le verre LAS-3P, car les échantillons LAS-3P se sont cassés lors du traitement thermique de cristallisation.

5.3.2.1. Observations ex situ

L'observation d'impédance *ex situ* des verres LAS-xP cristallisés a été réalisée après 1h de traitement thermique à 730°C ; les températures de mesures sont de 25°C à 350°C .

Un exemple de diagramme de Nyquist du verre LAS-OP est présenté en figure 5.11. Nous remarquons qu'une seule contribution est observée (un seul demi-cercle), dont les paramètres correspondants (capacité de l'ordre de $10^{-11} \text{ F.cm}^{-2}$ et permittivité diélectriques ≈ 20), montrent qu'il s'agit de la réponse du verre résiduel. Aucune contribution pouvant correspondre à la phase cristalline n'a été détectée dans ces mesures.

Cependant, l'analyse post-mortem par DRX révèle la coexistence de deux phases cristallines en figure 5.12, résultant d'une cristallisation :

- Disilicate de lithium : une réponse en spectroscopie d'impédance de cette phase était attendue, si l'on se réfère à l'étude sur les verres LS33-xP.
- Solution solide de β -quartz : il est possible que cette phase ne présente pas de réponse en spectroscopie d'impédance car le réseau silicaté de cette phase est très dense et la quantité d'alcalin en insertion n'est pas suffisante pour conduire à une conductivité suffisante pour être détectable par cette technique [169 ; 170].

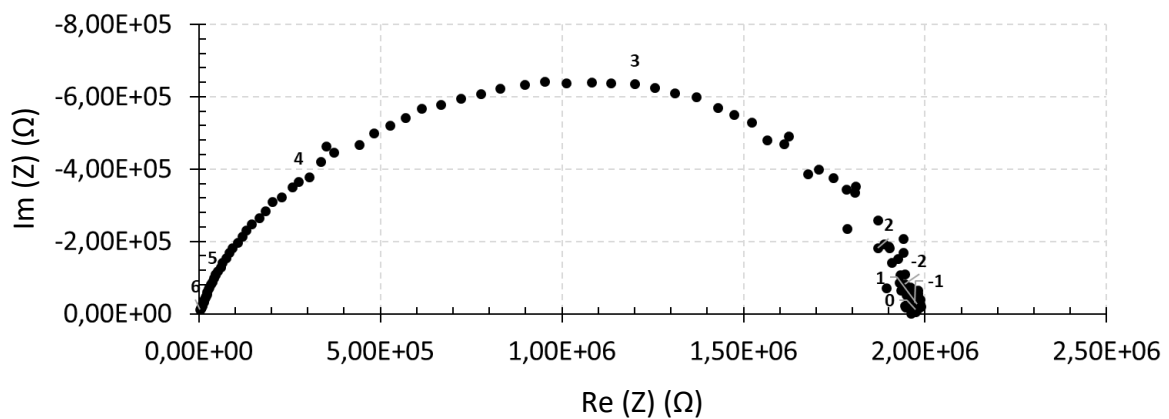


Figure 5.11 : Exemple de diagramme de Nyquist pour le verre LAS-OP après traitement thermique de nucléation (430°C - 470°C en 30h) et de cristallisation d'une heure à 730°C , $T = 280^\circ\text{C}$, $\Delta E = 200 \text{ mV}$, 19 points par décades, 10^6Hz - 10^{-2}Hz

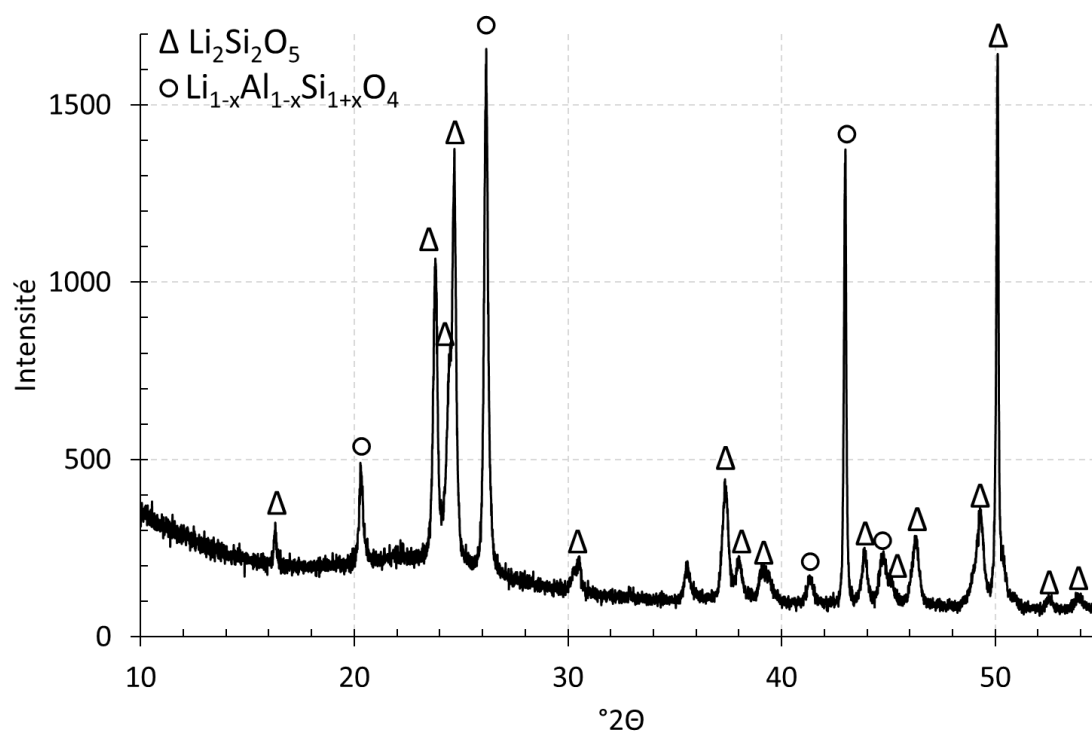


Figure 5.12 : Diffractogrammes X du verre LAS-OP après traitement thermique de nucléation (430°C-470°C en 30h) et de cristallisation d'une heure à 730°C (fiches disilicate de lithium : 04-009-8780 / fiche solution solide de β -quartz : 04-018-8285)

Chacun des échantillons de verre avec du phosphore sont cristallisés 1h à 730°C et mesuré en spectroscopie d'impédance présente la même réponse que celle enregistrée pour l'échantillon LAS-OP présentée précédemment. N'ayant accès qu'à la contribution du verre résiduel des échantillons, nous avons réalisé les diagrammes d'Arrhenius correspondants. Ces diagrammes, présentés en figure 5.13, nous ont permis d'avoir accès aux valeurs d'énergie d'activation pour la mobilité des ions lithium du verre résiduel.

Nous observons une forte augmentation, d'en moyenne 0,20eV, de l'énergie d'activation de la mobilité des ions lithium de la phase vitreuse dans les échantillons LAS-OP, LAS-1P et LAS-4P, après 1h de cristallisation à 730°C. Cette augmentation de l'énergie d'activation est due à la cristallisation de l'échantillon. La quantité de lithium dans le verre résiduel diminue au cours de la cristallisation, puisque le lithium est capté par les phases en croissance. Cette diminution de la concentration en lithium engendre une diminution de la mobilité de celui-ci et donc de la conductivité du matériau. De plus les ions Li^+ de la phase vitreuse vont être gênés dans leurs déplacements par les nombreux cristaux en présence. Etant donc moins mobile dans le matériau, l'énergie nécessaire pour engendrer un flux des ions lithium dans une vitrocéramique par rapport à un verre est plus élevée.

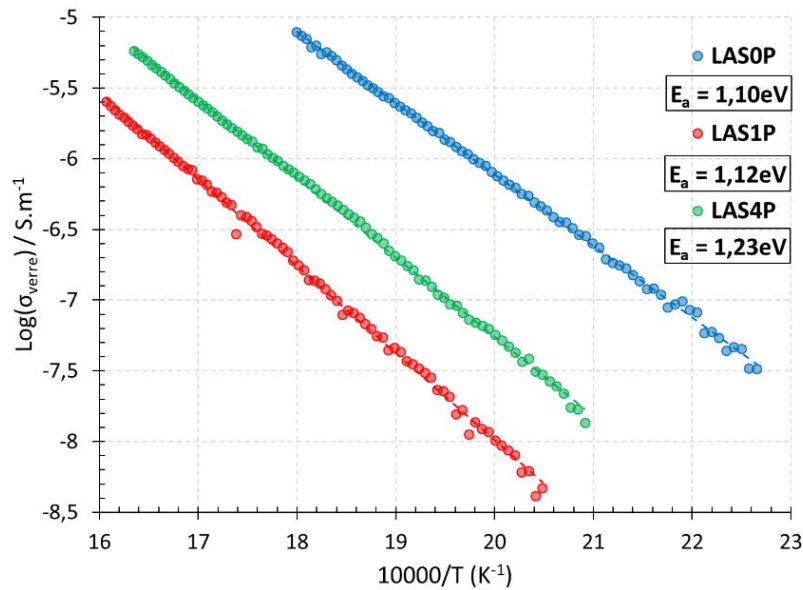


Figure 5.13 : Comparaison des diagrammes d'Arrhenius de la conductivité après traitement thermique de nucléation (430°C-470°C en 30h) et de cristallisation d'une heure à 730°C des verre LAS-OP, LAS-1P, LAS-4P, mesurés entre 150°C et 350°C.

5.3.2.2. Mesure d'impédance *in situ*

Après l'étude des cycles de céramisation, nous avons réalisé un cycle de mesure d'impédance à haute température sur le verre LAS-OP. Nous n'avons pas eu le temps au cours de cette thèse de réaliser les mesures d'impédance *in situ* au cours de la croissance sur les verres contenant du phosphore et donc observer l'évolution avec le taux de phosphore. Il n'était pas possible de réaliser la mesure à la température de cristallisation déterminée précédemment (730°C) dû à une dégradation des électrodes et une viscosité trop faible du verre durant le chauffage ayant pour conséquence de déformer l'échantillon. Nous avons donc diminué la température de cristallisation pour les mesures d'impédance *in situ*, la température choisie est alors de 700°C (température proche de la température Tx du verre LAS-OP, figure 5.2).

A cette température et sur la gamme de fréquence disponible sur notre appareil de mesure, nous n'avons pas accès aux contributions du verre et des cristaux susceptibles de se former dans la matrice vitreuse, mais uniquement aux contributions d'interfaces présentes dans le matériau. Afin de nous permettre l'accès aux modifications de la signature du verre LAS-OP au cours du temps pendant la cristallisation, nous avons enregistré le diagramme normalisé correspondant présenté en figure 5.14, en appliquant la même méthode que celle présentée dans l'étude des verres LS.

Le détail des modifications au cours du temps est présenté en figure 5.14.b. Nous observons alors 3 zones où interviennent des modifications du déphasage du signal. La première zone d'intérêt pour notre étude se situe entre 0 et 4,5 en log de la fréquence normalisée (en rouge figure 5.14.b) où la valeur du déphasage augmente au cours du temps. Si l'on se rapporte à notre étude sur les verre LS (paragraphe 4.6.2.), cette zone correspond à l'apparition des cristaux de disilicate de lithium. Il n'est pas possible de réaliser la simulation de cette contribution car nous n'avons pas accès à une gamme

de fréquences assez large, néanmoins l'apparition d'une contribution dans cette zone est assez nette et aucune autre contribution n'a été déterminée dans cette gamme de fréquence normalisée.

Deux autres zones présentent des modifications moins importantes dans le déphasage du signal, notées en vert et en bleu sur la figure 5.14.b. La zone bleue située entre -3 et 0 en log de la fréquence normalisée voit sa phase diminuer au cours du temps. En combinant la zone de fréquence normalisée impactée, la diminution de cette contribution au cours du temps et les résultats obtenus dans l'étude des verres LS, il semble s'agir ici d'un résidu de la couche de carbonate de lithium disparaissant lors du traitement thermique.

La dernière zone indiquée en vert, entre -4 et -3 en log de la fréquence normalisée, nous observons une augmentation de la phase. Cette zone correspond à des interfaces dans le matériau. Si cette contribution augmente, il est possible qu'elle corresponde à une interface verre/cristal donc la surface spécifique augmente au cours de la cristallisation.

Nous observons ici que malgré l'impossibilité jusqu'ici de réaliser la simulation des diagrammes d'impédance enregistrés lors du palier de cristallisation, la normalisation de ces diagrammes selon la conductivité DC des cristaux (conductivité du matériau à la fréquence correspondant à la fin de la contribution des cristaux) nous donne accès à de multiples informations montrant l'apparition des cristaux dans le verre LAS-OP.

L'image MEB, en figure 5.15 montre différents cristaux, le disilicate de lithium a pu être déterminé, les autres types de cristaux ayant des structures très proches n'ont pas pu être attribués. Cette analyse nous permet de confirmer la présence de cristaux de différentes phases cristalline en grande quantité dans le verre appuyé par l'analyse DRX en figure 5.16.

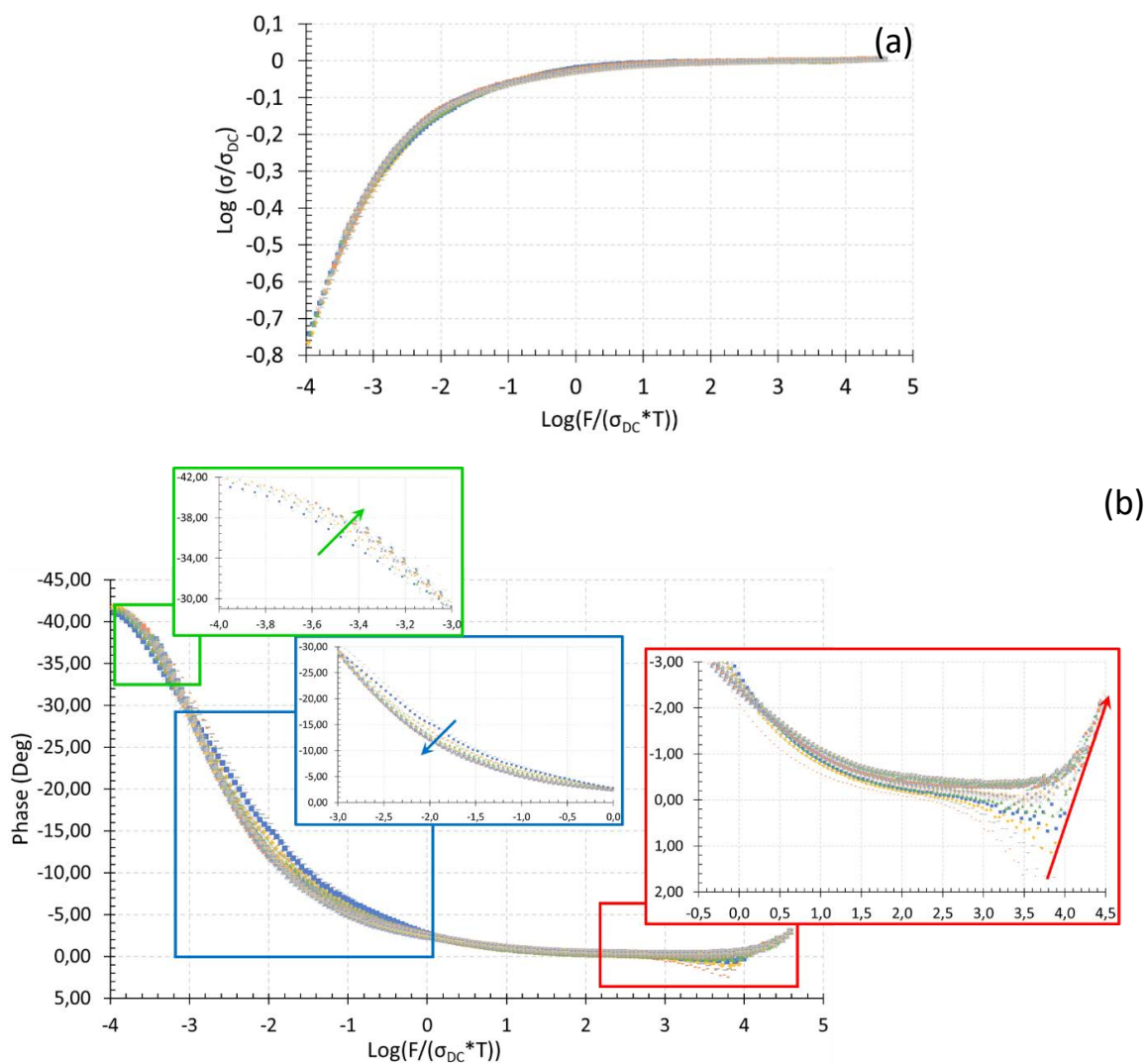


Figure 5.14 : Diagramme normalisé pour le verre LAS-OP pendant le traitement thermique de cristallisation (700°C-7h), $\Delta E = 200 \text{ mV}$, 19 points par décade, 10^6Hz - 10^{-2}Hz , a. Conductivité normalisée en fonction de la fréquence normalisée, b. Déphasage en fonction de la fréquence normalisée.

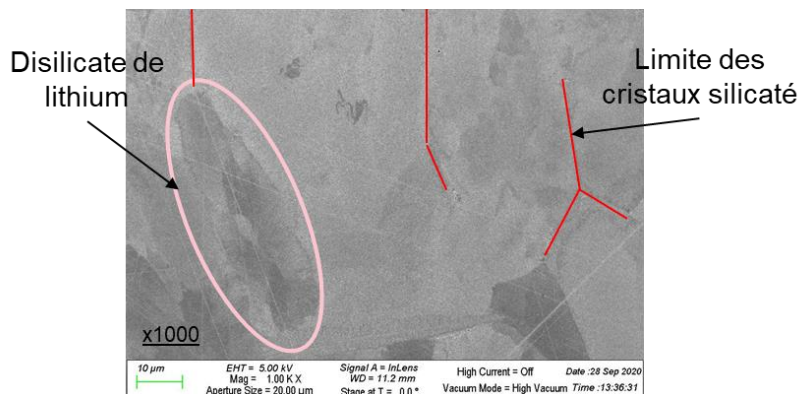


Figure 5.15 : Images MEB du verre LAS-OP après traitement thermique de cristallisation (700°C-7h), grossissement x1000, détecteur InLens, 5kV, WD = 9,9mm, après attaque acide HF 0,5%M pendant 30secondes. Les cristaux silicatés comprennent : β -quartz, β -spodumène, β -eucryptite.

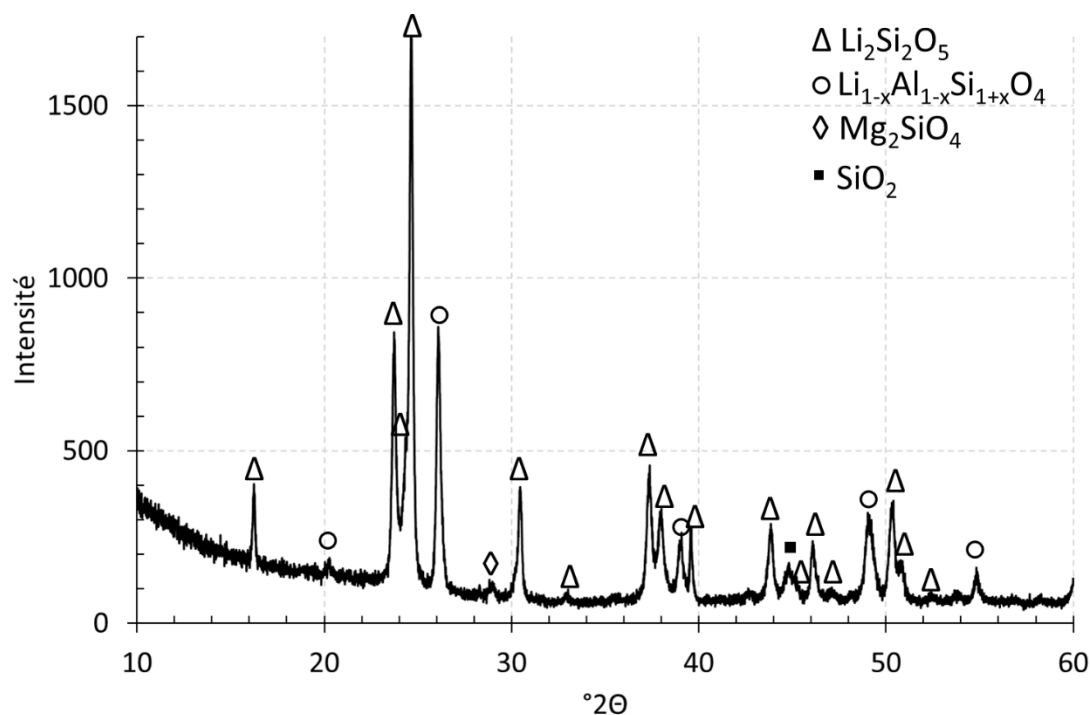


Figure 5.16 : Diffractogramme X du verre LAS-OP après traitement thermique de nucléation (430°C-470°C en 30h) et de cristallisation de 7h à 700°C (fiche disilicate de lithium : 04-010-3965 / fiche solution solide de β -quartz : 04-018-8285 / fiche silicate de magnésium : 01-074-1685 / fiche silice : 04-009-5579)

5.4. CONCLUSIONS DU CHAPITRE 5

En conclusion, l'ajout de phosphore dans les verres LAS diminue la mobilité des ions Li^+ dans le verre initial. Ce phénomène est principalement visible dès 3% massique de P_2O_5 dans la matrice vitreuse. Lorsqu'un traitement thermique de nucléation est appliqué à ces verres d'aluminosilicates phosphatés, la mobilité du lithium est augmentée, certainement grâce un réarrangement de la matrice favorable à la mobilité des ions Li^+ . Plus le taux de phosphore est important dans la composition du verre, moins la conductivité et la mobilité des ions lithium seront impactées par le traitement thermique de nucléation. En effet, plus le taux de phosphore est grand, mieux les ions lithiums seront répartis de façon homogènes dans la structure et donc moins les traitements thermiques impacteront la répartition du lithium dans le verre.

L'étude *in situ* de la nucléation montre la possibilité de suivre le passage d'un nucléi métastable (rayon des nucléi $< r^*$) à un nucléi stable (rayon des nucléi $> r^*$). Ce suivi peut être réalisé grâce au suivi de l'évolution de la capacité et de la résistivité des interfaces internes du verre. En effet la présence de nucléi métastables engendre une diminution de la capacité jusqu'à atteindre un palier correspondant à l'apparition des nucléi stables. Cette évolution est cohérente avec la théorie de la nucléation développée dans la littérature. L'ajout de phosphore dans les verres d'aluminosilicate de lithium permet de contrôler la cristallisation, plus homogène, volumique et un contrôle de la taille des cristaux.

Après traitement thermique de cristallisation, la contribution des cristaux n'est pas visible à basse température ($< 350^\circ\text{C}$), mais il est possible d'observer les conséquences de la cristallisation sur la contribution du verre résiduel. Nous observons alors que l'énergie d'activation des ions lithium dans le verre résiduel est supérieure, en moyenne de 0,2eV à celle du verre initial ou après traitement thermique de nucléation.

Lors de l'étude *in situ* de la nucléation, la normalisation des données d'impédance d'après la conductivité DC des cristaux nous a donné l'accès aux modifications de la réponse électrique du matériau étudié. Nous avons pu déterminer et attribuer trois zones où des modifications de la réponse du matériau ont lieu et grâce aux études réalisées sur les verre LS attribuer ces modifications dans les diagrammes à des modifications de structure dans le matériau.

L'étude de ces compositions de verre LAS plus complexe que les verres LS nous montre alors que l'utilisation de la spectroscopie d'impédance comme méthode de suivi des modifications structurales et chimiques lors du cycle de céramisation des verres est adaptable à différentes compositions de verres. Cette technique est donc applicable à des verres de complexité croissante.

Lorsque la complexité des compositions augmente, il semble nécessaire d'adapter les paramètres d'acquisitions (nombres de points par décades, répétition des mesures par point, gamme de fréquences de mesures...) de la technique de mesure par spectroscopie d'impédance ainsi que les matériaux d'électrodes en fonction des températures de travail.

Chapitre 6 :

**Etude de la démixtion dans les
verres de borosilicate de
sodium**

CHAPITRE 6 : ETUDE DE LA DEMIXTION DANS LES VERRES DE BOROSILICATE DE SODIUM (NBS)

6.1. OBJECTIFS DE L'ETUDE

L'un des objectifs de cette thèse est le suivi *in situ* de la séparation de phase grâce à la spectroscopie d'impédance.

Nous avons vu précédemment sur les verres LS, que notre appareillage ne permettait pas de visualiser la séparation de ce verre à la température souhaitée (paragraphe 4.7). En effet, la contribution du verre n'était plus visible dans la gamme de fréquence de l'appareil aux températures de travail.

Nous avons donc cherché une composition de verre dont la résistivité était un peu plus élevée aux températures typiques de sa séparation de phase et contenant des alcalins moins mobiles, cela dans l'objectif d'avoir accès aux contributions du verre par spectroscopie d'impédance même aux températures de séparation de phase.

Les borosilicates alcalins (NBS) sont des verres ternaires, dont les diagrammes de phases présentent des zones d'immiscibilité plus ou moins grandes en fonction de l'alcalin choisi. L'un des systèmes les plus étudiés dans la littérature est le système ternaire borosilicates de sodium, qui trouve aussi des applications au sein de l'entreprise Corning sous forme de Vycor® et Pyrex®.

Nous avons donc choisi de travailler avec un verre de composition $60\text{SiO}_2\text{-}35\text{B}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Na}_2\text{O}$ (%mol) dont nous avons mesuré l'impédance au cours de traitements thermiques dédiés à initier une démixtion dans le verre.

6.2. PRESENTATION DE LA COMPOSITION DE VERRE NBS

Le verre du système NBS utilisé ici spécifiquement pour sa séparation de phase, est de composition $60\text{SiO}_2\text{-}35\text{B}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Na}_2\text{O}$ (%mol) et sa composition est située dans la zone de séparation de phase simple, donnant deux liquides, comme visible sur le diagramme de phase de ce système en figure 6.1. Nous savons donc que ce verre présente deux transitions vitreuses et une température critique située entre 700°C et 750°C d'après la figure 6.1 (température où les deux verres formés lors de la séparation de phase n'en reforment plus qu'un) avant leur cristallisation à haute température.

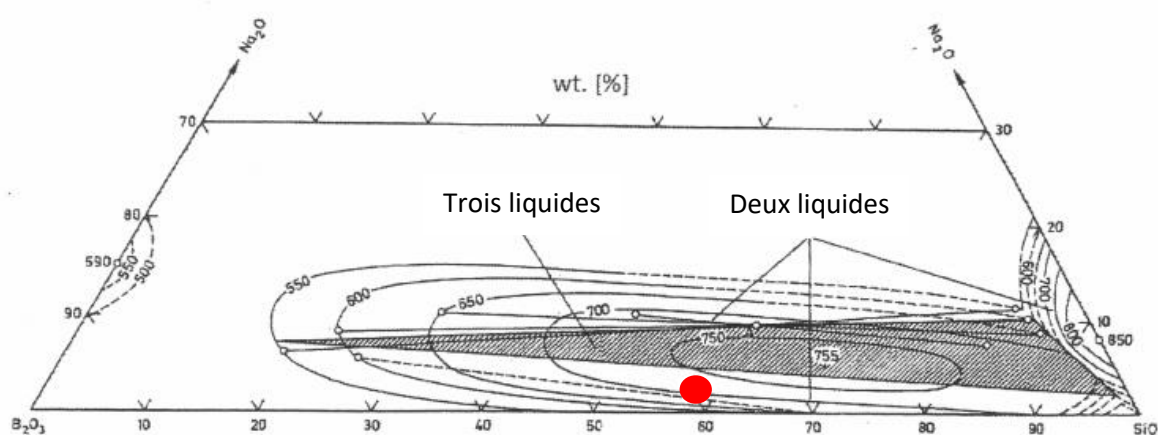


Figure 6.1 : Diagramme de phase du système $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$, la composition étudiée ($60\text{SiO}_2\text{-}35\text{B}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Na}_2\text{O}$) est notée par le point rouge [110]

L'étude en température de ce verre par DSC, présentée en figure 6.2, montre bien deux températures de transition vitreuse, $T_{g,1} \approx 440^\circ\text{C}$; $T_{g,2} \approx 520^\circ\text{C}$. Cela correspond aux températures reportées dans la littérature, où la $T_{g,1}$, la plus intense et donc, la plus facilement observable par DSC, est comprise entre 370°C et 450°C environ. [129 ; 131]

La dernière température observable par DSC est située à 740°C , en comparant avec la littérature [129] cette température correspondrait à la température critique de cette composition. La température de cristallisation de cette composition n'est pas visible dans la gamme de température étudiée.

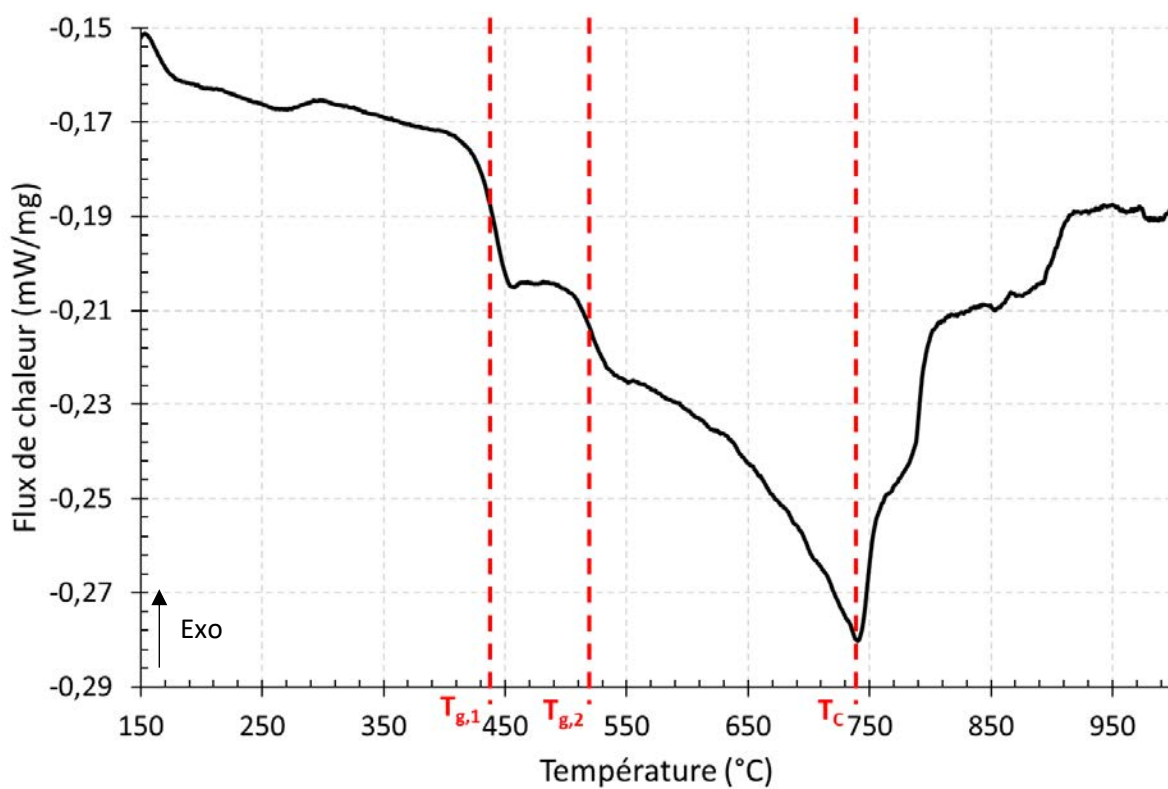


Figure 6.2 : DSC Verre $60\text{SiO}_2\text{-}35\text{B}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Na}_2\text{O}$, $300\text{-}1000^\circ\text{C}$, $10^\circ\text{C.min}^{-1}$, sous air, pression atmosphérique, creuset en platine rhodié

6.3. ETUDE DE LA SEPARATION DE PHASE PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE *IN SITU*

Les mesures sur le verre NBS ont été réalisées par spectroscopie d'impédance entre 300°C et 650°C, avec une rampe de montée de 6,2°C.h⁻¹. L'enregistrement d'un diagramme prenant en moyenne 15min, les modifications de température sont considérées comme négligeables durant la mesure. En dessous de 300°C, l'échantillon est trop résistif pour réaliser des mesures.

La figure 6.3, représente l'évolution des diagrammes de Nyquist de ce verre lors de l'augmentation de la température. Un épaulement apparaît sur ces diagrammes dès 490°C, entouré en rouge. Plus la température augmente, plus il est facile de dissocier les deux demi-cercles formés, ce qui justifie une différence d'activation thermique de ces deux phénomènes. Les fréquences de résonance respectives s'éloignent lorsque la température augmente, impliquant que l'énergie d'activation du phénomène observé aux plus hautes fréquences de mesure soit la plus élevée.

Cette famille de verres est connue pour ses propriétés de séparation de phases, comme évoqué précédemment. Il nous est donc aisé d'envisager l'hypothèse que ce « nouveau » demi-cercle serait la contribution d'une nouvelle phase de verre avec une teneur en porteurs de charge moindre, puisque sa fréquence de résonance est plus basse que celle du verre initial.

Si l'on nomme F_1^0 la fréquence de résonance du verre initial et F_2^0 celle de la phase apparaissant, nous pouvons réaliser la démonstration suivante :

$$F_1^0 = F_1 \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) \text{ et } F_2^0 = F_2 \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right) \quad (6.1)$$

$$\frac{F_1^0}{F_2^0} = \frac{F_1}{F_2} \exp\left(-\left(\frac{E_1 - E_2}{kT}\right)\right) \quad (6.2)$$

Si T augmente, 1/T diminue, et nous définissons $E_1 > E_2$ (suites aux observations expérimentales), de plus :

$$2\pi RCF^0 = 1 \quad (6.3)$$

$$F^0 = \frac{1}{2\pi RC} = \frac{1}{2\pi\epsilon_0\epsilon_r\rho} = \frac{\sigma}{2\pi\epsilon_0\epsilon_r} \propto \frac{[Li^+]}{2\pi\epsilon_0\epsilon_r} \quad (6.4)$$

$$\frac{F_1^0}{F_2^0} \propto \frac{\sigma_1}{\epsilon_{r,1}} \times \frac{\epsilon_{r,2}}{\sigma_2} = \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \times \frac{\epsilon_{r,2}}{\epsilon_{r,1}} \propto \frac{[Li^+]_1}{[Li^+]_2} \times \frac{\epsilon_{r,2}}{\epsilon_{r,1}} \quad (6.5)$$

En combinant les parties de cette démonstration, nous remarquons alors que $\frac{F_1^0}{F_2^0}$ augmente quand la température augmente, donc F_1^0 augmente plus rapidement que F_2^0 , et donc $[Li^+]_1 > [Li^+]_2$.

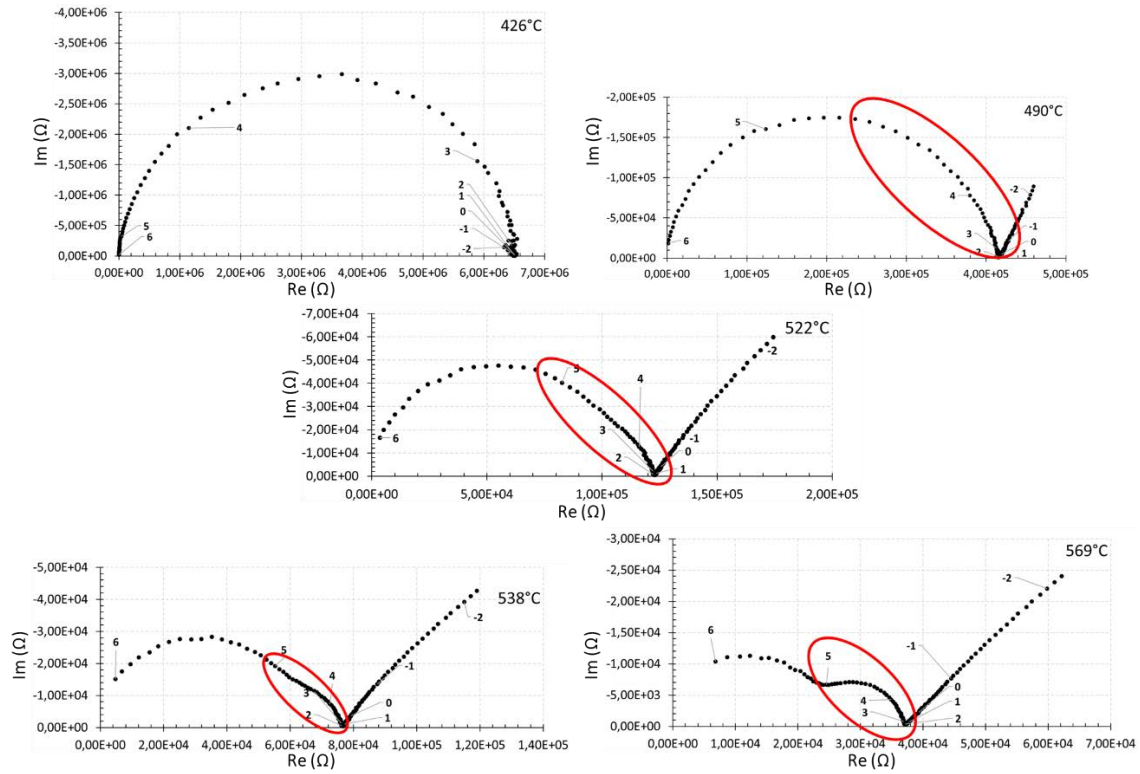


Figure 6.3 : Exemples de diagramme de Nyquist pour le verre $60\text{SiO}_2\text{-}35\text{B}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Na}_2\text{O}$ pendant traitement thermique de séparation de phase, à 5 températures différentes, notées sur les diagrammes, $\Delta E = 200 \text{ mV}$, 19 points par décades, $10^6\text{Hz}\text{-}10^{-2} \text{ Hz}$, permettant d'observer l'apparition de la seconde contribution correspondante aux verres démixés.

Afin de confirmer cette hypothèse, nous avons réalisé les décompositions de tous les diagrammes enregistrés pour ce verre (au-dessus de 300°C). Un exemple est illustré en figure 6.4. Nous remarquons alors que la première contribution (en jaune) donne des valeurs de capacité de l'ordre de 1.10^{-11} F , sur l'entière de la gamme de température et une permittivité diélectrique de 20, ce qui classe la conduction de cette phase en ionique, comme nous avons pu le voir dans l'étude des verres précédents.

A la seconde contribution (en bleu sur la figure 6.4), est associée une capacité légèrement plus élevée, autour de $1.10^{-10} \text{ F.cm}^{-2}$ et sa permittivité diélectrique varie entre 50 et 300. Ces paramètres sont donc proches de ceux du verre initial, mais le taux d'alcalin de la nouvelle phase de verre formée est plus faible que dans le verre initial (fréquence de résonance intérieure à la contribution jaune). Nous ne pouvons pas considérer cette phase comme ayant une conduction ionique, néanmoins ces paramètres calculés sont cohérents avec notre hypothèse.

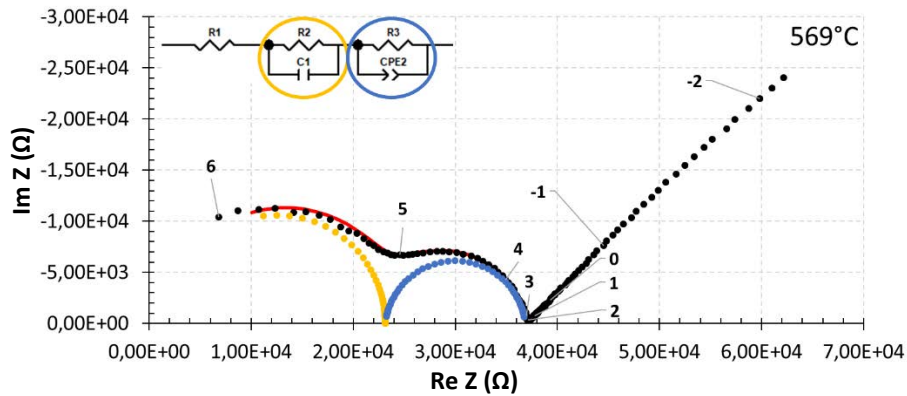


Figure 6.4 : Exemple de diagramme de Nyquist pour le verre $60\text{SiO}_2\text{-}35\text{B}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Na}_2\text{O}$ pendant traitement thermique de séparation de phase et fit équivalent, mesuré à 569°C , $\Delta E = 200\text{ mV}$, 19 points par décades, $10^6\text{Hz-}10^{-2}\text{Hz}$

Enfin, lorsque nous traçons l'évolution de la conductivité en fonction de $1/T$, en figure 6.5, nous pouvons observer trois modifications dans ce diagramme d'Arrhenius.

- La première modification intervient à la température de 440°C . Nous observons une modification de l'énergie d'activation du verre, passant de $1,10\text{ eV}$ à $2,31\text{ eV}$. Une telle modification dans la valeur de l'énergie d'activation ne peut venir que d'un réarrangement de la structure, fortifiant le réseau vitreux et limitant alors la mobilité des ions Na^+ . En comparant à l'analyse DSC réalisée précédemment, cette température semble correspondre à la première température de transition vitreuse (mesurée à 440°C également).
- A partir de 495°C , une deuxième contribution apparaît dans les diagrammes d'impédance mesurés. Nous passons alors d'un demi-cercle (équivalent à un circuit R/CPE parallèle) à deux demi-cercles (équivalents à deux circuits R/CPE parallèles en série). Les capacités correspondent à celles mesurées dans le verre, cela semble donc lié à la séparation de phase de cette composition. Ceci se traduit par un dédoublement des droites sur le diagramme d'Arrhenius de la figure 6.5. Cette température correspond à la température de début de séparation de phase, apparaissant entre les deux températures de transition vitreuse du matériau. Nous avons donc ici accès à la gamme de température où a lieu la séparation de phase amorphe/amorphe dans le verre.
- Enfin autour de 600°C , les deux contributions de verre se rejoignent tant en conductivité qu'en énergie d'activation. En nous référant à la littérature, nous savons qu'au-delà d'une certaine température les deux verres formés lors de la séparation de phases, se re-mélangent et reforment une seule phase. [129] Cette température est appelée température critique, celle de cette composition de verre pourrait donc être d'environ 600°C . Même si le maximum du pic visible en DSC est autour de 750°C , le pic est très large et commence autour de 550°C . Cela est cohérent puisque les températures sont décalées lorsque la rampe de montée en température est modifiée.

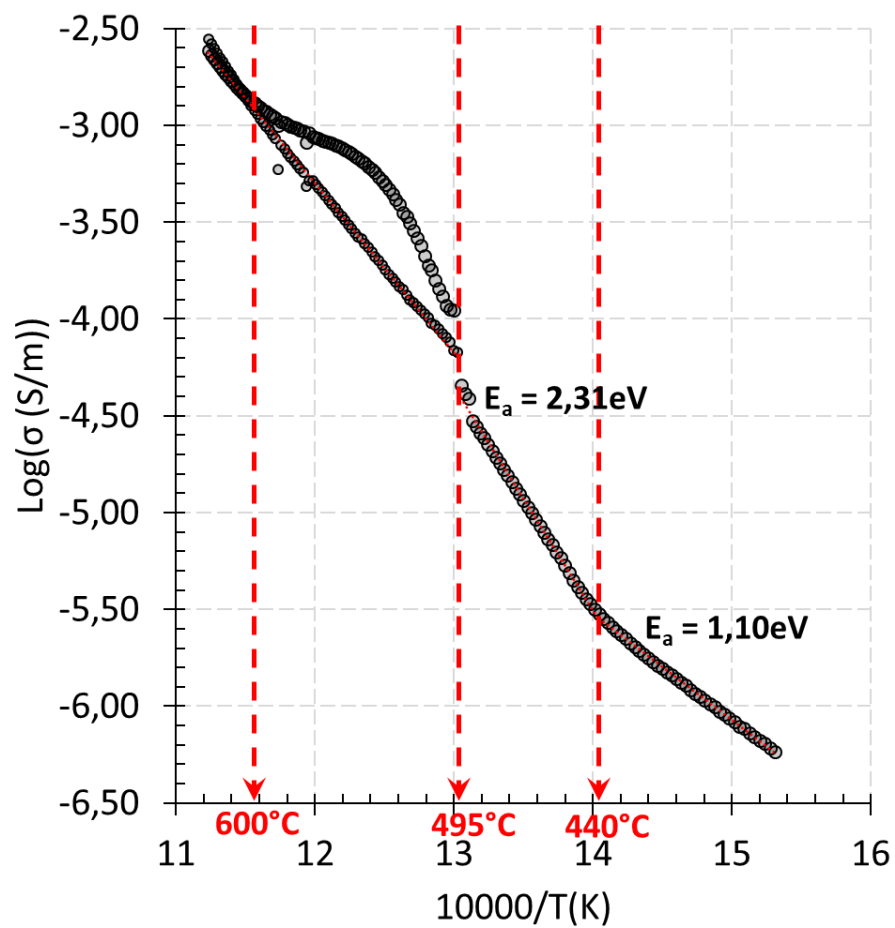


Figure 6.5 : Diagramme d'Arrhenius du verre $60\text{SiO}_2\text{-}35\text{B}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Na}_2\text{O}$, en conductivité, mesuré entre 300°C et 650°C .

6.4. CONCLUSIONS DU CHAPITRE 6

L'objectif ici était de mettre en évidence la séparation de phase dans un verre du système $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ par spectroscopie d'impédance.

Nous avons alors vu dans le cas du verre $60\text{SiO}_2\text{-}35\text{B}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Na}_2\text{O}$, situé dans la zone d'immiscibilité du diagramme ternaire $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$, que le verre initial se sépare en deux verres au cours du chauffage : l'un enrichi en alcalins, l'autre appauvri en alcalins.

Grâce à son étude par spectroscopie d'impédance, nous avons pu :

- Observer l'apparition d'un second demi-cercle dans les diagrammes de Nyquist lors du traitement thermique. Nous avons attribué ce second demi-cercle au phénomène de séparation de phase grâce aux valeurs calculées de capacités et de permittivités diélectriques.
- Nous avons tracé le diagramme d'Arrhenius de ce verre au cours du traitement thermique de séparation grâce auquel nous avons pu retrouver les températures de transition vitreuse et critique déterminées par DSC.

L'étude de ce verre NBS nous a donc permis de montrer qu'il est possible de suivre le phénomène de séparation phase grâce à la spectroscopie d'impédance.

Conclusion générale et perspectives

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Ce travail de thèse avait pour objectif d'augmenter les connaissances fondamentales sur les mécanismes de nucléation/croissance et de séparation de phase dans les verres de base silicatés. Nous avons étudié les verres de disilicate de lithium, d'aluminosilicate de lithium et borosilicate de sodium.

La technique d'analyse retenue pour cette étude est la spectroscopie d'impédance, apparaissant comme complémentaire aux techniques déjà mises en œuvre dans des études précédentes. Cette technique présente différents avantages pour l'analyse des verres et des vitrocéramiques :

- Une sensibilité importante (supérieure à la diffraction des Rayons X, l'analyse thermique par calorimétrie différentielle, la spectroscopie Raman et Résonance Magnétique Nucléaire), le temps d'analyse pouvant être réduit en effectuant directement un cycle complet de céramisation. En effet, les aspects cinétiques ne sont pas les mêmes en fonction de la technique ainsi que les informations recueillies :
 - Elle permet l'accès à des modifications de structure dans le verre avant l'apparition de cristaux, ce qui est impossible avec les analyses DRX.
 - Les analyses par DSC permettent l'accès aux propriétés thermiques du verre mais il n'est pas possible de déterminer précisément la température de séparation de phase avec cette technique, ni de dissocier le nombre de phases cristallines, plusieurs pouvant être incluses dans un même pic de cristallisation.
 - La spectroscopie Raman permet l'accès à une zone restreinte du matériau (en moyenne $2\ \mu\text{m}^2$) ce qui ne permet pas de suivre l'évolution globale du matériau en température.
 - L'analyse RMN en température a montré la possibilité dans la littérature, d'accéder aux modifications de liaisons dans le verre lors du chauffage, pouvant être reliés à la nucléation. Néanmoins, la spectroscopie d'impédance offre un avantage non négligeable quant aux coûts des équipements, sa facilité de mise en place et d'accès à la technique par rapport à la RMN.
- La spectroscopie d'impédance suit le déplacement des ions porteurs de charge, soit les ions lithium ou le sodium dans ce travail. Cela permet d'avoir accès :
 - Aux modifications de la structure des verres (nucléation, cristallisation) visibles par l'apparition d'une nouvelle contribution dans les diagrammes d'impédance par rapport au verre initial, souvent décorréle de la contribution du verre initial.
 - Aux modifications chimiques (séparation de phase) observables par l'apparition d'une seconde contribution de verre avec une énergie d'activation différente de celle du verre initial même si leurs fréquences de résonance sont proches.

Cette technique ne permet pas une observation directe de ces phénomènes, mais en corrélant ces informations avec d'autres analyses, principalement *post mortem* sur les échantillons analysés, l'accès à ces informations est facilité. La spectroscopie d'impédance permet un suivi en température dont la mise en place et la sensibilité est accrue par rapport aux autres techniques d'analyse *in situ* existantes.

Nous avons cependant rencontré différentes difficultés avec cette technique d'analyse :

- La gamme de fréquence étudiée (1MHz-10MHz) est limitée par l'appareillage. En effet, l'activation thermique accrue de certains verres engendre une impossibilité d'accès à certaines contributions, notamment du verre, à des températures inférieures à celles des propriétés

thermiques visées par cette étude. L'analyse de certains verres requiert un appareillage à des fréquences plus élevées (de 10^9 à 10^{12} Hz), qui engendrera des problèmes autres (cage de Faraday, compromis hautes fréquences-température).

- Les électrodes : le suivi en température donne lieu à un cahier des charges plus complexe.
 - Aucun traitement thermique possible pour le dépôt.
 - Une tenue des électrodes à haute température est indispensable.
 - Adhérence de la couche au verre, nécessitant une préparation de la surface des verres afin d'obtenir une accroche mécanique, sans modifier les propriétés initiales du verre.

Ainsi, nous avons dû réduire notre étude des électrodes à un seul mode de dépôt, pulvérisation cathodique RF, qui offre beaucoup d'avantages : les conditions optimisées évitent de chauffer le substrat (verre) au-delà de 80°C , les couches sont homogènes et la présence d'une microbalance à quartz permet de contrôler l'épaisseur de la couche de métal afin d'obtenir une résistance inférieure à $1\ \Omega$.

Deux métaux ont été privilégiés, l'or et le platine. Le platine nous donne accès à une meilleure séparation des phénomènes ayant lieu dans le matériau, et à une meilleure séparation des contributions du verre et des électrodes à plus basse fréquence. Le problème reste la tenue en température des électrodes, sur lesquelles on observe un démoillage et une évaporation des couches à partir de 440°C pour l'or et 650°C pour le platine. Le développement de cette technique ne peut se faire sans développer des électrodes permettant de mesurer à plus haute température afin d'élargir la gamme de verre mesurable. Les oxydes conducteurs peuvent être une piste mais leur mode de dépôt sur les verres nécessite de chauffer le substrat à environ $300\text{-}400^\circ\text{C}$ afin d'améliorer la cristallinité de la couche.

Cette étude a été bâtie sur une sélection de familles de verre ayant différents intérêts. Le premier est la famille des verres de silicate de lithium (LS), ayant une composition simple (binaire). Le verre de composition $33\text{Li}_2\text{O}-67\text{SiO}_2$ a d'après la littérature une nucléation homogène (en volume) et une cristallisation congruente (une phase cristalline à apparaître, donc une seule signature en impédance). Cette famille de verre présente un dôme d'immiscibilité qui rend possible de suivre la séparation de phase dans un verre de composition simple. Les verres de la famille LS ont une facilité de mise en forme (fonte et usinage) ainsi que la facilité de mesure d'impédance à basse température (dès 25°C) grâce à la forte quantité d'alcalins dans ces compositions. Cela nous permet un accès *a priori* aisé à l'énergie d'activation des verres et à la mobilité des ions dans le verre.

Lors de l'étude de ces verres, nous avons rencontré un écart à la littérature. Nous avons observé la formation de deux phases cristallines, du méta et du disilicate de lithium mais également l'apparition d'une phase de silice (quartz) après cristallisation, observable par analyse DRX et une phase de métasilicate de lithium, observée par spectroscopie Raman. Cela engendre finalement une complexité de l'analyse de ces verres par spectroscopie d'impédance. Lors de l'étude *in situ* de la nucléation et séparation de phase, une activation thermique importante dans ces verres empêche l'accès aux contributions de la phase vitreuse dans la gamme de fréquence disponible sur l'appareil utilisé dans cette thèse. Or pour ces deux phénomènes (nucléation et séparation de phase) il s'agit de la contribution subissant théoriquement le plus de modifications.

Dans le cadre de cette étude fondamentale, l'utilisation des verres de silicate de sodium aurait dû permettre de diminuer la mobilité de l'ion porteur de charge et peut-être avoir accès à ces

contributions. Un changement d'appareillage peut aussi être envisagé comme exprimé précédemment.

La seconde famille de verre est celle des aluminosilicates de lithium (verre ternaire) permettant une augmentation graduelle de la difficulté d'analyse. Ces verres ont eux aussi une nucléation hétérogène ainsi qu'une cristallisation de multiples phases, le disilicate de lithium dont les paramètres de cette contribution sont déjà connus grâce à l'étude des verres LS, le β -quartz, le β -spodumène et le β -eucryptite. Ces phases apparaissent successivement à différentes températures. De plus, ces compositions sont proches de celles des verres étudiés par P. Glatz en RMN, dans une optique de continuité scientifique au sein de l'entreprise Corning. C'est aussi la raison pour laquelle l'agent de nucléation étudié est le phosphore, même si la compréhension du mécanisme de nucléation associé est encore faible. Lors de l'étude de la cristallisation de ces deux familles de verres, la présence d'une forte inductance due au montage expérimental située dans la même gamme de fréquence que les cristaux, a rendu plus compliquée l'étude de ce phénomène. Il est en effet difficile de suivre l'évolution de la contribution des cristaux car cette zone de fréquence contient l'évolution des deux contributions simultanément. Afin de pallier cette difficulté, une modification du montage, et notamment un tressage des fils, pourrait être envisagée ou l'amélioration de la cage de Faraday autour du tube du four afin d'éliminer l'effet d'inductance. Nous pouvons aussi envisager une étude plus poussée de la décomposition de ces diagrammes afin de soustraire la contribution d'induction, par modélisation des diagrammes.

Au cours de cette thèse, nous n'avons pas eu le temps de développer cette technique sur une quantité de famille de verre plus importante et notamment sur des compositions type verre industriel.

Etude de la nucléation

Deux modes d'étude ont été mises en place, *ex situ* et *in situ*. L'étude *ex situ* est l'étude du verre après traitement thermique de nucléation (440°C - 25h : LS / 430-470°C - 30h : LAS). Nous avons alors comparé les réponses des verres avant et après nucléation en nous basant sur la modification de l'énergie d'activation et donc de la mobilité des ions Li^+ dans les phases vitreuses.

Nous avons observé une augmentation de l'énergie d'activation dans les verres LS après le traitement thermique de nucléation, nous avons donc une augmentation de l'activation thermique de la mobilité des ions porteurs de charges, que l'on peut alors corrélérer à l'augmentation de la concentration en ions Li^+ (porteur de charge) dans la phase vitreuse et/ou l'augmentation de la mobilité des ions Li^+ .

Deux hypothèses sur l'accélération des ions provoquée par la nucléation sont alors émises :

- **Hypothèse 1** : homogénéisation des charges dans la structure du verre pendant le chauffage.
- **Hypothèse 2** : les nucléi peuvent être considérés comme un puit de potentiel dans la structure du verre permettant une accélération ponctuelle des charges Li^+ autour des nucléi, créant globalement une accélération des charges.

Nous remarquons que lors de l'ajout de phosphore dans le verre, l'écart d'énergie d'activation avant/après nucléation diminue quand le taux de phosphore augmente. De plus, les analyses DSC nous montrent que le phosphore permet de stabiliser le verre (augmentation de l'écart de température entre la température de transition vitreuse et de début de cristallisation). Nous avons donc une préférence pour l'hypothèse 1.

L'observation *in situ* des verres ne donne accès qu'à deux contributions d'interfaces internes aux matériaux dont on observe une évolution systématique de la capacité et de la résistivité de chacune des contributions.

Dans les verres de la famille LS :

- Une contribution montre une augmentation de la résistivité et une diminution de la capacité jusqu'à atteindre un palier de stabilisation. Nous faisons alors l'hypothèse que cette contribution est due à l'apparition des nucléi métastables ($r_N < r^*$) puis lors du palier nous obtenons des nucléi stables ($r_N > r^*$).
- Une seconde contribution présente des valeurs de paramètres capacitifs et résistifs dont l'évolution est quasi constante. Cette interface est alors associée à une phase de SiO_2 (formation d'îlots de SiO_2 dispersés).

Dans les verres LAS, les deux contributions présentent la même évolution, une augmentation de la résistivité et une diminution de la capacité jusqu'à atteindre un palier. Ces deux contributions sont alors associées à deux types de nucléi correspondant aux phases $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ et MgSiO_4 . En effet, les ions Li^+ et Mg^{2+} ont deux mobilités très différentes engendrant la formation de deux contributions d'interfaces différentes.

Nous avons montré par cette étude qu'il est possible d'observer des modifications des paramètres recueillis par spectroscopie d'impédance (capacité et résistivité) au cours du traitement thermique de nucléation.

L'observation par spectroscopie d'impédance est une technique d'observation indirecte, et l'accès uniquement aux contributions d'interface dans cette étude augmente la possibilité d'erreur d'interprétation. L'accès aux contributions du verre permettrait de valider cette hypothèse. Pour cela, les solutions sont soit de modifier l'appareil d'analyse en accroissant la gamme de fréquence explorée vers les plus hautes fréquences, soit changer l'ion porteur de charge, pour des ions plus gros donc moins mobiles (Na^+ , K^+) mais cela augmente aussi les températures de nucléation et donc peut engendrer des problèmes de tenue d'électrodes.

Etude de la cristallisation

L'étude *ex situ* met en évidence la possibilité d'accès aux contributions des cristaux dans la vitrocéramique. Cela nous permet d'accéder à la capacité et la conductivité correspondant aux cristaux. L'étude *in situ* nous montre que l'apparition des cristaux est observable en température (malgré l'effet inductance mentionné précédemment). Malheureusement, cette inductance empêche pour le moment la réalisation de la décomposition complète de ces diagrammes.

Néanmoins dans les verres LS, le tracé de la conductivité DC des cristaux en fonction du temps montre qu'une homogénéisation de la structure est notable lors de l'ajout de phosphore par la stabilité croissante de la conductivité DC (le verre LS33-4P n'est pas considéré ici car son taux de phosphore trop important engendre un mécanisme différent).

Par rapport à ce qui est énoncé dans la littérature, aucune phase cristalline Li_3PO_4 n'est observée. Les analyses par RMN nous montrent que le phosphore est toujours présent sous forme de Q^0 ou de Q^1

dans le verre, avec des ions lithium en compensation de charge. Le phosphore permet donc simplement une meilleure répartition des ions Li^+ dans le verre.

Etude de la séparation de phase :

Ce phénomène n'a pas pu être observé comme il était initialement prévu dans les verres de la famille LS. La contribution de la phase vitreuse ayant une forte activation thermique, elle n'était pas présente dans la gamme de fréquence balayée aux températures correspondant à la gamme de température où a lieu la démixtion dans ces verres.

Afin de permettre l'étude fondamentale de ce phénomène par spectroscopie d'impédance, nous avons choisi de nous orienter vers un verre contenant moins d'alcalins et donc une matrice plus dense. Nous avons alors choisi de travailler avec un verre ternaire de borosilicate de sodium, où nous avons alors pu observer la séparation de phase. Celle-ci se manifeste par l'apparition d'une seconde contribution correspondant à une phase vitreuse, mais ayant une activation thermique différente. Le suivi de la conductivité en fonction de la température nous permet d'observer des ruptures de pentes qui correspondent aux différentes températures caractéristiques du verre étudié :

- Température de transition vitreuse = 440°C
- Température de début séparation de phase = 495°C
- Température critique = 600°C

Au bilan, nous pouvons alors commencer à déterminer les limites de cette technique. En effet, si les phases vitreuses formées ont des compositions différentes principalement en terme de quantité d'alcalins, l'accès à la séparation de phase par spectroscopie d'impédance sera alors possible, principalement si l'alcalin n'est pas trop mobile dans la phase vitreuse (exemple : Li^+ dans les verres LS n'est pas un bon candidat sauf s'il est dans une matrice permettant de diminuer sa mobilité).

Bilan :

Il est possible de s'affranchir des couches de carbonates de lithium en surface des verres en les isolant de l'humidité de l'air, en réalisant un polissage de la surface de l'échantillon avant mesure ou en réalisant un traitement thermique à plus de 150°C afin de faire disparaître cette couche.

Nous avons alors permis de mettre en évidence l'apparition des nucléi dans un verre en température grâce à une technique d'analyse dont l'accès et la mise en place sont simples par rapport aux techniques d'analyse en température existantes.

Nous avons pu étayer les connaissances sur l'utilité du phosphore dans la nucléation et la cristallisation des verres. Le phosphore ne semble jamais présent sous une forme cristallisée même après cristallisation complète des verres LS. Cette phase peut être invisible en DRX car le volume cristallisé de cette phase est trop faible pour être détectée, il en est de même par analyse RMN ^{31}P , pouvant être causé par une phase cristallisée Li_3PO_4 très désordonnée montrant alors un environnement du phosphore semblable à celui d'un verre. Nous avons alors montré qu'il permet d'homogénéiser les verres en améliorant la répartition du lithium et en stabilisant la structure (inhibe la séparation de phase). Le phosphore est présent dans des zones amorphes enrichies en phosphore.

L'étude amorcée à la fin de ce travail de thèse sur la séparation de phase semble prometteuse et pourrait permettre un accès facile aux températures de début de séparation de phase et critiques des verres présentant un dôme de démixtion.

Ces différentes hypothèses nécessitent une étude approfondie de la microstructure par différentes techniques d'analyses plus fines afin de corréliser plus précisément les phénomènes observés par spectroscopie d'impédance et la microstructure des matériaux. Cette partie a été diminuée dans ce travail de thèse à cause d'un manque de temps engendré par la difficulté de mise en place initiale de la technique et les contraintes sanitaires dans lesquelles la fin s'est déroulée.

Malgré une faible quantité d'informations sur l'utilisation de cette technique dans la caractérisation des verres et de fortes difficultés de mise en place, lors de ces trois années de thèse nous avons pu néanmoins montrer différents intérêts de l'analyse par spectroscopie d'impédance dans le domaine des verres :

- La mesure sur un verre massif avant tout traitement thermique ou étude structurale permet de déterminer rapidement l'homogénéité d'un verre. Elle permet de compléter les analyses usuelles telles que les analyses DSC et DRX. En effet, un verre homogène montrerait une seule contribution par spectroscopie d'impédance. Or nous avons pu en définir plusieurs, dont une associée au carbonate de lithium qui n'avait pas été révélée ni par DRX ni par DSC. Même si elle ne permet l'attribution directe des phases, elle permet néanmoins une analyse qualitative des verres.
- L'étude en température permet d'observer des modifications des diagrammes d'impédance au cours des différents phénomènes thermiques. Même si l'observation de la nucléation est encore incertaine, le phénomène de cristallisation est nettement observable par l'apparition de nouvelles contributions.
- Les phénomènes de séparation de phases sont difficilement observables en température avec les techniques d'analyse actuelles, dépendant fortement des ions mobiles. La spectroscopie d'impédance permet d'accéder à la température de début de séparation de phase et à la température critique. Cette technique peut donc être facilement mise en place dans les centres de recherche et développement industriels et permettre une réduction du temps alloué à l'étude des verres dans le but de déterminer ces températures (importantes pour certains procédés industriels)

BIBLIOGRAPHIE

- [1] V. Arveiller, Le verre dans l'Empire romain, Pour la Science, 346 (1999)
- [2] Plinie l'Ancien, Histoire naturelle XXXVI, Belles Lettres (1951)
- [3] J-P. Houdaer, *La coloration des verres*, Verre, 11 (4) 2005
- [4] Lexique de la vitrerie, https://fr.wikipedia.org/wiki/Lexique_de_la_vitrerie, consulté le 13/09/2020
- [5] Histoire technique du verre dans l'espace euro-méditerranéen, http://www.ethnologie.culture.fr/verre/inventionverre/frise/index_xht.html, consulté le 13/09/2020
- [6] J. Zarzycki, *Les verres et l'état vitreux*, Masson, 1982, P.391
- [7] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias et J. W. Cahn, *Metallic, Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry*, Physical Review Letters., 53 (1984) P.1951-1953
- [8] R.C. Evans, *An Introduction to Crystal Chemistry*, Cambridge University Press, 1966, 2^e éd
- [9] J. Flahaut, *Etat vitreux*, universalis.fr/encyclopedie/etat-vitreux/, consulté le 13/09/2020
- [10] M. Allix, Chapitre 6, *Du Verre au cristal : nucléation, croissance et démixtion, de la recherche aux applications*, EDP Sciences (2013) P.137-156
- [11] E. D. Zanotto, J. C. Mauro, *The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate*, Journal of Non-Crystalline Solids, 471 (2017) P. 490-495
- [12] J. Barton, C. Guillemet, *Le verre science et technologie*, EDP Sciences (2005)
- [13] E. Chabert, Thèse : *Propriétés mécaniques de nanocomposites à matrice polymère. Approche expérimentale et modélisation*, <http://theses.insa-lyon.fr/publication/2002ISAL0011/these.pdf> (2002)
- [14] W. H. Zachariasen. *The Atomic Arrangement in Glass*, Journal of the American Chemical Society, 54 (1932) P.3841–3851
- [15] P. Y. Huang, S. Kurasch, A. Srivastava, V. Skakalova, J. Kotakoski, A. V. Krashenninnikov, R. Hovden, Q. Mao, J. C. Meyer, J. Smet, D. A. Muller, U. Kaiser, *Direct Imaging of a Two-Dimensional Silica Glass on Graphene*, Nano Letters, 12 (2012) P.1081–1086
- [16] M. de Réaumur, *Art de faire une nouvelle espèce de porcelaine*, Mémoire de l'académie Royale des sciences (1739), imprimé en 1741, P.370-388
- [17] S.D. Stookey, *Catalysed Crystallization of Glass in Theory and Practice*, Industrial and Engineering Chemistry, 51 (1959) P.805-808
- [18] M. Comte. *Chapitre 14 : Les applications commerciales des vitrocéramiques*. Dans : *Du verre au cristal : nucléation, croissance et démixtion, de la recherche aux applications*, EDP Sciences (2013) P.327–340
- [19] G.F. Neilson, M.C. Weinberg, *A test of classical nucleation theory: crystal nucleation of lithium disilicate glass*, Journal of Non-Crystalline Solids, 34 (1979) P.137-147

-
- [20] H. R. Pruppacher et J. D. Klett, *Microphysics of Clouds and Precipitation*, Kluwer (1997)
- [21] Sear, P. Richard, *Quantitative Studies of Crystal Nucleation at Constant Supersaturation: Experimental Data and Models*, CrystEngComm, 16 (2014) P.6506–6522
- [22] J. Deubener, *Compositional onset of homogeneous nucleation in (Li, Na) disilicate glasses*, Journal of Non-Crystalline Solids, 274 (2000) P.195–201
- [23] K. Matusita, M. Tashiro, *Rate of homogeneous nucleation in alkali disilicate glasses*, Journal of Non-Crystalline Solids, 11 (1973) P.471–484
- [24] L. Cormier, *Chapitre 1 : La théorie classique de la nucléation*, Dans : *Du verre au cristal : nucléation, croissance et démixtion, de la recherche aux applications*, EDP Sciences (2013) P.327–340
- [25] S. Sen et T. Mukerji, *A generalized classical nucleation theory for rough interfaces : Application in the analysis of homogeneous nucleation in silicate liquids*, Journal of NonCrystalline Solids, 246 (1999) P.229–239
- [26] D. Portehault, *Nanoparticules : mécanismes de formation et procédés de synthèse*, Cours de Master 2 UPMC (2016)
- [27] A. Karamanov et M. Pelino, *Evaluation of the Degree of Crystallisation in Glass-ceramics by Density Measurements*, Journal of the European Ceramic Society 19 (1999) P.649–654
- [28] W. Höland et G. H. Beall, *Glass-ceramics technology*, The American Ceramic Society, (2002)
- [29] J. Rincón, et M. Romero, *Glass–Ceramic Glazes for Ceramic Tiles: A Review*, Journal of Materials Science, 47 (2012) P.553–582
- [30] E. D. Zanotto, *A bright future for glass-ceramics*, American Ceramic Society Bulletin, 89 (2010) P.19–27
- [31] E. Kleebusch, C. Patzig, T. Höche et C. Rüssel, *Phase formation during crystallization of a $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass with ZrO_2 as nucleating agent – An X-ray diffraction and (S)TEM-study*, Ceramics International, 43 (2017) P.9769–9777
- [32] T. Höche, C. Patzig, T. Gemming, R. Wurth, C. Rüssel et I. Avramov, *Temporal Evolution of Diffusion Barriers Surrounding ZrTiO_4 Nuclei in Lithia Aluminosilicate Glass-Ceramics*, Crystal Growth & Design, 12 (2012) P.1556–1563
- [33] D. Ovono Ovono, S. Berre, P. Pradeau, M. Comte et G. Bruno, *Study of the crystallization kinetics of LAS glass by differential scanning calorimetry, X-ray diffraction, and beam bending viscometry*, Thermochimica Acta, 527 (2012) P.158–164
- [34] S. C. Von Clausbruch, M. Schweiger, W. Höland et V. Rheinberger, *The effect of P_2O_5 on the crystallization and microstructure of glass-ceramics in the $\text{SiO}_2-\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5$ system*, Journal of Non-Crystalline Solids, 263–264 (2000) P.388–394
- [35] W. Höland, E. Apel, C. van’t Hoen et V. Rheinberger, *Studies of crystal phase formations in high-strength lithium disilicate glass–ceramics*, Journal of Non-Crystalline Solids, 352 (2006) P.4041–4050

-
- [36] X. Zheng, G. Wen, L. Song et X. Huang, *Effects of P_2O_5 and heat treatment on crystallization and microstructure in lithium disilicate glass ceramics*, *Acta Materialia*, 56 (2008) P.549–558
- [37] F. Wang, J. Gao, H. Wang et J.-h. Chen, *Flexural strength and translucent characteristics of lithium disilicate glass–ceramics with different P_2O_5 content*. *Materials and Design*, 31 (2010) P.270–3274
- [38] S. S. Kim et T. H. Sanders, Jr., *Thermodynamic Modeling of Phase Diagrams in Binary Alkali Silicate Systems*, *Journal of the American Ceramic Society*, 74 (1991) P.1833–1840
- [39] S. S. Kim et T. H. Sanders, *Calculation of subliquidus miscibility gaps in the Li_2O – B_2O_3 – SiO_2 system*, *Ceramics International*, 26 (2000) P.769–778
- [40] P. Zhang, X. Li, J. Yang, S. Xu, *The crystallization and microstructure evolution of lithium disilicate-based glass-ceramic*, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 392–393 (2014) P.26–30
- [41] F.C. Serbena, I. Mathias, C.E. Foerster, E.D. Zanotto, *Crystallization toughening of a model glass-ceramic*, *Acta Materialia*, 86 (2015) P.216–228
- [42] T. Ogura, R. Hayami et M. Kadota, *Kinetics and Mechanism of Crystallization of Lithium Silicate Glasses*, *Journal of the Ceramic Association*, 76 (1968) P.277–284
- [43] S.W. Freiman et L.L. Hench, *Kinetics of Crystallization in Li_2O – SiO_2 Glasses*, *Journal of the American Ceramic Society*, 51 (1968) P.382–387
- [44] P.F. James, *Kinetics of Crystal Nucleation in Lithium Silicate Glasses*, *Physics and Chemistry of Glasses*, 15 (1974) P.95–105
- [45] O. Kanert, R. Küchler, D. Suter, G.N. Shannon, H. Jain, *Effect of devitrification on the ionic diffusion of Li-disilicate*, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 274 (2000) P.202–207
- [46] W.B. Reid, A.R. West, *Atmospheric attack on lithium silicate glass*, *Solid State Ionics*, 28–30 (1988) P.681–686
- [47] T. Fuss, A. Moguš-Milanković, C.S. Ray, C.E. Lesher, R. Youngman, D.E. Day, *Ex situ XRD, TEM, IR, Raman and NMR spectroscopy of crystallization of lithium disilicate glass at high pressure*, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352(2006) P.4101–4111
- [48] H. Maekawa, T. Maekawa, K. Kawamura, T. Yokokawa, *The structural groups of alkali silicate glasses determined from ^{29}Si MAS-NMR*, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 127 (1991) P.53–64
- [49] K. Chulho et T. Minoru, *Electrode Polarization of Glasses*, *Journal of the American Ceramic Society*, 59 (1976) P.127–130
- [50] J. Deubener, *Glass-ceramics (1): Nucleation and Crystallization*, 10th Montpellier ICG Summer School (2018)
- [51] C. S. Ray & D. E. Day, *Determining the Nucleation Rate Curve for Lithium Disilicate Glass by Differential Thermal-Analysis*, *Journal of the American Ceramic Society*, 73 (1990) P.439–442
- [52] J. Deubener, R. Brückner et M. Sternitzke. *Induction time analysis of nucleation and crystal growth in di-and metasilicate glasses*, *Journal of Non-Crystalline solids*, 163 (1993) P.1–12

-
- [53] E. D. Zanotto, *Metastable phases in lithium disilicate glasses*, Journal of Non-Crystalline solids, 219 (1997) P.42–48
- [54] P.C Soares, E.D Zanotto, V.M Fokin, H Jain, *TEM and XRD study of early crystallization of lithium disilicate glasses*, Journal of Non-Crystalline Solids, 331 (2003) P.217–227
- [55] R. Belli, M. Wendler, M. R. Cicconi, D. de Ligny, A. Petschelt, K. Werbach, H. Peterlik, U. Lohbauer, *Fracture anisotropy in texturized lithium disilicate glass-ceramics*, Journal of Non-Crystalline Solids, 481 (2018) P.457–469
- [56] B. Konar, M.-A. Van Ende, I.-H. Jung, *Critical evaluation and thermodynamic optimization of the Li-O, and Li₂O-SiO₂ systems*, Journal of the European Ceramic Society, 37 (2017) P.2189–2207
- [57] W. Loewenstein, *The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminosilicates*, American Mineralogist, 39 (1954) P.92–96
- [58] J. F. Stebbins, J. Wu et L. M. Thompson, *Interactions between network cation coordination and non-bridging oxygen abundance in oxide glasses and melts : Insights from NMR spectroscopy*, Chemical Geology, 346 (2013) P.34–46
- [59] D. R. Neuville, L. Cormier, V. Montouillout et D. Massiot, *Local Al site distribution in aluminosilicate glasses by ²⁷Al MQMAS NMR*, Journal of Non-Crystalline Solids, 353 (2007) P.180–184
- [60] D. R. Neuville, L. Cormier, V. Montouillout, P. Florian, F. Millot, J.-C. Rifflet et D. Massiot, *Amorphous materials : Properties, structure, and durability : Structure of Mg and Mg/Ca aluminosilicate glasses : ²⁷Al NMR and Raman spectroscopy investigations*, American Mineralogist, 93 (2008) P.1721–1731
- [61] P. Florian, N. Sadiki, D. Massiot et J. P. Coutures, *²⁷Al NMR Study of the Structure of Lanthanum- and Yttrium-Based Aluminosilicate Glasses and Melts*, The Journal of Physical Chemistry B, 111 (2007) P.9747–9757
- [62] P. Richet, M. Roskosz et J. Roux, *Glass formation in silicates : Insights from composition*, Chemical Geology, 225 (2006) P.388–401
- [63] G. H. Beall, B. R. Karstetter et H. L. Rittler, *Crystallization and Chemical Strengthening of Stuffed β-Quartz Glass-Ceramics*, Journal of the American Ceramic Society, 50 (1967) P.181–190
- [64] S. Wegner, L. van Wüllen et G. Tricot, *The structure of aluminophosphate glasses revisited : Application of modern Solid State NMR strategies to determine structural motifs on intermediate length scales*, Journal of Non-Crystalline solids, 354 (2008) P.1703–1714
- [65] J. Campbell et T. Suratwala, *Nd-doped phosphate glasses for high-energy/high-peakpower lasers*, Journal of Non-Crystalline Solids, 263–264 (2000) P.318–341
- [66] D. Bellucci, A. Sola et V. Cannillo, *Hydroxyapatite and tricalcium phosphate composites with bioactive glass as second phase : State of the art and current applications*, Journal of Biomedical Materials Research Part A, 104 (2016) P.1030–1056
- [67] R. K. Brow, *The structure of simple phosphate glasses*, Journal of Non-Crystalline Solids, 263–264 (2000) P.1–28

-
- [68] J. R. Van Wazer, *Structure and Properties of the Condensed Phosphates. II. A Theory of the Molecular Structure of Sodium Phosphate Glasses*, Journal of the American Chemical Society, 72 (1950) P.644–647
- [69] R. Dupree, D. Holland et M. G. Mortuza, *The role of small amounts of P_2O_5 in the structure of alkali disilicate glasses*, Physics and Chemistry of Glasses, 29 (1988) P.18–21
- [70] R. J. Kirkpatrick et R. K. Brow, *Nuclear magnetic resonance investigation of the structures of phosphate and phosphate-containing glasses : a review*, Solid State Nuclear Magnetic Resonance, 5 (1995) P.9–21
- [71] J. Duffy et M. Ingram, *An interpretation of glass chemistry in terms of the optical basicity concept*, Journal of Non-Crystalline Solids, 21 (1976) P.373–410
- [72] B. Mysen et P. Richet, *Phosphorus, Dans : Silicate glasses and melts*, tome 10, Elsevier (2005) P.387–410
- [73] M. J. Toplis et T. Schaller, *A ^{31}P MAS NMR study of glasses in the system $xNa_2O-(1-x)Al_2O_3-2SiO_2-yP_2O_5$* , Journal of Non-Crystalline Solids, 224 (1998) P.57–68
- [74] B. O. Mysen et G. D. Cody, *Silicate-phosphate interactions in silicate glasses and melts : II. Quantitative, high-temperature structure of P-bearing alkali aluminosilicate melts*, Geochimica et Cosmochimica Acta, 65 (2001) P.2413–2431
- [75] G. D. Cody, B. Mysen, G. Sághi-Szabó et J. A. Tossell, *Silicate-phosphate interactions in silicate glasses and melts : I. A multinuclear (^{27}Al , ^{29}Si , ^{31}P) MAS NMR and ab initio chemical shielding (^{31}P) study of phosphorous speciation in silicate glasses*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 65 (2001) P.2395–2411
- [76] F. Fayon, C. Duée, T. Poumeyrol, M. Allix et D. Massiot, *Evidence of Nanometric-Sized Phosphate Clusters in Bioactive Glasses As Revealed by Solid-State ^{31}P -NMR*, Journal of Physical Chemistry C, 117 (2013) P.2283–2288
- [77] M. J. Toplis, G. Libourel et M. R. Carroll, *The role of phosphorus in crystallization processes of basalt - an experimental study*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 58 (1994) P.797–810
- [78] K. Thieme, T. Zscheckel, C. Thieme, T. Höche et C. Rüsel, *On the search for nucleation agents in $BaO-SrO-ZnO-SiO_2$ glasses : The influence of P_2O_5* , Journal of the European Ceramic Society, 38 (2018) P.2017–2026
- [79] P. F. James, Y. Iqbal, U. S. Jais, S. Jordery et W. E. Lee, *Crystallisation of silicate and phosphate glasses*, Journal of Non-Crystalline Solids, 219 (1997) P.17–29
- [80] E. D. Zanotto, J. E. Tsuchida, J. F. Schneider et H. Eckert, *Thirty-year quest for structure–nucleation relationships in oxide glasses*, International Materials Reviews, 60 (2015) P.376–391
- [81] T. J. Headley et R. E. Loehman, *Crystallization of a glass-ceramic by epitaxial growth*, Journal of the American Ceramic Society, 67(1984) P.620–625
- [82] P. Glatz, *Thèse : Influence de P_2O_5 sur la structure et la nucléation de verres d'aluminosilicates d'alcalins*, <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02865425v2/document> (2018)

-
- [83] S. Schuller, *Phase separation in glass*, (2018)
- [84] A. Varshneya, et J. Mauro, *Glass microstructure: Phase separation and liquid immiscibility*, Dans : *Fundamentals of Inorganic Glasses*, 3ème Ed., Elsevier (2019)
- [85] Von J. E. Shelby, *Introduction to glass science and technology*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 109 (1997) P.2637-2637
- [86] W. Vogel, *Silikattechnik* 9 (1958) 323
- [87] J.F. Macdowell, G.H. Beall, *Immiscibility and Crystallization in Al_2O_3 - SiO_2 Glasses*, *Journal of the American Ceramic Society*, 52 (1969) P.17-25
- [88] B. R. Wheaton, A. G. Clare, *Evaluation of phase separation in glasses with the use of atomic force microscopy*, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353 (2007) P.4767-4778
- [89] F. C. Kracek, *The Cristobalite liquidus in the alkali oxide-silica systems and the heat of fusion of cristobalite*, *Journal of the American Chemical Society*, 52 (1930) P.1436–1442
- [90] A. Dietzel, *Cation field intensities and their relations to devitrification phenomena, to formation of compounds, and to melting points of silicates*, *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie*, 48 (1942) P.9–23
- [91] M. Tomozawa et R. A. Obara, *Effect of minor third components on metastable immiscibility boundaries of binary glasses*, *Journal of the American Ceramic Society*, 56 (1973) P.378–381
- [92] M. Tomozawa, V. McGahay et J. M. Hyde, *Phase separation of glasses*, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 123 (1990) P.197–207
- [93] C. Joo, U. Werner-Zwanziger, J.W. Zwanziger, *The ring structure of boron trioxide glass*, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 261 (2000) P.282-286
- [94] J. Sakowski, G. Herms, *The structure of vitreous and molten B_2O_3* , *Journal of Non-Crystalline Solids*, 293-295 (2001) P.304-311.
- [95] P. Umari, A. Pasquarello, *Fraction of Boroxol Rings in Vitreous Boron Oxide from a First Principles Analysis of Raman and NMR Spectra*, *Physical Review Letters*, 95 (2005) 137401
- [96] L.-L. Lee, D-S. Tsai, *Ion clustering and crystallization of sol-gel-derived erbium silicate glass*, *Journal of Materials Science Letters*, 13 (1994) P.615-617.
- [97] J. Krogh-Moe, *The structure of vitreous and liquid boron oxide*, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1 (1969) P.269-284.
- [98] P.J. Bray, *Proceedings of the Second International Conference on Borate Glasses, Crystals & Melts*, Ed. A.C. Wright, S.A. Feller, A.C. Hannon, Alden Press, Oxford (1997) P.1-20.
- [99] A. Soleilhavoup, J.-M. Delaye, F. Angeli, D. Caurant, T. Charpentier, *Contribution of first-principles calculations to multinuclear NMR analysis of borosilicate glasses*, *Magnetic resonance in chemistry*, 48 (2010) S.159–170
- [100] T. J. Rockett et W. R. Foster, *Phase Relations in the System Boron Oxide-Silica*, *Journal of The American Ceramic Society*, 48 (1965) P.75-80

-
- [101] Y.H. Yun, P.J. Bray, *Nuclear magnetic resonance studies of the glasses in the system Na₂O-B₂O₃-SiO₂*, Journal of Non-Crystalline Solids, 27 (1978) P.363-380
- [102] Z. Xiao, *A discussion about the structural model of "nuclear magnetic resonance studies of glasses in the system Na₂O-B₂O₃-SiO₂*, Journal of Non-Crystalline Solids, 45 (1981) P.29-38.
- [103] W.J. Dell, P.J. Bray, S.Z. Xiao, *¹¹B NMR studies and structural modeling of Na₂O-B₂O₃-SiO₂ glasses of high soda content*, Journal of Non-Crystalline Solids, 58 (1983) P.1-16.
- [104] F. Y. Galakhov, B. G. Varshal, *Causes of Phase Separation in Simple Silicate Systems*, The structure of Glasses, New York Consultants Bureau, 8 (1958-1973) P.7-11.
- [105] F.Y. Galakhov et O. S. Alekseeva, *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg Mater*, 4 (1968) 2161.
- [106] F. Y. Galakhov, V. I. Averjanov, V. T. Vavilonova et M. P. Areshev, *Fiz. Khim. Stekla* 7 (1981) 38.
- [107] Z. D. Alekseeva, O. V. Mazurin, V. I. Averjanov et F. Y. Galakhov, *Fiz. Khim.* (1997)
- [108] I. Polyakova, *The regularities of metastable immiscibility in the Na₂O-B₂O₃-SiO₂ system: Lower- and upper-temperature boundaries*, Glass physics and chemistry, 23 (1997) P.45-57
- [109] I. Polyakova, *Alkali borosilicate systems: Phase diagrams and properties of glasses*, Physics and Chemistry of Glasses - European Journal of Glass Science and Technology Part B. 41 (2000) P.247-258.
- [110] J. M Fernández Navarro, *El Vidrio*, CSIC. Madrid (1991) ISBN 84-00-07130-1
- [111] J. E. Garbarczyk, P. Jozwiak, M. Wasiucionek, J. L. Nowinski, *Nanocrystallization as a method of improvement of electrical properties and thermal stability of V₂O₅-rich glasses*, Journal of Power Sources, 173 (2007) P.743-747
- [112] S. Rani, S. Sanghi, N. Ahlawat, A. Agarwal, *Influence of Bi₂O₃ on thermal, structural and dielectric properties of lithium zinc bismuth borate glasses*, Journal of Alloys and Compounds, 597 (2014) P.110-118
- [113] A. Campos-Júnior & A. C. M. Rodrigues, *Ionic Blocking Effect in Partially Crystallized Lithium Disilicate*, Journal of Applied Physics, 100 (2006) 053709
- [114] A. M. Al-syadi, E. S. Yousef, M.M. El-Desoky, M.S. Al-Assiri, *Impedance spectroscopy of V₂O₅-Bi₂O₃-BaTiO₃ glass-ceramics*, Solid State Sciences, 26 (2013) P.72-82
- [115] H. Ishiyama, S.C. Jeong, Y.X. Watanabe, Y. Hirayama, N. Imai, H.S. Jung, H. Miyatake, M. Oyaizu, A. Osa, Y. Otokawa, M. Matsuda, K. Nishio, H. Makii, T.K. Sato, N. Kuwata, J. Kawamura, H. Ueno, Y.H. Kim, S. Kimura, M. Mukai, *Direct measurement of nanoscale lithium diffusion in solid battery materials using radioactive tracer of ⁸Li*, *Nuclear Instruments and Methods*, Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 376 (2016) P.379-381
- [116] A. K. Agarwal et D. E. Day, *Thermally Stimulated Currents and Alkali-Ion Motion in Silicate Glasses*, Journal of the American Ceramic Society, 65 (1982) P.111-117
- [117] W. Beier et G.H. Frischat, *Transport mechanisms in alkali silicate glasses*, Journal of Non-Crystalline Solids 73 (1985) P.113-133

-
- [118] K. Otto, *Electrical conductivity of $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ glasses containing lithium or sodium*, Physics and Chemistry of Glasses 7 (1966)
- [119] H.L. Tuller, D.P. Button et D.R. Uhlmann, *Fast ion transport in oxide glasses*, Journal of Non-Crystalline Solids 40 (1980) P.93-118
- [120] I. Abrahams , E. Hadzifejzovic, *Lithium ion conductivity and thermal behaviour of glasses and crystallised glasses in the system $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$* , Solid State Ionics 134 (2000) P.249-257
- [121] J.R. Min, J. Wang, L.Q. Chen, R.J. Xue, W.Q. Cui, J.K. Liang, *The effects of mixed glass formers on the properties of non-crystalline lithium ion conductors*, Physica Status Solidi (a), 148 (1995) P.383-388
- [122] A. C. M. Rodrigues, G. T. Niitsu, E. D. Zanotto, M. O. Prado, V. Fokin, *Crystallization kinetics of $1\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ glass monitored by electrical conductivity measurements*, Journal of Non-Crystalline Solids, 353 (2007) P.2237-2243
- [123] R. J. Charles, *Some Structural and Electrical Properties of Lithium Silicate Glasses*, Journal of The American Ceramic Society, 46 (1963) P.235-238
- [124] D. L. Kinser et L. L. Hench, *Effect of a Metastable Precipitate on the Electrical Properties of an $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ Glass*, Journal of The American Ceramic Society, 51 (1968) P.445-449
- [125] R. Küchler, O. Kanert, T. Vereget, H. Jain, *Effect of devitrification on ion motion in lithium-disilicate glass*, Journal of Non-Crystalline Solids, 353 (2007) P.3940-3946
- [126] R.S. Soares, R.C.C. Monteiro, M.M.R.A. Lima, R.J.C. Silva, *Crystallization of lithium disilicate-based multicomponent glasses – effect of silica/lithia ratio*, Ceramics International, 41 (2015) P.317-324
- [127] R. T. Johnson, Jr., R. M. Biefeld, M. L. Knotek, et B. Morosin, *Ionic Conductivity in Solid Electrolytes Based on Lithium Aluminosilicate Glass and Glass-Ceramic*, Journal of the Electrochemical Society, 123 (1976) P.680-687
- [128] S. Ross, A.-M. Welsch et H. Behrensab, *Lithium conductivity in glasses of the $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system*, Physical Chemistry Chemical Physics, 17 (2015) P.465-474
- [129] C. Ravagnani, R. Keding, C. Rüssel, *High temperature impedance spectroscopy of homogeneous and phase separated melts and glasses of the composition $48.5\text{SiO}_2\cdot 48.5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 3\text{Na}_2\text{O}$* , Journal of Non-Crystalline Solids, 328 (2003) P.164-173
- [130] A. Grandjean, M. Malki, C. Simonnet, *Effect of composition on ionic transport in $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ glasses*, Journal of Non-Crystalline Solids, 352 (2006) P.2731-2736
- [131] M.O Prado, A.A Campos, P.C Soares, A.C.M Rodrigues, E.D Zanotto, *Liquid-liquid phase separation in alkali-borosilicate glass : An impedance spectroscopy study*, Journal of Non-Crystalline Solids, 332 (2003) P.166-173
- [132] L. D. Pye, A. Montenero, I. Joseph, *Properties of Glass-forming melts*, CRC Press (2005), ISBN 978-1574446623
- [133] P.C Soares, E.D Zanotto, V.M Fokin, H Jain, *TEM and XRD study of early crystallization of lithium disilicate glasses*, Journal of Non-Crystalline Solids, 331 (2003) P.217-227

-
- [134] P.F. James, *Nucleation and Crystallization in Glasses Vol. 4: Advances in Ceramics*, American Ceramic Society, Columbus, (1982) P.1-48
- [135] P. Loiseau, D. Caurant, O. Majerus, C. Fillet, *Crystallization study of (TiO₂, ZrO₂)-rich SiO₂-Al₂O₃-CaO glasses, Part II Surface and internal crystallization processes investigated by differential thermal analysis (DTA)*, Journal of Materials Science 38 (2003) 853–864
- [136] A. Quintas, D. Caurant, O. Majerus, J-L. Dussossoy, T. Charpentier, *Effect of changing the rare earth cation type on the structure and crystallization behavior of an aluminoborosilicate glass*, Physics and Chemistry of Glasses - European Journal of Glass Science and Technology Part B, 49 (2008) P.192-197
- [137] T. Ogier, Thèse : *Nouveaux matériaux d'anode et cellules architecturées pour électrolyseur à haute température* (2012) P.90
- [138] J. Cruz, Thangarasu Pandiyan, E. García-Ochoa, *A new inhibitor for mild carbon steel: Electrochemical and DFT studies*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 583 (2005) P.8-16
- [139] H. Tregouët, *Structure et cristallisation de verres d'oxydes simples riches en bore et en terres rares*, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 2017. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01358710>
- [140] W. Grimm, Spectrochimica Acta 23, Part B (1968), 443
- [141] ISO 18115:2001(E), 5.311, P.47
- [142] J. Angeli, A. Bengston, A. Bogaerts, V.P. Hoffman, V.D. Hodoroaba, E. Steers, *Glow-discharge optical emission spectrometry: moving towards reliable thin film analysis – a short review*, Journal of analytical atomic spectrometry 18 (2003) P.670-679
- [143] P. Chapon, A. Tempez, C. Olivero, T. Nakamura, H. Nakamura, A. Fujimoto, *Procédé de mesure par spectrométrie de décharge lumineuse d'un échantillon solide organique ou polymère*, European Patent EP2434275A1 (2012)
- [144] D.D. Ramteke, R.S. Gedam, *Study of Li₂O–B₂O₃–Dy₂O₃ glasses by impedance spectroscopy*, Solid State Ionics, 258 (2014) P.82-87
- [145] S. Bale, S. Rahman, *Electrical conductivity studies of Bi₂O₃–Li₂O–ZnO–B₂O₃ glasses*, Materials Research Bulletin, 47 (2012) P.1153-1157
- [146] S. Terny, M.A. De la Rubia, R.E. Alonso, J. de Frutos, M.A. Frechero, *Structure and electrical behavior relationship of a magnesium–tellurite glass using Raman and impedance spectroscopy*, Journal of Non-Crystalline Solids, 411 (2015) P.13-18
- [147] G. Senthil Murugan, K.B.R. Varma, *Characterization of lithium borate–bismuth tungstate glasses and glass-ceramics by impedance spectroscopy*, Solid State Ionics, 139 (2001) P.105-112
- [148] G. Zhang, R. Wang, L. C. De Jonghe, *Crystallization and conductivity of 2CaO–La₂O₃–5P₂O₅ glass–ceramic with Al₂O₃ addition*, In Solid State Ionics, 180 (2009) P.941-945
- [149] A. Sheoran, S. Sanghi, S. Rani, A. Agarwal, V.P. Seth, *Impedance spectroscopy and dielectric relaxation in alkali tungsten borate glasses*, Journal of Alloys and Compounds, 475 (2009) P.804-809

-
- [150] R. Pereira, C.B. Gozzo, I. Guedes, L.A. Boatner, A.J. Terezo, M.M. Costa, *Impedance spectroscopy study of $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O:Nd}_2\text{O}_3$ glasses*, Journal of Alloys and Compounds, 597 (2014) P.79-84
- [151] P. Dabas, K. Hariharan, *Lithium rich phosphate glass: Crystallization kinetics, structural and conduction characteristics*, Journal of Non-Crystalline Solids, 358 (2012) P.252-260
- [152] S. Lanfredi, P.S. Saia, R. Lebullenger, A.C. Hernandez, *Electric conductivity and relaxation in fluoride, fluorophosphate and phosphate glasses: analysis by impedance spectroscopy*, In Solid State Ionics, 146 (2002) P.329-339
- [153] N. Sdiri, H. Elhouichet, B. Azeza, F. Mokhtar, *Studies of $(90-x)$ $\text{P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Fe}_2\text{O}_3$ glasses by Mossbauer effect and impedance spectroscopy methods*, Journal of Non-Crystalline Solids, 371–372 (2013) P.22-27
- [154] N.A. Szreder, R.J. Barczyński, J. Karczewski, M. Gazda, *Electrical properties and structure of lead-borate glass containing iron ions*, Solid State Ionics, Volume 262, 2014, Pages 837-840
- [155] R. Harizanova, C. Bocker, G. Avdeev, C. Rüssel, I. Gugov, *Crystal growth and dielectric properties of BaTiO_3 obtained in aluminoborosilicate glasses*, Journal of Non-Crystalline Solids, 401 (2014) P.191-196
- [156] A. Moguš-Milanković, A. Šantić, V. Ličina, D.E. Day, *Dielectric behavior and impedance spectroscopy of bismuth iron phosphate glasses*, Journal of Non-Crystalline Solids, 351 (2005) P.3235-3245
- [157] P. Jozwiak, J. E. Garbarczyk, M. Wasiucione, I. Gorzkowska, F. Gendron, A. Mauger, C.M. Julien, *DTA, FTIR and impedance spectroscopy studies on lithium–iron–phosphate glasses with olivine-like local structure*, Solid State Ionics, 179 (2008) P.46-50
- [158] Y. Yang, J. Song, G. Chen, C. Yuan, X. Li, C. Zhou, *Effect of crystallization temperature on the dielectric property and energy density of $\text{SrO-BaO-Nb}_2\text{O}_6\text{-B}_2\text{O}_3$ glass–ceramics*, Journal of Non-Crystalline Solids, 410 (2015) P.96-99
- [159] M. Goswami, S.K. Deshpande, R. Kumar, G.P. Kothiyal, *Electrical behaviour of $\text{Li}_2\text{O-ZnO-SiO}_2$ glass and glass-ceramics system*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 71 (2010) P.739-744
- [160] M. H. Lewis, J. Metcalf-Johansen, P. S. Bell, *Crystallization Mechanisms in Glass-Ceramics*, Journal of American Ceramic Society, 62 (1979) P.278-288
- [161] M. Neyret, M. Lenoir, A. Grandjean, N. Massoni, B. Penelon, M. Malki, *Ionic transport of alkali in borosilicate glass. Role of alkali nature on glass structure and on ionic conductivity at the glassy state*, Journal of Non-Crystalline Solids, 410 (2015) P.74-81
- [162] J.E. Shelby, *Characterization of glass microstructure by physical property measurements*, Journal of Non-Crystalline Solids, 49 (1982) P.287-298
- [163] K. Funke, R. D. Banhatti, S. Brückner, C. Cramer, C. Krieger, A. Mandanici, C. Martinya et I. Rossa, *Ionic motion in materials with disordered structures: conductivity spectra and the concept of mismatch and relaxation*, Physical Chemistry Chemical Physics, 4 (2002) P.3155-3167

-
- [164] G. H. Beall and L. R. Pinckney, *Nanophase Glass-Ceramics*, Journal of the American Ceramic Society, 82 (1999) P.5–16
- [165] N. Kuganathan, L.H. Tsoukalas, A. Chroneos, *Defects, dopants and Li-ion diffusion in Li_2SiO_3* , Solid State Ionics, 335 (2019) P.61-66
- [166] H. Krüger, V. Kahlenberg, R. Kaindl, *$\text{Li}_2\text{Si}_3\text{O}_7$: Crystal structure and Raman spectroscopy*, Journal of Solid State Chemistry, 180 (2007) P.922-928
- [167] P. Glatz, M. Comte, L. Cormier, L. Montagne, B. Doumert, G. G. Moore, *Different roles of phosphorus in the nucleation of lithium aluminosilicate glasses*, Journal of Non-Crystalline Solids, 493 (2018) P.48-56
- [168] S. Huang, B. Zhang, Z. Huang, W. Gao, P. Cao, *Crystalline phase formation, microstructure and mechanical properties of a lithium disilicate glass–ceramic*, Journal of Materials Science, 48 (2013) P.251–257
- [169] M. J. M. Comte, *Verres d'aluminosilicate de lithium ; vitrocéramiques à base de quartz β et/ou de spodumène β ; articles constitués desdits verres et vitrocéramiques ; leurs procédés de production*, WO2012016724A1 (2011)
- [170] M. J. M. Comte, *Vitrocéramiques transparentes de β -Quartz à faible teneur en lithium*, WO2018224554A1 (2018)

RÉSUMÉ

Les vitrocéramiques trouvent des applications dans de nombreux domaines tels que le biomédical où des vitrocéramiques sont utilisées comme matériaux de comblement osseux ou comme prothèse dentaire, mais encore dans le domaine militaire et jusque dans nos cuisines, en tant que plaques ou plat de cuisson pour leurs propriétés de résistance aux chocs thermiques. Cependant, les mécanismes de l'étape de nucléation qui précède l'étape de croissance pour passer d'un verre à une vitrocéramique restent encore mal compris des scientifiques, ce qui complique la mise en place et l'optimisation de nouveaux procédés.

L'objectif principal de cette thèse est de développer un protocole d'analyse des verres en température basé sur des mesures par spectroscopie d'impédance. A cet effet, différentes familles de verre ont été considérées, dont les silicates de lithium (verres « modèles »), les aluminosilicates de lithium et borosilicates de sodium. Nous avons pu mettre en évidence au travers d'études *in situ* (en fonction de la température) et *ex situ* (verres trempés après traitement thermique) les signatures des phases vitreuses et cristallines. Ainsi, nous avons pu suivre les phénomènes thermiques tels que la nucléation, la croissance mais aussi la séparation de phase et plus précisément les températures de début et de fin de ce phénomène, difficilement observable par d'autres méthodes. Ces études par spectroscopie d'impédance sont complétées par des analyses structurales et microstructurales (Diffraction des Rayons X et spectroscopie Raman *in situ*, RMN, Microscopie électronique à balayage) et thermiques (Calorimétrie différentielle à balayage), nous ayant permis, dans leur globalité, d'associer les modifications électriques et diélectriques aux modifications structurales et microstructurales.

MOTS CLÉS

Vitrocéramiques, Vitrocéramisation, Nucléation, Cristallisation, Spectroscopie d'impédance

ABSTRACT

Glass-ceramics find applications in many fields such as the biomedical field where glass-ceramics are used as bone filling materials or as dental prosthesis, but also in the military field and even in our kitchens, as hotplates or cooking plates due to their thermal shock resistance properties. However, the mechanisms of the nucleation stage that precedes the growth stage from glass to glass-ceramics remain misunderstood to scientists, making it difficult to implement and optimise new processes.

The main objective of this thesis is to develop a protocol for the analysis of glasses in temperature based on impedance spectroscopy measurements. To this end, different families of glass have been considered, including lithium silicates ("model" glasses), lithium aluminosilicates and sodium borosilicates. Through *in situ* (temperature-dependent) and *ex situ* (tempered glass after heat treatment) studies, we were able to highlight the signatures of the vitreous and crystalline phases. Thus, we were able to follow thermal phenomena such as nucleation, growth but also phase separation and more precisely the temperatures at the beginning and end of this phenomenon, which is difficult to observe. These studies by impedance spectroscopy are completed by structural and microstructural (X-ray diffraction and Raman spectroscopy *in situ*, NMR, Scanning Electron Microscopy) and thermal (Differential Scanning Calorimetry) analyses, which have enabled us to associate electrical and dielectric modifications with structural and microstructural modifications.

KEYWORDS

Glass ceramics, Vitro ceramization, Nucleation, Crystallization, Impedance spectroscopy