



République Algérienne Démocratique Et Populaire
Ministère De L'Enseignement Supérieur Et De La Recherche Scientifique
Université Abou Bekr Belkaid - Tlemcen
FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DU GENIE ELECTRIQUE ET ELECTRONIQUE

MEMOIRE

pour l'obtention du

DIPLOME DE MAGISTER

Spécialité : Nanophysique et Nanotechnologie

Par

DERGAL ASMA

**INFLUENCE DE LA LUMIERE SUR LE
COMPORTEMENT A L'INDENTATION DE
VERRES POUR L'INFRA-ROUGE**

Soutenu publiquement le **08 Janvier 2011**,

devant le jury composé de:

Mr A. MEGNOUNIF

Maître de conférences A à l'Université de Tlemcen, Président

Mme K. RAHMOUN

Maître de conférences A à l'Université de Tlemcen, **Encadreur**

Mr V. KERYVIN

Professeur à l'Université de Bretagne-Sud Lorient –France, **Co- Encadreur**

Mr N.E CHABANE SARI

Professeur à l'Université de Tlemcen, Examineur

Mr D.KALAJDI

Maître de conférences A à l'Université de Tlemcen, Examineur

Dédicace

A

Mes chers parents

Mes sœurs Sara, Houda, Chima

Mon frère Mohamed El khalile

Toute la famille Dergal , Ben dahmane et Ben Khalidi

Mes amis

Tous mes collègues chacun de son nom.

Remerciements

Je remercie tout d'abord Madame **Khadidja Rahmoun** maître de conférence, à l'université de Tlemcen de m'avoir proposé ce sujet, dirigée et guidée et dont les conseils et remarques constructifs m'ont permis d'atteindre les objectifs de ce travail, je la remercie pour sa disponibilité et son soutien permanent. Madame K. Rahmoun est en partie responsable de l'évolution de mes connaissances scientifiques, depuis notre rencontre et tout au long de ce mémoire. Je la remercie également ici pour sa bonne humeur constante et sa culture.

La partie expérimentale de ce travail a été réalisée au laboratoire de mécanique de matériaux fragiles LARMAUR de l'université de rennes 1, France.

Je voudrais tout d'abord remercier très vivement le Professeur **Jean-Christophe Sangleboeuf** de nous avoir accueillis dans son laboratoire LARMAUR de l'université Rennes1 pour toute la réalisation expérimentale et d'avoir mis à notre disposition tous les moyens matériels pour la réussite de ce travail.

Qu'il me soit permis d'exprimer toute ma gratitude à mon co-directeur de recherche à l'étranger Monsieur **Vincent Keryvin** Professeur à l'université Bretagne –Sud, je le remercie pour ces valeureux conseils.

Le docteur **Yann Gueguen** avec qui, il m'a été très agréable de travailler et réaliser la partie expérimentale de mon travail ; je le remercie pour sa disponibilité et l'intérêt qu'il a porté à mon travail, je lui suis spécialement reconnaissante.

Je tiens à remercier les membres de mon jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail : Monsieur **Abdellatif Megnounif** maître de conférences, à l'université de Tlemcen qui m'a fait l'honneur de présider ce jury, messieurs Monsieur **Nasr Eddine CHABANE SARI** Professeur à l'université de Tlemcen et Monsieur **Djamal KALAJDI** maître de conférence à l'université de Tlemcen qui ont bien voulu mobiliser leur temps et leurs compétences pour être les examinateurs de ce travail.

Enfin j'adresse mes remerciement à toutes les personnes qui de près ou de loin m'ont aidé et soutenu durant cette période.

Merci à ma famille qui ma soutenue toute ces années.

Table des matières

Liste des figures.....	vi
Liste des tableaux.....	xi
Nomenclature.....	xiii
Introduction.....	1

CHAPITRE I : GÉNÉRALITÉS SUR LES VERRES

I.1 Introduction.....	4
I.2 Aperçu historique.....	4
I.3 Les solides non cristallins et les verres.....	7
I.3.1 Les procédés d'obtention des verres.....	9
I.3.1.1 Formation du verre à partir d'une phase liquide.....	9
I.3.1.2 Formation du verre à partir d'une phase gazeuse.....	13
I.3.1.3 Formation du verre à partir d'une phase solide.....	15
I.3.2 Définition du verre.....	16
I.3.2.1 Une définition opérationnelle.....	16
I.3.2.2 Une définition structurale.....	16
I.4 Transition vitreuse.....	17
I.4.1 Définition de la température de transition vitreuse T_g	17
I.4.2 L'intervalle de transition vitreuse.....	19
I.4.3 La température fictive.....	20
I.4.4 Détermination de T_g	21
I.4.4.1 Dilatométrie.....	21
I.4.4.2 Analyse thermique différentielle (ATD).....	21
I.4.4.3 Conductibilité électrique.....	22
I.4.4.4 Viscosités du verre.....	22
I.5 Classification des verres.....	23
I.5.1 Verres naturels.....	23
I.5.1.1 Les verres d'origine minérale.....	23
I.5.1.2 Les verres d'origine biochimique.....	25
I.5.2 Verres artificiels.....	25
I.5.2.1 Verres d'oxydes.....	25
I.5.2.2 La silice.....	27
I.5.2.3 Les vitrocéramiques.....	27
I.5.2.4 Les verres fluorés.....	28
I.5.2.5 Les verres de chalcogénure.....	28
I.5.2.6 Verres métalliques.....	29
I.6 Propriétés des verres.....	29
I.6.1 Propriétés mécaniques.....	30

I.6.1.1 Masse volumique et dilatabilité	30
I.6.1.2 Élasticité.....	30
I.6.1.3 Comportements inélastiques	31
I.6.2 Propriétés optique des verres	34
I.6.2.1 Transparence	35
I.6.2.2 Réfraction.....	37
I.6.3 Propriétés thermiques	38
I.6.3.1 Chaleur spécifique.....	38
I.6.3.2 Dilatation thermique	38
I.6.4 Propriétés électriques des verres	39
I.7 Conclusion.....	40
Références	41

CHAPITRE II : LES VERRES CHALCOGENURES

II.1 Introduction	44
II.2 Les chalcogènes	44
II.2.1 Définitions des chalcogènes	44
II.2.2 Les différents chalcogènes.....	44
II.2.2.1 Le soufre (S).....	44
II.2.2.2 Le sélénium (Se).....	45
II.2.3 Le tellure (Te).....	46
II.2.3 Propriétés générales des chalcogènes	46
II.2.3.1 Le soufre	46
II.2.3.2 Le sélénium.....	47
II.2.3.3 Le tellure.....	48
II.2.3 Les alliages et les combinaisons des chalcogènes	50
II.2.3.1 Le système Se-S.....	50
II.2.3.2 Le système Se-Te.....	51
II.2.3.3 Le système S-Te	51
II.2.3.4 Le système S-Se-Te.....	51
II.3 Les verres chalcogénures	51
II.3.1 Présentation des verres chalcogénures.....	53
II.3.2 La fabrication des verres de chalcogénures	53
II.3.3 Les alliages des chalcogènes avec les pnictogènes.....	54
II.3.3.1 Les chalcogénures de phosphores.....	55
II.3.3.2 Les chalcogénures d'Arsenic.....	56
II.3.4 Les chalcogénures de germanium.....	57
II.3.4.1 Le systèmes Ge-S et Ge-Se.....	57
II.3.4.2 Le système Ge-Te	58
II.4 Les propriétés des verres chalcogénures	59
II.4.1 Les propriétés optiques.....	59
II.4.1.1 Plage de transparence.....	60
II.4.1.2 Bande d'absorption optique.....	64
II.4.1.3 Indice de réfraction.....	68
II.4.2 Les propriétés du système « As-Se-Te »	70
II.4.2.1 Les propriétés mécaniques et thermiques	70

II.4.2.2 Propriétés électriques.....	70
II.4.2.3 Propriétés optiques.....	71
II.4.3 Les propriétés des chalcogénures de germanium	71
II.4.3.1 Le système soufre-germanium (Ge-S).....	71
II.4.3.2 Le système germanium-sélénium (Ge-Se).....	72
II.5 Les modifications induites dans les verres chalcogénures.....	74
II.5.1 Les modifications induites par la lumière.....	75
II.5.2 Modification induite par d'autres radiations électromagnétiques.....	75
II.5.2.1 Les radiations U.V	76
II.5.2.2 Les rayons X.....	76
II.5.2.3 Les rayons gamma	76
II.5.3 Modifications induites par le champ électrique et magnétique	77
II.5.4 Modifications induites par pression.....	77
II.5.5 Modifications induites par les ultrasons :	78
II.5.6 Les modification induites thermiquement	78
II.6 Applications des verres chalcogénures	78
II.6.1 Matériaux ovoniques	79
II.6.1.1 Commutateurs changement de phase (phase-change switches).....	79
II.6.1.2 Les transistors hybrides amorphe- cristal :	79
II.6.1.3 Les thermo-Commutateurs:	80
II.6.2 Xérographie et radiographie par rayons X.....	80
II.6.3 Holographie	80
II.6.4 Photo-enregistrement :	80
II.6.5 Imagerie thermique :	80
II.6.6 Détection d'infrarouge.....	81
II.6.7 Les verres chalcogénures basé en guide d'onde pour les biocapteurs	82
II.7 Conclusion	83
Références	84

CHAPITRE III : LA NANOINDENTATION

III.1 Introduction.....	90
III.2 Propriétés mécaniques des matériaux.....	90
III.2.1 Le domaine élastique.....	91
III.2.2 Le domaine plastique.....	91
III.2.3 La rupture des matériaux.....	92
III.2.3.1 Concentration des contraintes	92
III.2.3.2 Critère énergétique de propagation	93
III.2.3.3 Facteur d'intensité de contrainte critique K_c	93
III.2.3.4 Adhérence.....	95
III.3 Historique de l'essai d'indentation	96
III.4 Présentation de la nanoindentation	97
III.5 Principe.....	97
III.6 Description d'appareillage.....	100
III.6.1 Le nanoindentateur	100

III.6.2 Géométrie des indenteurs	101
III.6.2.1 Indenteurs à symétrie axiale	102
III.6.2.2 Pointes pyramidales.....	104
III.6.3 Le choix du type de pointe	108
III.7 Détermination de la dureté et le modulés de Young	108
III.7.1 Mesure de la dureté et du module d'élasticité.....	108
III.7.2 Modèle de Oliver et Pharr	110
III.7.3 Limites du modèle de Oliver et Pharr.....	111
III.7.4 Ténacité et les contraintes résiduelles pour un matériau massif.....	114
III.7.5 La ténacité, les contraintes résiduelles et l'adhésion d'une couche supportée.....	115
III.8 Précautions	117
III.9 Conclusion.....	118
Références	119

CHAPITRE IV : TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET RESULTATS

IV.1 Introduction	122
IV.2 Procédure de fabrication des verres chalcogénure	123
IV.2.1 Produits de départ utilisés	124
IV.2.2 Synthèse	124
IV.3 Mesure des propriétés mécaniques du $\text{Ge}_{10}\text{Se}_{90}$.....	125
IV.3.1 Mesure des modules de Young par l'échographie ultrasonore	126
IV.3.1.1 Mesure de densité, et température de transition :.....	126
IV.3.1.2 Mesure du modules de Young.....	126
IV.3.2 Mesure des propriétés mécaniques par microindentation	128
IV.3.2.1. Principe	128
IV.3.2.2. Paramètre de mesure	129
IV.3.2.3. Grandeurs accessibles	129
IV.3.2.4 Mesure de la microdureté et le module d'élasticité réduit	129
IV.3.2.5 Variation des propriétés mécaniques en fonction de la charge appliquée.....	138
IV.3.3 Mesure de La dureté à partir des empreintes.....	142
IV.3.3.1 Principe	142
IV.3.3.2 Comparaison entre les duretés calculées par le Fischer et mesurées à partir de l'empreinte :	145
IV.4 Influence du laser sur les verres chalcogénures $\text{Ge}_{10}\text{Se}_{90}$.....	146
IV.4.1 Faible intensité du laser.....	142
IV.4.1.1 Après 20minute d'irradiation par laser.....	147
IV.4.1.2 Après 30 minutes d'irradiation.....	147
IV.4.1.3. Après 48heures sans irradiation	148
IV.4.1.4 Comparaison entre les différentes courbe charge /profondeur de pénétration avant et après irradiation.....	149
IV.4.1.5 Comparaison entre les différentes propriétés mécaniques avant et après irradiation....	150
IV.4.1.6 Relaxation	152
IV.4.1.7 Conclusion.....	153
IV.4.2 Forte intensité laser	153
Cristallisation.....	154

IV.4.2.2 Comparaison entre les différentes propriétés après et avant irradiation.....	156
IV.4.2.1 Conclusion.....	159
4.3 Conclusion concernant l'influence du laser sur le verre de $\text{Ge}_{10}\text{Se}_{90}$:	159
IV.5. Influence des ultraviolets sur $\text{Ge}_{10}\text{Se}_{90}$	160
IV.6 Influence des ultraviolets sur $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$	160
IV.6.1 Les propriétés mécaniques des verres dans le système As-Se avant irradiation :	161
IV.6.2 Les propriétés mécaniques des verres dans le système As-Se après irradiation	163
IV.6.3 L'influence des ultraviolets sur le verre $\text{As}_{20}\text{Se}_{80}$	165
IV.6.4 L'influence des ultraviolets sur le verre $\text{As}_{55}\text{Se}_{45}$	167
IV.6.5 Comparaison entre les propriétés mécaniques avant et après irradiation en fonction du pourcentage D'arsenic dans les systèmes $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$	169
IV.6.6 Conclusion	170
IV.7 Conclusion.....	171
Références	172
Conclusion générale	173
Annexe : Les propriétés mécaniques	175
Résumé	

Liste des figures

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES VERRES

Figure 1.1 : Réseaux à 2 dimensions: a) A_2B_3 cristallisé; b) verre correspondant.	8
Figure 1.2 : Diffractogramme d'un mélange de deux matériaux : un verre (amorphe) et un cristal.....	8
Figure 1.3 : Correspondances entre états de la matière	9
Figure 1.4 : Formation de silice par le procédé sol-gel	13
Figure 1.5 : Variation de l'enthalpie (H) ou du volume (V) en fonction de la température.....	18
Figure 1.6 : Evolution du coefficient de dilatation linéaire en fonction de la température pour un verre et un cristal. LSF : liquide surfondu.....	19
Figure 1.7 : influence de la vitesse de refroidissement sur la transition vitreuse.	19
Figure 1.8 : Représentation schématique du domaine de transition vitreuse et de la température fictive T_F d'un verre.....	21
Figure 1.9 : Exemples d'élasticité retardée extraits des comptes rendus d'essais de torsion de fibres de verres d'Iéna vers 1880. Verre de Thuringe : 69,68 % SiO_2 , 5,87 % Na_2O , 7,32 % K_2O , 15,72 % CaO , 2,11 % Al_2O_3 ; verre sodique : 67,5 % SiO_2 , 14 % Na_2O , 7 % CaO , 2,5 % Al_2O_3 , 7 % ZnO , 2 % B_2O_3 . D'après.	32
Figure 1.10 : Influence de la pression uniaxiale sur la densification de la silice et de verres de silicate de sodium	33
Figure 1.11 : Formes des empreintes provoquées par les tests de dureté Vickers et Knoop	33
Figure 1.12 : Spectres de transmission du verre de silice, d'un verre de fluorures (et d'un verre de chalcogénures).....	36

CHAPITRE II : LES VERRES CHALCOGENURES

Figure 2.1 : Table périodique des éléments. Les verres chalcogénures sont à base éléments de la colonne 16 et les verres halogénures sont à base des éléments de la colonne 17.....	45
Figure 2.2 : Le spectre de transmission du sulfure, sélénium, tellure.	47
Figure 2.3 : La dépendance en température de la microdureté Vickers autour de la région de transformation vitreuse	48
Figure 2.4 : Le coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons pour le tellure.....	49
Figure 2.5 : Le groupe du chalcogène (S, Se, Te).....	52
Figure 2.6 : Exemple du verre chalcogénure: le verre massif et la fibre $Te_2As_3Se_5$	52
Figure 2.7 : Le domaine de vitrification dans le système As-Se-Te.....	57
Figure 2.8 : Le domaine de formation des verres dans le système Ge-Te-Ch.....	59
Figure 2.9 : Courbe de transmission pour différents verres.	62

Figure 2.10: Coefficient d'absorption de l'As ₂ S ₃ , dans la plage de transparence optique. Les bandes d'absorption 2.9 et 4.0 μm sont causées par les impuretés OH ⁻ et SH dans le verre respectivement.....	63
Figure 2.11: Absorption près de l'énergie de la bande interdite optique pour les formes amorphe et cristalline de l'As ₂ S ₃	65
Figure 2.12: Schématisation de la forme de la bande d'énergie interdite optique. Energie en fonction de la densité d'états. Les bandes de valence et de conduction possèdent des queues qui s'étendent dans la bande interdite. Selon le modèles, elle se chevauchent ou non.	67
Figure 2.13: (a) diagramme d'état, (b) la température de transition, (c) la microdureté.....	70
Figure 2.14: La température de transition T _g des verres chalcogénure Ge-S et Ge-Se.	71
Figure 2.15: La bande interdite optique dans les films amorphes de Ge _x Se _{1-x}	73
Figure 2.16: L'indice de réfraction en fonction de la concentration atomique x du Ge et Se pour les systèmes Ge _{1-x} Se _x	74
Figure 2.17: la susceptibilité magnétique en fonction de la concentration du Ge.....	74
Figure 2.18 : les modifications du module de cisaillement et la microdureté dans les chalcogénures amorphes durant les cycles d'irradiation par des rayons -chauffage.	76
Figure 2.19: Le déplacement de la bande d'absorption optique par illumination des verres As ₂ S ₃ sous pression.....	78
Figure 2.20: Image d'une lentille asphérique en verre chalcogénures sur la gauche et une photo prise avec un appareil de vision nocturne équipé d'une lentille en verre chalcogénures sur la droite	91
Figure 2.21: les principal signe utilisé dans la recherche de vie dans les planètes extrasolaire.....	92

CHAPITRE III : LA NANOINDENTATION

Figure 3.1: Courbe de traction d'un matériau élastoplastique.....	90
Figure 3.2: Représentation schématique d'une fissure elliptique interne ou de surface.....	92
Figure 3.3: Les trois modes de propagation de fissures.	93
Figure 3.4: Etat de contraintes en un point M d'une plaque de longueur infinie présentant un défaut de longueur 2a.....	95
Figure 3.5: Principe de montage d'un nanoindenteur.	98
Figure 3.6: Courbe théorique d'indentation d'un matériau élastoplastique	99
Figure 3.7: Les différentes pointes d'indentations normalisées.....	102
Figure 3.8: Cône de révolution.....	102
Figure 3.9: Empreinte résultant d'un indenteur sur silice fondue à F _{zmax} = 10 mN avec une pointe conique à 90°, vue en 3D.....	103
Figure 3.10: Représentation d'un indenteur à base triangulaire.....	104
Figure 3.11: Profil d'un indenteur Berkovich.	105
Figure 3.12: Empreinte résultant d'un indent sur silicium à Fzmax = 10 mN avec une pointe Berkovich.	105

Figure 3.13: Profil d'un indenteur Coin-cube.	106
Figure 3.14: Empreinte Vickers vue dessus.	107
Figure 3.15: L' évolution de la surface d'un matériau lors de l'indentation.	109
Figure 3.16: Description de la géométrie du contact utilisée dans l'analyse Oliver et Pharr.	112
Figure 3.17: Représentation schématique des comportements de type a) sink-in et b) pile-up.	113
Figure 3.18: Représentation du fluage en début de décharge.	114
Figure 3.19: Configurations de fissures sous un indenteur Vickers.	114
Figure 3.20: Configuration des fissures sous un indenteur Berkovich.	115
Figure 3.21: Courbe d'indentation obtenue pour de fortes profondeurs d'indentation.	115
Figure 3.22: Différentes étapes de détérioration de la couche, (a) fissuration, (b) délamination et (c) écaillage.	116

CHAPITRE IV : TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET RESULTATS

Figure 4.1: Les barreaux verres de chalcogénures.	125
Figure 4.2: Chaîne de mesure des modules élastiques par échographie ultrasonore.	127
Figure 4.3 : Microindenteur Fisherscope H100 XYp.	128
Figure 4.4: Réponse charge/profondeur de pénétration avec une charge maximale de 1000mN sur l'échantillon $\text{Ge}_{10}\text{Se}_{90}$	130
Figure 4.5: Observation au microscope optique (x40) de la trace d'une indentation de 1N sur l'échantillon de GeSe_9	130
Figure 4.6: Réponse charge/profondeur de pénétration avec une charge maximale de 500mN sur l'échantillon $\text{Ge}_{10}\text{Se}_{90}$	131
Figure 4.7: Observation au microscope optique (x40) de la trace d'une indentation de 500mN sur l'échantillon de GeSe_9	132
Figure 4.8: Réponse charge/profondeur de pénétration avec une charge maximale de 300mN sur l'échantillon $\text{Ge}_{10}\text{Se}_{90}$	133
Figure 4.9: Observation au microscope optique (x40) de la trace d'une indentation de 300mN sur l'échantillon de GeSe_9	133
Figure 4.10: Réponse charge/profondeur de pénétration avec une charge maximale de 100mN sur l'échantillon $\text{Ge}_{10}\text{Se}_{90}$	134
Figure 4.11: Observation au microscope optique (x40) de la trace d'une indentation de 100mN sur l'échantillon de GeSe_9	135
Figure 4.12: Réponse charge/profondeur de pénétration avec une charge maximale de 50mN sur l'échantillon $\text{Ge}_{10}\text{Se}_{90}$	136
Figure 4.13: Observation au microscope optique (x40) de la trace d'une indentation de 50mN sur l'échantillon de GeSe_9	136

Figure 4.14: Réponse charge/profondeur de pénétration avec une charge maximale de 30mN sur l'échantillon $\text{Ge}_{10}\text{Se}_{90}$	137
Figure 4.15: Observation au microscope optique (x40) de la trace d'une indentation de 30mN sur l'échantillon de GeSe_9	138
Figure 4.16: Module d'élasticité réduit en fonction de la charge appliquée.	139
Figure 4.17: Dureté Meyer en fonction de la charge appliquée.	140
Figure 4.18: Dureté Vickers en fonction de la charge appliquée.	141
Figure 4.19: Dureté Mertens en fonction de la charge appliquée.....	142
Figure 4.20: Schéma de principe d'une indentation Vickers, a : rayon de l'empreint, c : demi longueur de la fissure.	143
Figure 4.21: Comparaison entre la dureté Vickers donnée par le Fischer et la dureté mesurée à partir des empreintes.	144
Figure 4.22: Comparaison entre la dureté Meyer donnée par le Fischer et la dureté mesurée à partir des empreintes.	145
Figure 4.23: Réponse charge/profondeur de pénétration avec une charge maximale de 1000mN sur l'échantillon $\text{Ge}_{10}\text{Se}_{90}$ avant et après irradiation par laser.....	149
Figure 4.24: Réponse charge/profondeur de pénétration avec une charge maximale de 300mN sur l'échantillon $\text{Ge}_{10}\text{Se}_{90}$ avant et après irradiation par laser.....	150
Figure 4.25: Réponse charge/profondeur de pénétration avec une charge maximale de 30mN sur l'échantillon $\text{Ge}_{10}\text{Se}_{90}$ avant et après irradiation par laser.....	150
Figure 4.26: La variation du module d'élasticité réduit E_r en fonction de la charge, avant et après irradiation.	151
Figure 4.27: La variation de la dureté Mertens en fonction de la charge, avant et après irradiation..	152
Figure 4.28: Image sous microscope optique de la région exposée par le laser.....	152
Figure 4.29 : Développement des fissures autour de la zone irradié par le faisceau laser.	154
Figure 4.30 : La surface des verres irradié après le nettoyage.	154
Figure 4.31 : Différence entre la zone irradié et non irradié.	155
Figure 4.32 : Influence du laser sur la surface du verre, (a) : photofluidité, (b) : photoexpansion. ...	155
Figure 4.33 : Module réduit d'élasticité E_r avant et après irradiation.....	156
Figure 4.34 : Dureté Martens HM, avant et après irradiation.	157
Figure 4.35 : Réponses charge/profondeur de pénétration avec une charge maximale de 1000mN sur l'échantillon $\text{Ge}_{10}\text{Se}_{90}$ avant et après irradiation par le laser.	157
Figure 4.36 : Réponse charge/profondeur de pénétration avec une charge maximale de 300mN sur l'échantillon $\text{Ge}_{10}\text{Se}_{90}$ avant et après irradiation par le laser.	158
Figure 4.37 : Réponse charge/profondeur de pénétration avec une charge maximale de 300mN sur l'échantillon $\text{Ge}_{10}\text{Se}_{90}$ avant et après irradiation par le laser avec un temps de fluage égale à 60secondes	158

Figure 4.38 : Module d'élasticité réduit avant et après irradiation par les ultraviolets	160
Figure 4.39 : Le module d'élasticité réduit en fonction du pourcentage molaire d'Arsenic.....	162
Figure 4.40 : Dureté Martens en fonction du pourcentage molaire d'Arsenic.....	162
Figure 4.41 : Comparaison entre les modules de Young mesurés par le Fischer et mesurés par Yang	163
Figure 4.42 : Le module d'élasticité réduit en fonction du pourcentage molaire d'Arsenic après irradiation par les ultraviolets.....	164
Figure 4.43 : La dureté Martens d'élasticité réduit en fonction du pourcentage molaire d'Arsenic après irradiation.....	165
Figure 4.44 : Le module d'élasticité réduit en fonction de la charge appliquée avant et après irradiation par les Ultraviolets.....	166
Figure 4.45 : La dureté Martens en fonction de la charge appliquée avant et après irradiation par les ultraviolets.....	166
Figure 4.46 : Réponse charge/profondeur de pénétration avec une charge maximale de 500mN sur l'échantillon $As_{20}Se_{80}$ avant et après irradiation.....	167
Figure 4.47 : Le module d'élasticité réduit en fonction de la charge appliquée avant et après irradiation par les Ultraviolets pour l'échantillon $As_{55}Se_{45}$	168
Figure 4.48 : La dureté Martens en fonction de la charge appliquée avant et après irradiation par les Ultraviolets pour l'échantillon $As_{55}Se_{45}$	168
Figure 4.49 : Réponse charge/profondeur de pénétration avec une charge maximale de 500mN sur l'échantillon $As_{55}Se_{45}$ avant et après irradiation.....	169
Figure 4.50 : Comparaison entre Le module d'élasticité réduit en fonction du pourcentage molaire d'Arsenic avant et après irradiation par les UV.....	169
Figure 4.51 : Comparaison entre la dureté Martens en fonction du pourcentage molaire d'Arsenic avant et après irradiation par les UV.....	170

Liste des tableaux

CHAPITRE I : GÉNÉRALITÉS SUR LES VERRES

Tableau 1.1: Valeurs moyennes de la température de transition T_g (°K).....	22
Tableau 1.2: Module de Young E et masse volumique ρ de diverses substances	31
Tableau 1.3: Dureté Vickers de quelques verres et autres substances	34

CHAPITRE II : LES VERRES CHALCOGENURES

Tableau 2.1: les propriétés physiques et chimiques des chalcogènes.....	60
Tableau 2.2: Familles des composés chalcogénures de structure amorphe	62
Tableau 2.3: Bandes d'absorption dues aux impuretés dans les chalcogénures.....	76
Tableau 2.4: Les densité du système $(AsSe)_{1-x} Te_x$	80
Tableau 2.5: Les propriétés mécaniques et électro-physique du système vitreux As-(S, Se, Te). d : la densité; h : la dureté; T_g : température de transition ; E_a : énergie d'activation.....	90
Tableau 2.6: Les propriétés physico-mécaniques des systèmes vitreux GeSe.....	93
Tableau 2.7: la constante diélectrique dans les systèmes vitreux GeSe en fonction de la concentration du germanium.....	93
Tableau 2.8: La bande interdite optique (région Tauc) des systèmes Ge_xSe_{1-x}	93

CHAPITRE III : LA NANOINDENTATION

Tableau 3.1: Paramètres géométriques du contact pour les pyramides à base triangulaire.....	116
Tableau 3.2: Paramètres géométriques du contact pour la pointe Vickers.....	116

CHAPITRE IV : TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET RESULTATS

Tableau 4.1: Pureté, forme et provenance commerciales des produits de départ utilisés.....	124
Tableau 4.2: Masse volumique, température de transition vitreuse du système $Ge_{10}Se_9$	126
Tableau 4.3: Les modules élastiques et le coefficient de Poisson pour le système $Ge_{10}Se_9$	128
Tableau 4.4: Microduretés et module d'élasticité réduit $EIT/(1 - \nu^2)$ pour l'échantillon de verre chalcogénure de type $Ge_{10}Se_9$ pour une charge de 1000 mN.....	129
Tableau 4.5: Microduretés et module d'élasticité réduit $EIT/(1 - \nu^2)$ pour l'échantillon de verre chalcogénure de type $GeSe_9$ pour une charge de 500 mN.....	131
Tableau 4.6: Microduretés et module d'élasticité réduit $EIT/(1 - \nu^2)$ pour l'échantillon de verre chalcogénure de type $GeSe_9$ pour une charge de 300 mN.....	132
Tableau 4.7: Microduretés et module d'élasticité réduit $EIT/(1 - \nu^2)$ pour l'échantillon de verre chalcogénure de type $GeSe_9$ pour une charge de 100 mN.....	134

Tableau 4.8: Microduretés et module d'élasticité réduit $EIT/(1 - \nu^2)$ pour l'échantillon de verre chalcogénure de type GeSe9 pour une charge de 50 mN.	135
Tableau 4.9: Microduretés et module d'élasticité réduit $EIT/(1 - \nu^2)$ pour l'échantillon de verre chalcogénure de type GeSe9 pour une charge de 30 mN.	137
Tableau 4.10: E_r en fonction de la charge.	138
Tableau 4.11: Module de Young E.	139
Tableau 4.12 : HIT en fonction de la charge.....	139
Tableau 4.13: HV en fonction de la charge.....	140
Tableau 4.14: HM en fonction de la charge.....	141
Tableau 4.15: Les valeurs des duretés Vickers et Meyer données par les Fischer et mesurée à partir des empreintes laissées par l'indenteur.	144
Tableau 4.16: Le module d'élasticité réduit en fonction de la charge après 20minute d'irradiation.	147
Tableau 4.17: La dureté Martens en fonction de la charge après 20 minutes d'irradiation.	147
Tableau 4.18: Le module d'élasticité réduit en fonction de la charge après 30minute d'irradiation.	148
Tableau 4.19: La dureté Martens en fonction de la charge après 30 minutes d'irradiation.	148
Tableau 4.20: Le module d'élasticité réduit en fonction de la charge après 48 heures sans irradiation.	148
Tableau 4.21: La dureté Martens en fonction de la charge après 48heures sans irradiation.....	148
Tableau 4.22: La dureté Martens, le module d'élasticité réduit, le travail total, et le rapport travail élastique ou plastique sur le travail total, pour les compositions Se, $As_{15}Se_{85}$, $As_{20}Se_{80}$, $As_{25}Se_{75}$, $As_{35}Se_{65}$, $As_{45}Se_{55}$, $As_{55}Se_{45}$, $As_{60}Se_4$ Pour une charge appliquée 500mN.	161
Tableau 4.23: Dureté Martens, le module d'élasticité réduit, le travail total, et le rapport travail élastique ou plastique sur le travail total, pour les compositions Se, $As_{15}Se_{85}$, $As_{20}Se_{80}$, $As_{25}Se_{75}$, $As_{35}Se_{65}$, $As_{45}Se_{55}$, $As_{55}Se_{45}$, $As_{60}Se_4$ Pour une charge appliquée 500mN après irradiation par les ultraviolets.....	164
Tableau 4.24: Dureté Martens, module d'élasticité réduit, travail Total pour le verre chalcogénure $As_{20}Se_{80}$ avant irradiation.....	165
Tableau 4.25: Dureté Martens, module d'élasticité réduit, pour le verre chalcogénure $As_{20}Se_{80}$ après irradiation.	165
Tableau 4.26 : Dureté Martens, module d'élasticité réduit, travail Total, rapport travail élastique/travail total, et travail plastique/travail total pour le verre chalcogénure $As_{55}Se_{45}$ avant irradiation.	167
Tableau 4.27: Dureté Martens, module d'élasticité réduit pour le verre chalcogénure $As_{55}Se_{45}$ après irradiation par les ultraviolets.....	167

Nomenclature

T_g	Température de transition	°C
T_l	Température de fusion	°C
ν	Coefficient d'Poisson	
η	Viscosité	Pa.s
λ	Longueur d'onde	nm
C_p	Chaleur spécifique	J/kg.K
E	Module d'Young	Gpa
F	Force	N
k	Conductivité thermique	W/m.K
p	Pression	pa ou Mpa
ρ	Masse volumique	kg/m ³
T_F	Température fictive	°C
T	Température	°C
t	temps	s
H_v	Dureté Vickers	kgf/mm ²
HM	Dureté Martens	GPa
HIT	Dureté Meyer	Gpa
n^*	Indice de réfraction complexe	
n	Indice de réfraction	
k	Indice d'absorption	
R	Indice de réfraction	
α	coefficient d'absorption	
M	Masse atomique	g/mol
$\langle r \rangle$	Nombre de coordination	
G	Module de cisaillement	Gpa
V_L	vitesse longitudinale	m/s
V_T	vitesse transversale	m/s
E_r	Module d'élasticité réduit	Gpa
W_t	Travail total	nJ
W_e	Travail réversible	nJ
W_r	Travail réversible	nJ
h	Profondeur de pénétration	nm

Introduction générale

Les verres chalcogénures sont composés d'éléments chimiques chalcogènes (Se,Te,S) et possèdent des propriétés de transparence dans le spectre infra-rouge, ils sont utilisés sous forme de lentilles pour caméras infra-rouge, de fibres comme capteurs biologiques ou de couches minces pour stockage de données en micro-électronique. Leur comportement mécanique (élasticité, dureté, plasticité) est fortement influencé par l'irradiation lumineuse du fait de leurs propriétés de semi-conducteurs et de leur caractère amorphe.

Le comportement mécanique sous la lumière de ces verres fera l'objet de ce mémoire, ainsi ce dernier va s'articuler en quatre chapitres :

Le premier chapitre a pour objet le verre en général : après une rapide définition du verre, nous présenterons les principales méthodes d'obtention de ces matériaux, et ses différents types, ainsi ses différentes propriétés optiques, thermiques, mécaniques. Nous parlerons ensuite de la famille des verres inorganiques qui nous intéresse dans notre travail : les verres chalcogénures qui sont l'objet du **deuxième chapitre** ; au sein de ce chapitre nous définirons les différents types de verres chalcogénures ses différentes propriétés, et en détail, les modifications induites dans ce type de verres soit par la lumière, les différentes radiations électromagnétiques, le champ électrique ou magnétique, pression, les ultrasons. Ainsi nous citerons les applications de ces verres dans les différents domaines.

La microindentation instrumentée sera le point central du **troisième chapitre**. Après une brève présentation de cette technique qui est en pleine évolution, une description détaillée du dispositif expérimental (microindenteur) est faite, viendra ensuite une partie qui décrira les modèles utilisés pour calculer le module de Young et la dureté à partir de la courbe donnée par le microindenteur.

Le quatrième chapitre concerne les résultats et discussions de la partie expérimentale réalisée au sein du laboratoire LARMAUR de l'Université de Rennes1 en France qui

consistera sur l'étude de l'influence du laser et des ultraviolets sur les verres chalcogénures (Ge-Se et As-Se). Ces résultats seront confrontés aux résultats existant dans la littérature.

Généralités sur les verres

Sommaire

I.1 Introduction.....	4
I.2 Aperçue historique	4
I.4 Transition vitreuse.....	17
I.5 Classification des verres.....	23
I.6 Propriétés des verres	29
I.7 Conclusion	40
Références	41

Résumé

La structure du verre est devenue, comme celle du cristal, un sujet d'étude pour les physiciens du solide, les mécaniciens, les électroniciens... c'est la raison pour laquelle nous avons dédié ce chapitre à une description détaillée concernant les différentes voies d'obtention des verres, ses différents types, et leurs propriétés mécaniques, optiques, thermiques et électriques.

I.1 Introduction

Le verre est un des états de la matière les plus complexes. Son acte de naissance, vieux comme la terre ou la lune, puisqu'il existe des verres naturels âgés de 4 milliards d'années et les conditions de sa genèse restent pleins de mystères comparé aux autres solides qui nous entourent comme la pierre, le ciment, le sel, le métal, etc. La présence des verres dans notre environnement quotidien est tellement courante que nous avons rarement avis sur leur existence. Il en est tout autrement quand on porte un regard attentif et critique sur le verre dont on sait depuis longtemps qu'il occupe une position marginale et fascinante dans le monde des solides. L'extraordinaire propension de la liaison chimique à unir d'innombrables atomes dans ces matériaux a par exemple donné naissance aux plus longs objets créés par l'homme : les fibres optiques en verre de silice qui se déploient de manière ininterrompue sur des centaines de milliers de kilomètres. En outre, ces objets sont d'une telle perfection qu'ils n'offrent qu'une faible opposition à la propagation de la lumière, même sur de très longues distances. D'autres objets de notre vie quotidienne, comme les vitrages de grandes dimensions nous prouvent aussi que la liaison chimique peut s'établir sans discontinuité sur de très grandes distances. En contrepartie, on sait aussi que cette liaison risque de s'affaiblir jusqu'à la rupture si elle est excitée par des chocs ou vibrations, et que de telles fractures se propagent très loin en suivant le chemin de cette même liaison. Cette fragilité intrinsèque des verres est également une des caractéristiques macroscopiques de l'état vitreux. A côté des applications classiques qui rendent les verres indispensables à l'économie moderne (bâtiment, transport, éclairage, industrie chimique, etc.) on assiste à l'apparition des techniques nouvelles utilisant les verres sous différentes formes (laser, téléphonie sur fibres optique, conversion de l'énergie) où le verre apporte des solutions originales, alors qu'il est maintenant dans des nouvelles applications qui apparaissent dans les nanotechnologies (biocapteurs, puce ADN, nano-lentilles).

I.2 Aperçu historique

Le verre est un des plus anciens matériaux connus par l'Homme [1]. Dans les temps préhistoriques déjà on utilisait les obsidiennes pour la confection des couteaux, pointes de flèches, etc. Ce verre naturel provenant en Europe principalement des îles grecques de mélos et de Théra. Les plus anciens objets daté en verre produits par l'homme ont été découverts en Egypte, ils remontent à environ 300 ans avant J.C., mais vraisemblablement la manière d'obtenir le verre a été découverte auparavant en Mésopotamie environ 4500 ans avant J.C.[2]. Il s'agissait essentiellement de verres silico-sodo-calciques de compositions voisine des

verres industriels actuels qui étaient obtenus en fondant ensemble le sable avec des « flux » alcalins que fournissaient des cendre des végétaux marins ou bien certains minerais tel que le natron.

L'utilisation du verre en tant que matériau en soi a été précédée par celle des émaux sur poteries, dont certaines datent de 12.000 ans avant J.-C. Les origines de cette découverte restent obscures. Pline a évoqué la possibilité d'une vitrification accidentelle du sable par les blocs de natron disposés dans un foyer primitif chez les Egyptiens. Il est plus vraisemblable que les premiers verres ont été simplement des scories, sous-produits de la métallurgie du cuivre. Au début le verre a été utilisé en morceaux taillés pour fabriquer des perles et des objets de bijouterie (les yeux des momies étaient en obsidienne).

La fabrication des récipients en verre date du règne de Toutmôsis III (15^{ème} siècle avant J.-c.), il était obtenu en formant un noyau en sable qui était éliminé par grattage. L'industrie verrière était florissante en Egypte puis particulièrement en Syrie et en Mésopotamie (jusqu'au 19^{ème} siècle avant J.-C). Les produits étant distribués par les Phéniciens. Puis apparaissent des centres verriers à Chypre, Rhodes et en Grèce, sur la péninsule italienne (vers 900 avant J.-c)) et autour de Venise (500 avant J.-C). Les techniques évoluent, les vases étaient formés à partir de boudins de verre (souvent multicolores) enroulés autour d'un noyau central en sable, puis fondus ensemble. On utilisait aussi des morceaux pour obtenir des mosaïques par frittage.

Après les conquêtes d'Alexandre le Grand, la Mésopotamie décline et c'est Alexandre en Egypte qui devient importante. Des techniques sont importées d'Italie (autour de 100 avant J.-C) et les syriens fondent des établissements vers le commencement de notre ère.

L'invention du soufflage, probablement en Phénicie (vers 50 avant J.-C), a bouleversé les techniques de façonnage en éliminant celles utilisant le noyau central. Ceci a stimulé l'art verrier qui s'est répandu par la Perse Orient. A l'occident l'existence de l'Empire Romain a aidé à l'établissement de nombreux centres verriers; les souffleurs de verre syriens et alexandrins travaillent à Rome et dans les provinces de Saône et du Rhin ; puis l'art a gagné l'Espagne, les Pays-Bas, la Gaule et la Bretagne. L'abaissement considérable du prix de revient a popularisé l'usage des récipients en verre soufflé qui deviennent d'usage courant.

Après le déclin de l'Empire Romain de nombreux réfugiés s'installent près de Gènes puis se répandent à travers l'Europe. Les techniques changent peu jusqu'au 11^{ème} siècle. Les cendres des plantes maritimes contenant de la soude sont remplacées par celles des végétaux terrestres (potassiques). L'art du verre coloré est stimulé par l'Eglise (vitraux).

L'ascension de Venise est constante depuis le 10^{ème} siècle. Murano devient un grand centre verrier ou l'on fabrique le « cristal de Venise » le commerce avec Byzance dure jusqu'à la chute de Constantinople; l'on se tourne alors vers l'Ouest, et jusqu'à la fin du 17^{ème} siècle Venise domine alors le monde verrier. Des groupes travaillent en Lorraine et en Normandie puis s'établissent en Angleterre où l'on introduit le chauffage des fours au charbon dès le 17^{ème} siècle.

En France le contrôle officiel de l'industrie verrière commence au 16^{ème} siècle. Henri IV confère des droits exclusifs (10 à 30 ans) aux italiens pour fabriquer le verre à Paris, Rouen, Orléans et Nevers. A partir de 1665 Colbert concentre l'industrie verrière en créant l'industrie du verre plat devant fournir les miroirs pour le château de Versailles. L'usine de Saint-Gobain créée sur l'initiative de Colbert pour lutter contre le monopole de Venise devient en 1693 la Manufacture Royale des Glaces de France. La France surclasse alors Venise comme exportatrice de miroirs. Les usines de Baccarat (cristallerie) sont fondées en 1765.

A la fin du 18^{ème} siècle une révolution industrielle se produit grâce à la chimie. Les alcalis naturels sont remplacés par la soude fabriquée à partir du sel marin par le procédé Leblanc puis, en 1863, par le procédé Solvay.

Vers la fin du 19^{ème} siècle on assiste à l'addition des processus mécanisés de formage. L'invention des procédés d'étirage continu pour le verre à vitre puis de la fabrication de la glace ont été suivies dans les années 1955-1960 par l'introduction du procédé de coulée continue sur un bain d'étain (procédé *float*) qui a révolutionné l'industrie verrière.

Les progrès technologiques ont été accompagnés par une meilleure connaissance physico-chimique du verre grâce, à l'origine, à l'utilisation du verre en optique. Les lentilles en verre étaient déjà connues des Grecs qui les ont transmises au monde arabe. Les verres de lunettes furent fabriqués en 1280 en Italie, la première lunette astronomique (vers 1590) en Italie puis aux Pays-Bas. (Les lunettes de Galilée et de Kepler datent respectivement de 1609 et 1610). Jusqu'à la fin du 18^{ème} siècle les verres d'optique sont traités comme un sous-produit des industries verrières ordinaires, le verre utilisé étant de mauvaise qualité. Le progrès définitif fut obtenu en Suisse par Guinand (fin du 18^{ème} siècle) qui a introduit la pratique du brassage (guindage) du verre pour assurer une bonne homogénéité. Grâce à la collaboration d'Abbe, Schott et Zeiss en Allemagne à l'université d'Iéna vers 1875 les compositions des verres d'optique ont été diversifiées par l'introduction systématique de B_2O_3 , P_2O_5 et de nombreux autres oxydes, ce qui a eu comme effet la production des verres nouveaux et en moins de 10 ans a assuré des progrès spectaculaires. Un quasi monopole effectif de Zeiss dans le domaine optique, en particulier celui des microscopes dura jusqu'à la première guerre mondiale. A partir de cette date Parra- Mantois en France Chance Brothers

en Grande-Bretagne et Bausch and Lomb aux Etats-Unis développent une industrie concurrente. Vers 1917 Adams et Williamson résolvent le problème du recuit et on assiste aussi à l'introduction des oxydes de terres rares dans les compositions. Ceci a progressivement introduit la méthode scientifique. En Grande-Bretagne, le département de la technologie verrière à l'université de Sheffield, dirigé par Turner, a mis au point dès 1920 les mesures systématiques des propriétés physiques des verres les plus variés. Il s'en est suivi imperceptiblement une généralisation de la notion du verre, ce terme commençant à être appliqué pour désigner d'une manière générale un solide non cristallin quelconque et non plus seulement un verre d'oxydes.

Les travaux de Tammann (1930) ont consacré ce point de vue en orientant les recherches vers la compréhension générale de l'état vitreux considéré comme un état d'agrégation de la matière. Les approches d'abord purement phénoménologiques ont été progressivement orientées vers les études de plus en plus structurales. Mais ce n'est qu'après la deuxième Guerre mondiale que débute véritablement l'interaction étroite entre la recherche scientifique et la technologie verrière. La période 1950-1960 peut être à juste titre considérée comme celle qui a vu l'épanouissement de la véritable science de verre. Toutes les méthodes modernes de la physico-chimie ont été successivement appliquées à l'étude des verres et cet effort va en croissant comme en témoignent de très nombreux travaux scientifiques et techniques issus des laboratoires et Centres de Recherche dans le monde.

I.3 Les solides non cristallins et les verres

Les composés chimiques se rencontrent sous divers états de la matière selon la température et la pression. Les trois états usuels sont le gaz, le liquide et le cristal. L'état gazeux est caractérisé par le fait que les molécules sont distantes les unes des autres. Elles sont animées d'un mouvement aléatoire désordonné. L'état gazeux est un état désordonné non condensé. Dans l'état liquide, les molécules sont nettement plus proches les unes des autres. L'arrangement atomique est désordonné à longue distance mais peut présenter un ordre à courte distance, c'est-à-dire aux premiers voisins. Cet état condensé possède la faculté de s'écouler. Le cristal correspond à un arrangement ordonné des atomes suivant une séquence qui se traduit par un type de structure. Cet état condensé et ordonné présente les propriétés d'un solide. Les atomes vibrent autour d'une position d'équilibre déterminée (Figure1. 1).

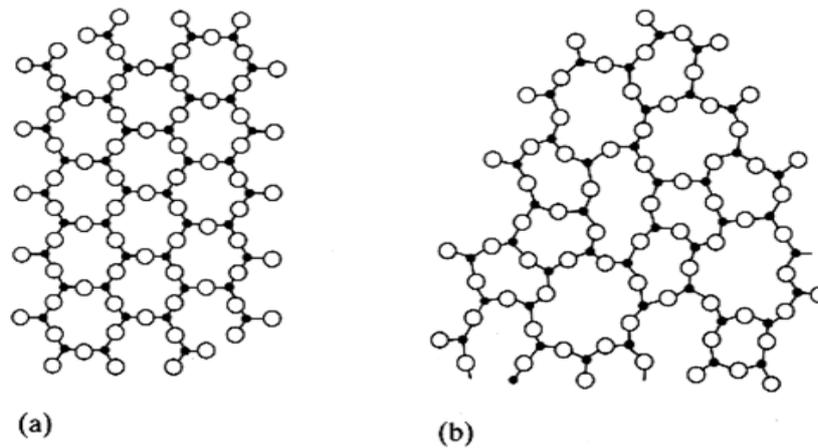


Figure1. 1 : Réseaux à 2 dimensions: a) A_2B_3 cristallisé; b) verre correspondant.

Cependant, il existe une famille de matériaux qui présentent globalement les propriétés d'un solide, mais dont l'arrangement atomique ne présente pas d'ordre à longue distance. Contrairement aux solides cristallins qui montrent des pics sur les diffractogrammes de rayons X, les solides non cristallins présentent un halo diffus relativement large (Figure1. 2).

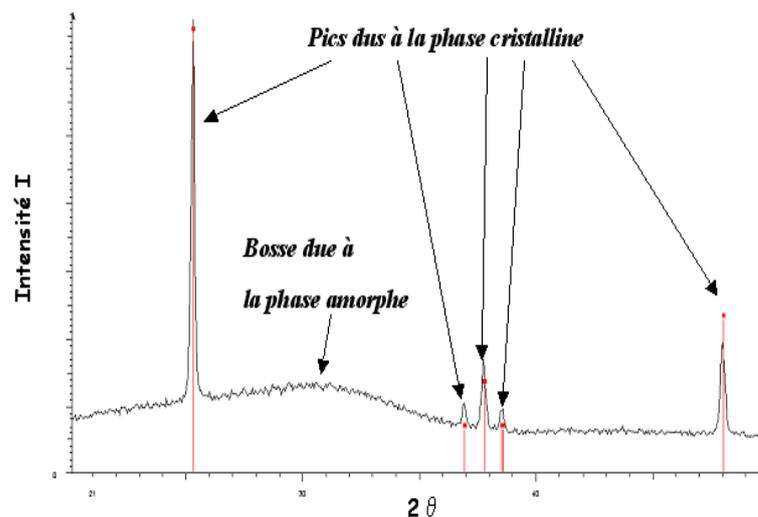


Figure1. 2 : Diffractogramme d'un mélange de deux matériaux : un verre (amorphe) et un cristal.

Les solides non cristallins peuvent être décomposés en deux grandes familles : les *amorphes* et les *verres*. Les amorphes correspondent à des matériaux pour lesquels le désordre structural est en majeure partie associé à une technique de synthèse ou une action extérieure imposée par l'expérimentateur. Certains dépôts à partir de voie gazeuse, les gels, les cristaux irradiés, sont quelques exemples de composés amorphes. Les verres sont essentiellement des solides non cristallins obtenus par figeage des liquides surfondus ; on a reconnu que de nombreuses substances pouvaient se solidifier sous cette forme. Ceci a conduit Tammann [3] à postuler l'existence d'un état vitreux ; le verre a pris dès lors la signification d'un état

physique de la matière. Mais le figeage d'un liquide n'est pas le seul mode d'obtention de solides non cristallins, de très nombreux procédés existent et conduisent dans bien des cas à des solides amorphes impossibles à obtenir à partir des liquides.

I.3.1 Les procédés d'obtention des verres

Un solide non cristallin et un verre peuvent être obtenu essentiellement par trois voies différents : en conservant le désordre structural d'une phase liquide, en profitant du caractère désordonné d'une phase gazeuse ou en désorganisant une phase cristalline (**Figure1. 3**) :

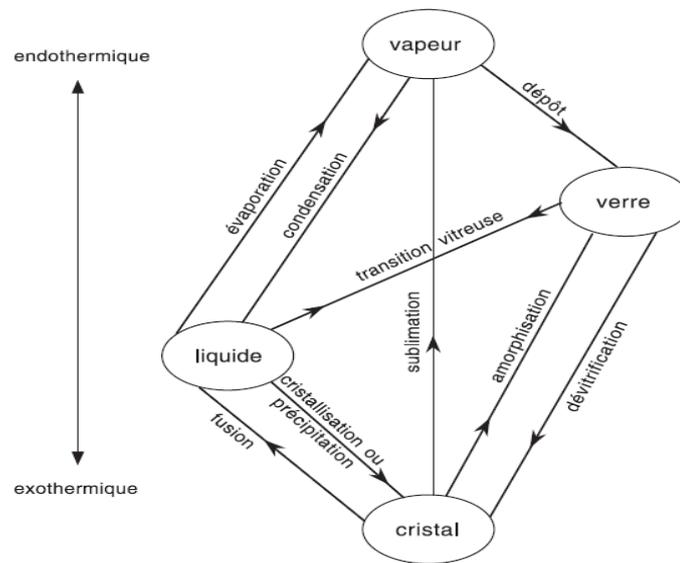


Figure1. 3 : Correspondances entre états de la matière [4].

I.3.1.1 Formation du verre à partir d'une phase liquide

I.3.1.1.1 Figeage d'un liquide surfondu

a) La vitrification

La grande majorité des éléments et des composés minéraux forment, en fondant des liquides dont la viscosité est peu élevée de l'ordre de quelques centipoises. Lors de refroidissement, de tels liquides cristallisent rapidement au passage par le point de fusion (solidification), et ceci même si la vitesse de refroidissement est élevée. On peut alors certes amener parfois à l'état de sous-refroidissement passager de fines gouttelettes de liquide mais cet état ne se maintient pas, la cristallisation intervient inévitablement au cours du refroidissement. Il existe cependant des substances qui donnent en fondant des liquides doués de viscosité élevée, de l'ordre de 10^5 à 10^7 poises. Un tel liquide, s'il est maintient légèrement en-dessous de son point de fusion, aura tendance à cristalliser lentement, la phase

cristalline étant au point de vue thermodynamique plus stable que le liquide surfondu. Si cependant on refroidit progressivement en partant d'une température située au-dessus du point de fusion, la cristallisation pourra ou non se produire suivant la vitesse de refroidissement. Pour une vitesse lente le liquide pourra encore cristalliser partiellement, mais si celle-ci est suffisamment élevée, la cristallisation pourra être totalement évitée. On observe alors que la viscosité du liquide croît progressivement au fur et à mesure que la température baisse et finalement devient si élevé que le produit final a toutes les caractéristiques d'un solide.

Lorsqu'un liquide se fige ainsi sans cristalliser on dit couramment qu'il forme un verre, qui il vitrifie ou qu'il passe à l'état vitreux. Le passage de l'état liquide à l'état vitreux est progressif et continu, on doit donc s'attendre à ce que les structures de la substance dans ces deux états soient très voisines.

Comme les liquides, les verres possèdent donc une structure désordonnée dépourvue d'ordre à longue distance. Ceci veut dire qu'il n'y a pas dans le verre d'arrangement régulier résultant de la répartition sur des distances notables d'un même motif (maille élémentaire), caractéristique du cristal. Seul peut être mis en évidence un ordre à courte distance qui traduit l'arrangement mutuel des voisins atomiques proches d'un atome donné, variable selon l'atome considéré. Si cependant les atomes ou les molécules d'un liquide peuvent subir librement des déplacements relatifs importants, dans un verre ces déplacements sont restreints aux mouvements de vibration thermique autour de positions moyennes fixes. La structure d'un verre peut donc être regardée en première approximation comme celle d'un liquide figé où les unités constitutives ont perdu la faculté de modifier leurs configurations respectives.

b) Les substances vitrifiables [1]

La formation des verres n'est pas un phénomène très fréquent mais elle survient pour des classes de substance très diverses :

- ▶ *Eléments* : les seuls éléments pouvant vitrifier isolément sont situés dans les groupes V et VI de la classification périodique : il s'agit des phosphore, du soufre, du sélénium.
- ▶ *Oxydes* : les oxydes SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , As_2O_3 , Sb_2O_3 , chacun de ces oxydes peut former des verres, soit seul, soit en association avec un ou plusieurs autres oxydes, le mélange donnant par fusion un liquide qui par refroidissement, peut passer à l'état vitreux. La vitrification n'est en général possible que dans certaines limites de composition.
- ▶ *Chalcogénures* : les verres se forment dans les systèmes binaires As-A, As-Se, P-Se, Ge-Se ; des verres plus complexes peuvent être en associant des sulfures et sélénures divers ainsi que des éléments Si, Ge, In, Sn, Te, Bi, Pb, Sb, Tl, etc.

- ▶ *Halogénures* : les seuls halogénures qui forment des verres isolément sont BeF_2 et ZnCl_2 . On peut associer divers fluorures à BeF_2 pour former des verres de fluoroberyllates complexe, isomorphes des séries de silicates.
- ▶ *Sels fondus* : certains mélanges de nitrates, par exemple $\text{K}(\text{NO}_3)$ - $(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2)$; des sulfates, par exemple KHSO_4 et d'autres systèmes binaires et ternaires ; des carbonates, par exemple K_2CO_3 - MgCO_3 , phosphates, fluoroaluminates, fluoroborates, fluorophosphates, acétates, présentent des domaines de formation de verres.
- ▶ *Solutions aqueuses de sels, acides, bases* : la formation des verres est fréquente pour SO_4H_2 , KOH , LiCl ... en solution aqueuse concentrée.
- ▶ *Composés organiques* : parmi les composés simples on peut citer : méthanol, éthanol, glycérol, glucose, toluène, o-terphényl, 3-méthyle hexane....
- ▶ *Polymères organiques* : de très nombreux composés macromoléculaires, par exemple polyéthylène, chlorure de polyvinyle, polystyrène,... conduisent à des verres organiques.
- ▶ *Métaux* : certains alliages métalliques ont été vitrifiés; les verres métalliques peuvent être rangés principalement en deux familles ; alliages métal-métalloïde comme par exemple Pd-Si ; Fe-B ; Fe-Ni-P-B et les alliages métal-métal, par exemple Ni-Nb ; Cu-Zn.

c) La vitesse de trempe:

La vitrification survient dans les classes de substance très diverses ne présentant entre elles aucun lien de parenté évident. Pour préciser cette aptitude à la vitrification il n'est d'ailleurs pas suffisant de considérer uniquement la nature chimique du produit. Le fait qu'une substance va ou ne va pas former un verre dépendra non seulement de sa composition chimiques mais aussi de la vitesse avec laquelle le liquide sera refroidi, c'est-à dire de la vitesse de trempe. Pour une vitesse extrêmement faible aucun matériau ne formera un verre. La réciproque n'est pas vrai : il n'est pas certain que n'importe quel matériau puisse être vitrifié en employant une vitesse de refroidissement suffisamment élevée [1]. Si dans de nombreuses cas des vitesses lentes suffisent, dans les cas exceptionnels il faut recourir à des vitesses de trempe de l'ordre de 10^6 °C/s, c'est le cas notamment des alliages métalliques.

En tout état de cause, la vitesse de refroidissement dépend d'un certain nombre de facteurs (diffusivité thermique, transfert du rayonnement, forme géométrique, conditions de surface) et en premier lieu du volume de l'échantillon. Il est donc nécessaire en parlant de possibilité de vitrification d'en préciser les conditions et en particulier la masse de produit sur laquelle on opère.

d) les méthodes de trempe spéciales:

Si les verres industriels à base de silicates peuvent être obtenus aisément par simple refroidissement du liquide à l'air et ceci à l'échelle de centaine de tonnes pour certaines substance il faut employer des moyens plus énergiques de refroidissement comme par exemple la trempe dans un bain liquide (eau, mercure, azote liquide). En utilisant des méthodes de fusion telles que le chalumeau à plasma ou laser de puissance de fines gouttelettes peuvent être trempées à l'état vitreux, des verres $\text{TiO}_2\text{-BaO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ etc ont été ainsi préparés [5]. L'extraction rapide des calories par contact avec un solide bon conducteur de la chaleur est utilisée dans les techniques du splat-cooling. Le liquide est projeté par une onde de choc due à l'expansion d'un gaz sur un support en cuivre où il s'écrase se figeant sous forme de fragments minces. Des vitesses de trempe de 10^5 à 10^9 °C/s sont possibles et ont permis la trempe des alliages métalliques vitreux. Un autre dispositif dû à Pietrokowsky utilise l'écrasement entre deux pièces métalliques qui se rapprochent brusquement, commandées par la chute de la goutte. Ces techniques ont permis la trempe de MoO_3 , TeO_2 , WO_3 , V_2O_5 et de nombreux binaires.

I.3.1.1.2 Autres modes de formation en phase liquide

La trempe d'un liquide surfondu n'est pas le seul moyen de produire un solide non-cristallin à partir d'une phase liquide. On peut distinguer notamment les techniques suivantes :

a) Réaction de précipitation et copréciptation

Dans les procédés conventionnels d'élaboration des verres, les matières premières sont des cristaux qu'il faut porter à la température élevée du liquidus pour obtenir la structure désordonnée du liquide puis du verre. Depuis 1980 les chercheurs consacrent beaucoup d'études au procédé sol-gel qui offre la perspective d'obtenir un verre sans recourir à ces hautes températures. Cette méthode décrite pour la première fois en 1845 [6] repose sur des réactions apparentées à la polycondensation par laquelle deux molécules se combinent avec élimination d'une molécule d'eau formant ainsi le motif élémentaire d'une macromolécule. C'est le cas par exemple des réactions d'hydrolyse et polycondensation de certains produits qui conduisent à des gels. C'est ainsi par exemple que l'on peut produire un gel de silice à partir d'une solution d'alcooxydes. Des gels mixtes de plusieurs cations peuvent être obtenus et le gel converti en verre compact par frittage ou pressage à chaud.

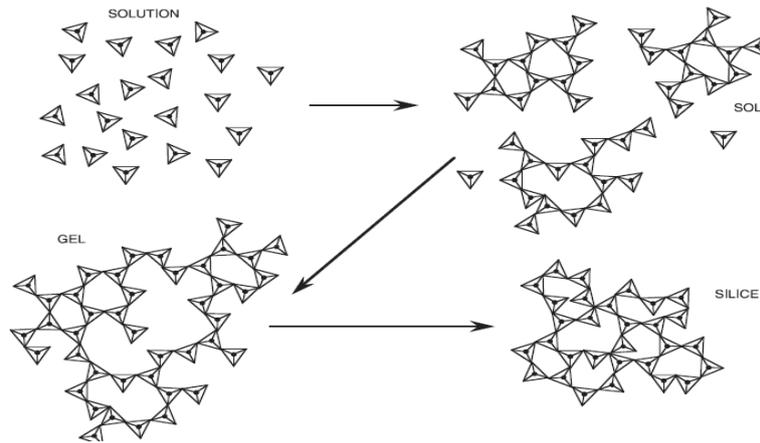


Figure1. 4: Formation de silice par le procédé sol-gel [4].

b) Réaction de polymérisation

Elles sont à la base de la synthèse des composés macromolécules organiques, soit par addition, soit par condensation des molécules monomères. Les matériaux formés peuvent être totalement ou partiellement non cristallins.

c) Elimination de solvant :

C'est le cas de la préparation de nombreuses substances organiques ou de la formation des colles qui prennent par évaporation du solvant laissant un résidu non cristallin.

d) Dépôts électrolytiques:

Dans ces techniques, les solides non cristallins apparaissent sous forme de couches minces à la surface des anodes. L'oxydation anodique de Ta, Al, Zr, Nb conduit aux oxydes amorphes correspondants.

I.3.1.2 Formation du verre à partir d'une phase gazeuse

On distingue deux méthodes de dépôt d'un verre à partir de la phase gazeuse : les dépôts non-réactifs et les dépôts réactifs.

I.3.1.2.1 Dépôts non réactifs

La manière la plus simple pour obtenir des couches minces vitreuses consiste à condenser des espèces préalablement évaporées. Si la condensation s'effectue sur une paroi froide, il se forme un film amorphe car les atomes déposés n'ont pas la mobilité suffisante pour se disposer selon le motif cristallin. Dans l'industrie des semi-conducteurs, des éléments comme Si, Ge, Se ou des alliages comme AsS, après avoir été mis en poudre, sont évaporés sous vide puis se condensent sur une paroi froide en formant un film amorphe. Des verres métalliques de Fe, Co ou Bi sont également préparés par ce procédé. L'évaporation peut être

réalisée par effet Joule, par un laser ou par un canon à électrons. Une autre méthode très utilisée pour obtenir des couches minces ampoules est la pulvérisation cathodique.

a) Evaporation sous vide:

La source de vapeur est ici constituée par un solide chauffée dans une enceinte où règne un vide de 10^{-4} à 10^{-7} torr. La vapeur vient se condenser sur un support qui peut être refroidi. Le chauffage est obtenu dans la pratique soit par effet Joule, soit par des hautes fréquences ou bombardement électronique [7]. dans le cas où plusieurs composants ont des tensions de vapeur trop différentes on utilise l'évaporation flash à partir des particules de l'alliage ayant déjà la composition de la vapeur émise [8]. L'évaporation des oxydes peut conduire à la dissociation (exemple dépôt de SiO_2).

b) Pulvérisation cathodique « sputtering »

Cette méthode consiste à appliquer une tension de plusieurs milliers de volts dans une enceinte contenant un gaz inerte comme l'argon sous basse pression. Le gaz devient un plasma dont les ions positifs projetés sur la cathode en arrachent les atomes de surface sans réagir avec eux. Ceux-ci se déposent sur un substrat placé à proximité. La source (matériau à vaporiser) constitue la cathode et le support, l'anode, récupérant les particules éjectées par bombardement d'ions positifs formés dans l'atmosphère résiduelle de 10^{-2} à 10^{-5} torr. On peut également appliquer au substrat une tension à haute fréquence pour éliminer les charges électriques accumulées et faciliter ainsi le dépôt des matériaux diélectriques.

c) Implantation ionique:

Le bombardement par des ions positifs à été utilisé pour injecter en particulier des ions oxygènes ou azote dans la surface du silicium.

I.3.1.2.2 Dépôt réactifs

Les dépôts réactifs se forment à la suite de réactions entre espèces chimiques gazeuses ou à la suite de leur décomposition alors en introduisant une énergie d'activation suffisante (thermique ou électrique) on initie une réaction chimique qui conduit au dépôt d'une phase vitreuse. Si le substrat est chaud, une couche mince vitreuse se forme à partir des produits de réaction. Si le substrat est froid, le dépôt est une suie dont le frittage est réalisé par un chauffage ultérieur. Il existe trois types de méthodes pour réaliser les dépôts réactifs :

a) Dépôt chimiques à partir d'une vapeur (procédé CVD¹)

Cette technique, très utilisée, consiste à provoquer une réaction entre les vapeurs d'halogénure ou d'un composé organométallique et l'oxygène au voisinage d'un substrat.

¹ Chemical Vapor Deposition

b) Pulvérisation cathodique réactive

Cette technique se distingue de la simple pulvérisation cathodique par l'ajout à l'argon d'un gaz réactif comme l'oxygène. Des couches de silice vitreuse sont ainsi couramment obtenues avec une cible en silicium.

c) Dépôts massifs

L'oxydation homogène de mélanges de vapeurs d'halogénure est actuellement la méthode utilisée pour obtenir des pièces massives ultra-pures de haute qualité optique. Par exemple la réaction, $SiCl_4 + O_2 \rightarrow SiO_2 + 2Cl_2$ entre 1300°C et 1600°C conduit à un matériau particulaire *soot* de haute surface spécifique et qui peut être converti en verre SiO₂ massif par frittage visqueux. D'autres halogénures GeCl₄, TiCl₄, BCl₃, FOC₃ peuvent être associés en proportions variables (procédé utilisé pour synthétiser des verres pour des conducteurs photoniques). L'oxydation de SiCl₄ par O₂ dans une torche oxydrique peut conduire au dépôt de silice vitreuse massive.

I.3.1.3 Formation du verre à partir d'une phase solide

Dans les exemples précédents la structure désordonnée du solide était obtenue en bénéficiant du désordre inhérent à la phase liquide ou vapeur. A l'opposé, il est possible d'obtenir une structure désordonnée en détruisant l'ordre cristallin par un processus d'amorphisation. Dans cette catégorie on peut placer l'action des radiations et les actions mécaniques. Deux méthodes existent pour l'amorphisation du cristal, soit en bombardant les cristaux par des particules de haute énergie (particules α , rayons β ou neutrons rapides) peuvent déloger de leurs sites [9] soit en appliquant à des cristaux des ondes de choc d'intensité suffisante.

I.3.1.3.1 Actions des radiations « radiation damage »

Les collisions avec des particules α ou des neutrons rapides provoquent des déplacements atomiques avec formation de défauts dans le réseau, qui, par effet de cumul, conduisent à une structure amorphe. Le recul des noyaux résiduels peut aussi contribuer à la constitution du désordre. Des élévations de température qui peuvent dépasser 1000°K pendant 10^{-10} à 10^{-11} s (thermal spikes) sont suffisantes pour provoquer une fusion locale. Les différentes variétés cristallines de SiO₂ sont transformées en une phase amorphe.

Dans la nature certains minerais contenant des éléments radioactifs, par exemple la théorie ThSiO₄, ou la gadolinite, se présentent sous forme amorphe à la suite du bombardement subi au cours des âges, de telles substances portent le nom de métamictes.

I.3.1.3.2 Actions mécaniques

Les effets de cisaillement au cours du broyage mécaniques prolongé d'un cristal peuvent désorganiser progressivement l'ordre cristallin et entraîner la formation progressive d'un solide non cristallin. Des effets analogues peuvent être obtenus rapidement par l'action brutale d'une onde de choc suffisamment intense.

Les verres produits par un effet de choc sans fusion sont nommées diaplectiques, ils couvrent les limites de cristaux originaux sans trace d'écoulement. Les premiers verres de SiO₂ diaplectiques obtenus au laboratoire ont nécessité des pressions dépassant 350Kbar produites par une explosion. Les pressions supérieures induisent progressivement un effet de fusion. Le compactage explosif a aussi été utilisé pour produire des pièces massives en verres métalliques par frittage instantané de particules.

I.3.2 Définition du verre

Le mot verre peut prendre des significations variées. Si dans le langage courant ce terme sert à désigner un matériau fragile et transparent, bien connu depuis l'antiquité dans le langage scientifique sa portée est plus vaste mais aussi plus difficile à définir avec précision et sujette à évolution, donc pour définir un verre on a le choix entre [1] une définition opérationnelle et une définition structurale.

I.3.2.1 Une définition opérationnelle

« *Le verre est un solide obtenu par figeage d'un liquide qui n'a pas cristallisé* ». Cette définition restreint le terme verre aux seuls produits obtenus par trempe d'un liquide.

I.3.2.2 Une définition structurale

« *Le verre est un solide non cristallin* »

Suivant cette voie, les termes solide non cristallin, solide amorphe et verre sont synonymes. Il nous semble que ni l'un ni l'autre de ces définitions n'est pleinement satisfaisante. La définition structurale bien que simple en apparence est très générale. Si le verre est bien solide non cristallin, tout solide non cristallin n'est pas nécessairement un verre exemple un gel mais qui peut parfois conduire à un verre par un traitement approprié. La définition opérationnelle est d'ailleurs de peu de secours lorsqu'on est en présence d'un échantillon dont on ignore la provenance ou le mode de préparation.

La solution de ce dilemme est possible si l'on adopte la définition structurale tout en restreignant sa portée par adjonction d'une condition sur la stabilité interne du matériau.

Les solides non cristallins obtenus par les voies indiquées précédemment contiennent tout un excédent d'énergie incorporé soit par trempe, soit par action d'un potentiel chimique,

de radiation ou mécanique. Les phases solides non cristallines ayant un contenu énergétique supérieur à celui des phases cristallines parentes correspondant donc à des états métastables ou même à des états hors équilibre de la matière. Le retour à une situation stable par cristallisation, peut cependant être plus ou moins brutal selon les cas. Le chauffage des dépôts amorphes conduit généralement à leur cristallisation rapide ou à leur décomposition avant que le point de fusion ne soit atteint. Au contraire, ce qui caractérise les verres classiques c'est non seulement l'absence de cristallinité mais surtout leur faculté de passer progressivement et réversiblement à un état de plus en plus fluide lorsqu'on élève la température. Au cours de ce passage on assiste à une modification des propriétés qui traduisent ce que l'on appelle la *transition vitreuse*. Ce ramollissement progressif lorsqu'on élève la température est d'ailleurs d'une extrême importance dans les applications techniques et constitue une des propriétés fondamentales du matériau verre pris dans son acception habituelle.

Dans ces conditions on peut adopter la définition suivante d'un verre :

« Le verre est un solide non-cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse ».

L'état physique correspondant est appelé état vitreux.

Cette définition n'impose aucune restriction quant à la manière dont est obtenu le matériau vitreux. D'un autre côté cependant, elle met l'accent sur un critère à la fois simple et fondamental qui permet d'écarter les matériaux non cristallins n'ayant pas un caractère de stabilité interne suffisant.

I.4 Transition vitreuse

I.4.1 Définition de la température de transition vitreuse T_g

La manière classique de produire un verre consiste à refroidir un liquide suffisamment rapidement pour que la cristallisation n'ait pas le temps de se produire. L'accroissement continu de la viscosité lorsque la température diminue a pour résultat un figeage progressif du liquide jusqu'à sa solidification finale. Pour une étude plus précise de ce processus, il est possible de suivre l'évolution d'une variable thermodynamique, telle que par exemple le volume spécifique V ou l'enthalpie H , en fonction de la température ([Figure 1.5](#)).

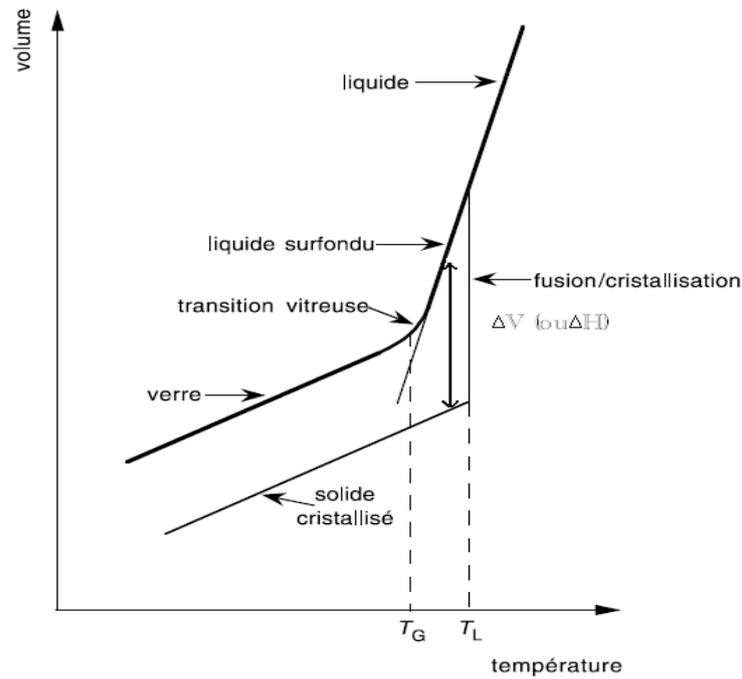


Figure 1.5 : Variation de l'enthalpie (H) ou du volume (V) en fonction de la température.

En partant d'un liquide à la température élevée l'abaissement de température provoque d'abord une contraction. Lorsqu'on atteint le point de solidification (ou de fusion) T_f , deux phénomènes peuvent se produire ou bien le liquide cristallise, ce qui a pour effet d'introduire une discontinuité ΔV_f (généralement une contraction) dans la courbe, ou bien la cristallisation peut être évitée, le liquide passant à l'état surfondu. Dans ce cas, le point représentatif décrit une portion de courbe prolongement celle du liquide, l'extrapolation se faisant sans discontinuité au passage par la température T_f , tout se passe alors comme si le système ignore le point de fusion.

Dans le premier cas, à la fin de la cristallisation, lorsque la température continue de baisser, le solide cristallin se contracte de nouveau, la pente de la courbe étant toutefois inférieure à celle du liquide initial (environ 1/3). Dans le deuxième cas, l'abaissement de la température provoque d'abord une contraction du liquide surfondu avec un coefficient identique à celui du liquide primitif, puis à partir d'une certaine température T_g , la pente de la courbe diminue pour devenir voisine de celle du solide cristallin. Ce coude dans la courbe de refroidissement marque le passage du liquide surfondu au verre, la température T_g , étant appelée température de *transition* ou de *transformation vitreuse*. La viscosité du liquide décroît continuellement lorsque la température s'abaisse et le passage par T_g correspond à une viscosité de 10^{13} poise.

La figure ci-dessus montre que la variation du volume spécifique avec la température se fait progressivement, par contre, dans le cas du coefficient de dilatation α , la variation est beaucoup plus brutale (Figure 1.6).

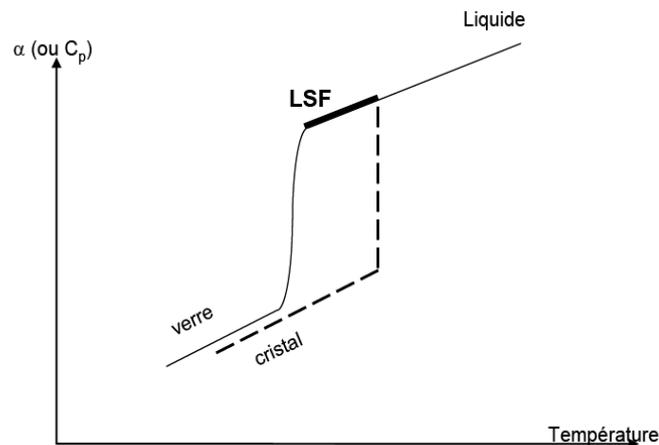


Figure 1.6 : Evolution du coefficient de dilatation linéaire α en fonction de la température pour un verre et un cristal. LSF : liquide surfondu.

I.4.2 L'intervalle de transition vitreuse

La position du point de transition T_g n'est pas fixe à pression constante mais elle varie légèrement avec la vitesse à laquelle on refroidit le liquide. Un refroidissement rapide a pour effet de décaler le coude définissant T_g dans le sens des températures plus élevées, alors qu'un refroidissement lent déplace T_g vers des températures plus basses (Figure 1.7). C'est dans ce sens qu'il est préférable de substituer à T_g la notion d'intervalle de transition ou de transformation $[T_g]$ dont les bornes supérieure et inférieure sont respectivement déterminées par les vitesses de refroidissement les plus élevées et les plus lentes utilisées pour déterminer T_g .

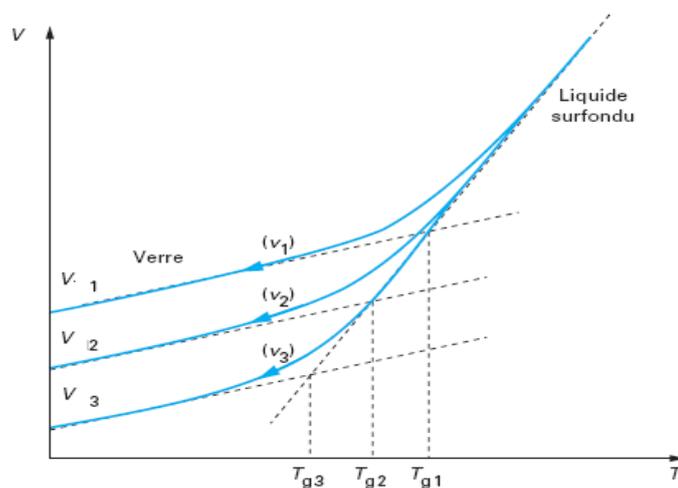


Figure 1.7 : influence de la vitesse de refroidissement sur la transition vitreuse.

Si à la place de V on considère d'autres variables physiques permettent de caractériser le système, on constate dans tous les cas une continuité entre le liquide et le liquide surfondu au passage par T_f mais par contre un accident permettant de situer T_g .

La température de transition vitreuse dépend fortement aussi des concentrations en eau et impuretés. Par exemple, les ions OH^- dépolymérisent le réseau, le rendent moins rigide, ce qui a pour conséquence d'abaisser T_g .

Il faut noter que les verres figés rapidement sont moins dense, ce qui correspond à une structure plus ouverte du liquide à une température de figeage plus élevée. La même constatation peut être faite pour d'autres propriétés. Les verres figés rapidement ont un indice de réfraction plus faible, une viscosité moins élevée, une plus grande conductivité.

I.4.3 La température fictive

À la suite des nombreuses expériences qu'il avait effectuées sur le recuit du verre, dans les laboratoires du NBS, Tool suggéra que l'état structural d'un verre n'est totalement déterminé que si on connaît d'une part sa température réelle T et d'autre part la température à laquelle ce verre serait en équilibre, et qu'il appela sa température fictive [10]. On admet que cette température fictive T_F est définie comme étant la dernière température à laquelle le matériau a atteint son état d'équilibre dans le liquide surfondu avant la trempe. En d'autres termes, la température fictive est la température à laquelle le liquide surfondu est figé.

Si l'on connaît la température réelle d'un verre et la valeur d'une de ses propriétés, comme l'indice de réfraction ou le volume spécifique V , on peut facilement évaluer graphiquement sa température fictive dans le diagramme (T, V) (Figure 1.8). C'est l'abscisse T_F de l'intersection P de la droite figurant la variation du volume du liquide surfondu, avec la droite, menée du point M représentatif du verre, parallèlement à la droite décrivant la variation du volume du solide en fonction de la température. Le concept de température fictive ne s'applique qu'aux verres. Au-dessus de l'intervalle de la transition vitreuse, on a nécessairement $T_F = T$.

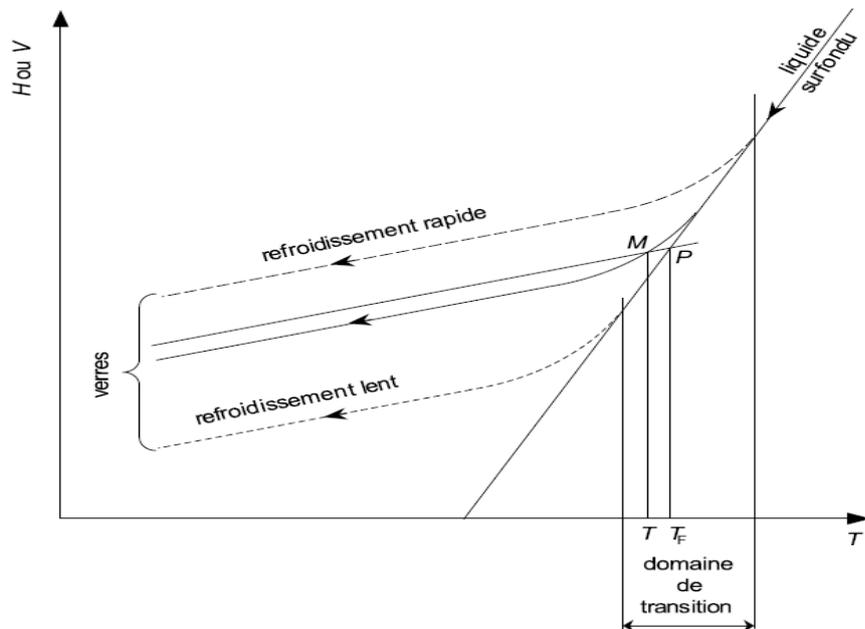


Figure 1. 8 : Représentation schématique du domaine de transition vitreuse et de la température fictive T_F d'un verre.

I.4.4 Détermination de T_g

Pour déterminer la température de transition vitreuse T_g d'un verre on utilise dans la pratique la dilatométrie, l'analyse thermique différentielle (ATD), ou la mesure de la conductivité électrique.

I.4.4.1 Dilatométrie

Le procédé consiste à étudier la dilatation en fonction de la température d'une éprouvette de verre. En traçant les droites correspondantes à la dilatation du verre avant et après la transition on détermine par leur intersection le point T_g . Pour les verres industrielles le procédé fait l'objet de la norme française (B 30-010) et de la norme allemande (DIN 52-328).

I.4.4.2 Analyse thermique différentielle (ATD)

On étudie en faisant varier la température T linéairement en fonction du temps la différence ΔT des températures entre l'échantillon de verre et un témoin interne. Au réchauffage, à cause de l'augmentation ΔC_p de la capacité calorifique, on constate un effet endothermique. La température T_g correspond au point d'interflexion de la courbe $\Delta T = f(t)$.

I.4.4.3 Conductibilité électrique

La méthode consiste à étudier la résistance R d'un échantillon en fonction de la température T . la courbe $R=f(1/T)$ présente un coude qui permet de déterminer T_g . Le procédé fait l'objet de la norme allemande (DIN 324).

Les valeurs de T_g qui résultent de ces différentes expériences peuvent être légèrement différentes, si bien qu'en toute rigueur, lorsqu'on parle de T_g , il faudrait préciser le mode utilisé pour sa détermination. Le **tableau 1. 1** donne à titre d'exemple les valeurs moyennes de T_g d'un certain nombre de substances formant des verres par refroidissement (trempe) du liquide.

Tableau 1. 1: Valeurs moyennes de la température de transition T_g ($^{\circ}K$).

SiO ₂	1500-2000
Verre silico-sodo-calcique (verre à vitres)	800-820
B ₂ O ₃	470-530
S	244
Se	320-308
glucose	280-300

On constate que les valeurs de T_g couvrent un domaine de température étendu qui va de 1200 $^{\circ}C$ pour SiO₂ à -180 $^{\circ}C$ pour l'alcool éthylique. Dans tous les cas, T_g correspond à la température pour laquelle la viscosité atteint une valeur voisine de 10^{13} poise.

I.4.4.4 Viscosités du verre

La viscosité de 10^2 poises correspond à celle d'un verre liquide au cours des opérations de fusion et d'affinage. Particulièrement important au point de vue technique est l'intervalle 10^4 - 10^8 poise qui conditionne les opérations de mise en forme des verres. L'intervalle de température correspondant à ces viscosités est de plus ou moins long, on parle des verres longs et les verres courts. La température de transition T_g consiste un point fixe particulièrement important au point de vue théorique, elle correspondant à une viscosité voisine de 10^{13} . La viscosité du verre solide à température ordinaire est environ 10^{39} à 10^{29} poises. La dépendance de la viscosité des verres de la composition ne peut être étudiée qu'empiriquement. Dans le cas de silice vitreuse un ajout des oxydes modificateurs (flux) à pour effet d'abaisser notablement la viscosité, ce qui est utilisé dans la pratique d'élaboration des verres.

I.5 Classification des verres

I.5.1 Verres naturels

La nature a créé des variétés vitreuses, bien avant l'homme. Deux types de verre naturel existent : les verres naturels d'origine purement minérale et ceux qui sont issus de la matière vivante.

I.5.1.1 Les verres d'origine minérale

À côté des verres géologiques qui ont fait l'objet de la plus grande part des recherches concernant les verres d'origine minérale, un nouveau domaine d'étude, consacré aux verres lunaires, s'est développé depuis les missions Apollo.

I.5.1.1.1 Les verres géologiques

Les verres géologiques sont des témoins de l'histoire de notre planète. Ils subissent les épreuves combinées de la dévitrification et de la corrosion par l'eau. La durée des âges géologiques constitue pour eux un test de longévité. En utilisant les méthodes radiochronologiques, on constate que la plupart des verres géologiques datent de l'ère tertiaire c'est-à-dire qu'ils ont moins de 65 millions d'années. Les verres géologiques ont le plus souvent une origine interne, c'est-à-dire qu'ils proviennent d'une éruption volcanique, mais ils peuvent aussi avoir une origine externe.

a) Les verres volcaniques

Les magmas terrestres ont généralement, par suite de leurs compositions, notamment de leur teneur en eau, des viscosités trop basses pour éviter la cristallisation lors de leur refroidissement, si bien que les roches cristallisées sont bien plus répandues que les roches vitreuses. Les roches vitreuses les plus connues sont les obsidiennes qui ont des compositions proches de celles des granites. Ce sont des verres silicoalumineux contenant moins de 10 % d'alcalins et moins de 1 % d'eau. Leur coloration très foncée est due à la présence de 2 % environ d'oxyde de fer. Les gisements les plus connus se trouvent en Islande, dans les îles Éoliennes, les Canaries et au Wyoming. Elles proviennent de coulées de laves qui, par suite de leur très grande viscosité et de leur parfaite pureté, se sont refroidies sans cristalliser.

Les ponces ont des compositions voisines de celles des obsidiennes. Elles se forment généralement lors de l'éjection brutale d'un bouchon de cheminée volcanique. Au cours de la décompression, les fluides dissous dans le magma produisent des bulles de gaz en grand nombre, séparées par de fines parois vitreuses. Ces cloisons peuvent éclater. Il se forme alors des cendres très sensibles à l'érosion.

Beaucoup moins répandues à l'état massif que les obsidiennes, les tachylites sont des verres silico-alumineux calciques et ferromagnésiens dont la composition pauvre en silice s'apparente à celle des basaltes. On les rencontre généralement sous forme de pellicules millimétriques à la surface des coulées de laves basaltiques, lorsque le refroidissement a été assez rapide. Ces verres sont facilement altérés par l'eau à cause à la fois de leur composition et de leur faible épaisseur. Sous forme de cendres, les tachylites constituent des dépôts très étendus au fond des océans. Les gisements de tachylites les plus connus se trouvent dans les îles Hébrides, les îles Hawaï et près de l'Etna.

b) Les verres géologiques d'origine externe

De la silice vitreuse qu'on appelle lechatéliérite, peut être produite si une roche siliceuse (ou du sable quartzeux) est brutalement portée à une température supérieure à 700°C . Lorsque la chaleur provient de la foudre, le verre obtenu s'appelle fulgurite. Si les fulgurites sont produites à partir de sable désertique, cas le plus fréquent, le passage de la foudre forme de longues tiges creuses de silice vitreuse.

Lorsque l'énergie est due à l'impact d'une météorite, les roches transformées en verre par le métamorphisme du choc sont appelées impactites. On a par exemple trouvé près du cratère d'impact de Wabar, au sud de l'Arabie, des gouttes de verre de silice vitreuse avec des inclusions métalliques de fer et de nickel provenant de la météorite.

Contrairement aux impactites ordinaires qui se trouvent toujours à proximité des cratères d'impact, les tectites sont distribuées sur des aires bien délimitées situées à des distances pouvant atteindre plusieurs milliers de kilomètres du cratère d'origine. On a longtemps évoqué à leur sujet une hypothétique origine extra-terrestre mais actuellement, on s'accorde à penser qu'elles résultent plutôt de l'impact oblique de très grosses météorites sur la surface du globe. On suppose que les pressions énormes et les températures extrêmes engendrées par de tels impacts produisirent la fusion des roches percutées et la formation dans l'atmosphère de brouillards de gouttes de silicate fondu qui devinrent des verres avant de retomber sur terre, sans qu'il y ait eu à aucun moment contact physique entre ces gouttes et la météorite.

I.5.1.1.2 Les verres lunaires

L'absence d'eau sur la Lune rend les magmas visqueux et donc favorise la formation de verres. C'est ainsi que le sol lunaire contient une grande variété de roches vitreuses [11], dérivées des roches lunaires d'origine et transformées par les multiples impacts de météorites et par les cendres volcaniques. Les fragments de verre lunaire rapportés par les expéditions

Apollo et qui firent l'objet d'examens par de nombreux laboratoires, ont permis de mettre en évidence cette double transformation.

I.5.1.2 Les verres d'origine biochimique

Les verres naturels biologiques sont surtout constitués de silice. On a évalué que chaque année se déposent au fond des océans plusieurs gigatonnes de silice sous des formes très variées : coquilles de végétaux unicellulaires et squelettes d'éponges et de mollusques[12].

I.5.1.2.1 Les diatomites

Les diatomites sont des roches à grande porosité formées par les coquilles des diatomées, algues unicellulaires siliceuses. Très friables, elles forment, lorsqu'elles sont broyées, une farine très fine, le kieselguhr, qu'on emploie industriellement comme agent de polissage, comme élément de filtre ou comme isolant thermique.

I.5.1.2.2 Les spicules

Certaines variétés d'éponges ont un squelette minéral soit calcaire soit siliceux formé d'éléments appelés spicules, répartis dans tout le corps de l'éponge ou concentrés pour former des fibres. Dans le cas des éponges hexactinellides, les spicules siliceux en forme de fibres sont constitués d'un axe central de protéines entouré de silice vitreuse hydratée.

Une autre variété d'éponges siliceuses, *Rossella racovitze*, développe un squelette sous forme d'aiguilles faisant saillie dans toutes les directions. Outre leur fonction protectrice, ces fibres joueraient pour cette éponge en forme d'oursin un rôle de conducteur de lumière, comme le feraient des fibres optiques. Une étude récente [13] sur les spicules en silice de l'éponge *Euplectella*, qui fait aussi partie de la classe des hexactinellides, a montré que ces spicules ont également une texture rappelant celle des fibres optiques : un cœur de quelques micromètres entouré d'une gaine d'environ 50 µm de plus bas indice de réfraction.

En dehors des cas précédents tous les verres sont essentiellement des matériaux produits artificiellement.

I.5.2 Verres artificiels

Bien que des substances très variées puissent former des verres, seul un nombre restreint de ceux-ci ont acquis une importance pratique. On distingue, selon le domaine d'applications, plusieurs grandes familles :

I.5.2.1 Verres d'oxydes [1]

La famille dont l'usage est le plus répandu est la famille des verres d'oxydes. Actuellement, elle représente plus de 90 % des verres produits. La prédominance permanente de cette famille est naturellement liée aux raisons économiques : faible coût des matières

premières et température modérée d'élaboration. On distingue plusieurs types de verres d'oxydes :

I.5.2.1.1 Verres à un composant (formateurs de réseau)

► **SiO₂**. La silice est le formateur de verre par excellence. La silice vitreuse appelée aussi improprement « quartz fondu » est un verre type dont la structure à base de tétraèdres (SiO₄) formant un réseau tridimensionnel désordonnée. le verre de silice est important techniquement du fait de son excellente résistance aux agents chimiques (sauf Hf et les alcalis) et de son faible coefficient de dilatation (0.5×10^{-6}) qui lui confère une très bonne tenue au choc thermique. La silice possède une bonne transparence dans l'ultraviolet, ce qui la fait utiliser pour les enveloppes de lampes à vapeur de mercure. ses propriétés optiques dépendent des impuretés (OH⁻, ions alcalins, ions de métaux de transition, Al⁺³ et Ge⁴⁺, ces derniers pouvant introduire des centre de couleur). La silice peut être obtenue de différentes manières : par fusion du quartz, par hydrolyse du SiCl₄ en phase vapeur ; les différentes variétés commerciales se distinguent surtout par leur contenu en eau (OH⁻) et le niveau des impuretés. Pour des applications spéciales (fibres optiques) des silices hyperpures ont été produites.

► **B₂O₃** : l'anhydride borique est un oxyde passant systématiquement à l'état vitreux au refroidissement, l'obtention de la forme cristallisée étant très difficile. La structure du verre de B₂O₃ est à base d'unités triangulaires BO₃. Le mode d'enchaînement de ceux-ci n'est pas encore entièrement élucidé bien qu'il y ait une forte présomption d'unités boroxols constitués par une association de trois unités (BO₃). Du fait d son hygroscopicité, B₂O₃ n'est jamais utilisé seul dans la pratique mais entre dans la composition de nombreux verres industriels.

► **P₂O₅** : l'anhydride phosphorique vitreux n'a pas de résistance hygroscopique suffisante pour être utilisé seul. Sa structure est à base de tétraèdres (PO₄) distordus, l'une des quatre liaisons étant double. Ceci entraîne que seuls 3 liaisons participent à la formation du réseau.

► **GeO₂** : forme un verre isostructural de la silice, à base de tétraèdres (GeO₄) son importance est surtout d'ordre fondamental.

I.5.2.1.2 Verres formés par l'association de plusieurs formateurs :

Des verres binaires SiO₂-B₂O₃ ; SiO₂-GeO₂ ; SiO₂-TiO₂ ont été préparés, soit par fusion directe soit par hydrolyse en phase vapeur des halogénures correspondants [14]. Ils ont été développés pour la technologie des conducteurs optique (photonique) où il est nécessaire de disposer des verres hyperpurs dont l'indice de réfraction encadre celui de la silice vitreuse.

Certains verres de la série SiO₂-TiO₂ possèdent un coefficient de dilatation voisin de zéro ; ils trouvent une application dans la confection des miroirs de télescopes rigides et

thermique stables. La structure de ces verres est encore largement inconnue, en particulier il n'est pas définitivement établi s'il y a formation de chaînes mixtes du type Si-O-B-O-Si ou bien celle de micro-domaines plus riches en l'un des composants.

I.5.2.1.3. Verres formés par l'association des formateurs avec d'autres oxydes :

Ce groupe rassemble la grande majorité des verres d'oxydes usuels. L'adjonction d'autres oxydes permet de modifier dans les larges limites les propriétés des divers verres résultants. La structure détaillée des verres à composants multiples est toujours pratiquement inconnue.

I.5.2.2 La silice

Le verre de silice réunit des qualités exceptionnelles sur le plan de la réfractarité, de la résistance au choc thermique, de la transparence aux rayonnements et de l'inertie chimique. On l'utilise notamment pour les gaines d'éléments chauffants, les ampoules de lampes halogène, les pièces d'optique pour l'ultraviolet et le proche infrarouge, les récipients pour la préparation des semi-conducteurs, les hublots de la navette spatiale.

Le verre de silice est très difficile à élaborer non seulement à cause de sa température de fusion très élevée (1710 °C) mais aussi et surtout à cause de la viscosité très forte (10^5 Pa.s) du liquide à cette température, ce qui rend très laborieuses les opérations d'affinage. Pratiquement la production industrielle du verre de silice a véritablement connu son essor avec le développement des dispositifs de chauffage électrique : arcs, résistors au carbone et fours à induction équipés d'inducteurs en carbone, molybdène ou tungstène. Suivant la qualité de la silice que l'on cherche à obtenir, on fond soit du sable soit de grands cristaux de quartz naturel. Le sable ne fournit qu'un produit translucide, car on ne parvient pas à extraire toutes les bulles d'air présentes dans le liquide. Avec les cristaux purs on obtient au contraire un verre non diffusant particulièrement apprécié en optique.

I.5.2.3 Les vitrocéramiques

Une vitrocéramique est obtenue par le traitement thermique d'un verre qu'on appelle verre précurseur. Ce verre est ainsi transformé en un corps microcristallin. La nature des cristaux dépend de la nature du verre précurseur. Pour que la cristallisation homogène ait lieu il faut la présence d'une forte densité de points de nucléation microscopiques, provenant d'une solution d'un constituant en faible concentration introduite dans le liquide verrogène. Une première famille de nucléants est constituée par certains constituants qui, comme les métaux nobles, sont solubles à haute température dans le liquide verrogène mais précipitent

lors du refroidissement sous forme d'agrégats de quelques nanomètres : or, cuivre, argent, sulfure de sélénium, sulfure de cadmium, sels fluorés.

I.5.2.4 Les verres fluorés

Du côté de l'infrarouge la limite spectrale de transparence du verre dépend de la plus grande fréquence naturelle des vibrations moléculaires du réseau. Cette fréquence naturelle sera d'autant plus petite que les ions en présence sont plus lourds et moins chargés. Pour pouvoir développer des fibres optiques transmettant l'infrarouge, on a exploré le domaine des verres où l'oxygène serait remplacé par le fluor, dont l'anion monovalent F^- est plus lourd que l'ion divalent O^{2-} . En 1975 [15], une série de verres fluorés dont le formateur est le fluorure de zirconium ZrF_4 fut décrite. Par la suite, d'autres formateurs comme AlF_3 , GaF_3 et InF_3 furent revendiqués.

I.5.2.5 Les verres de chalcogénure

Les éléments du groupe VI (S, Se, Te) forment des verres lorsqu'ils sont mélangés à un ou plusieurs éléments des groupes IV (Ge, Si) ou V (Sb, As) ou avec des halogènes. On les appelle verres chalcogénures. Dans les années soixante ces verres connurent un grand succès lorsqu'on y observa une transition entre deux états de faible et forte conduction électrique [16]. L'enthousiasme retomba lorsqu'il fut avéré que cette transition provenait d'un début de dévitrification, phénomène dont la reproductibilité était insuffisante pour une application aux mémoires d'ordinateur. Mais les recherches entreprises permirent d'étudier les mécanismes de conduction électronique dans les solides amorphes [17] et mirent en évidence la remarquable transparence de plusieurs familles de ces verres dans l'infrarouge par suite de la masse atomique élevée de leurs éléments constitutifs. D'une manière générale la structure locale de ces verres peut être décrite, soit comme un alliage désordonné des éléments, soit comme un arrangement des unités chimiques ordonnées.

Actuellement les verres chalcogénures sont exploités pour fabriquer des éléments d'optique de caméras infrarouge et, sous forme de fibres optiques, pour transférer le rayonnement du laser CO_2 et pour la spectroscopie infrarouge à distance. Mais l'application la plus remarquable de cette transition concerne les DVD-RW (digital versatile disc-rewritable) [18]. Comme leur refroidissement s'effectue extrêmement rapidement, ils sont vitrifiés ce qui fait que leur coefficient de réflexion est bien moindre que celui des zones non chauffées qui sont restées cristallisées. Ce marquage permet de stocker une information qui peut être exploitée optiquement à l'aide d'un laser de lecture de 1 mW. On efface l'information en réglant la puissance du laser à 4,5 mW. Dans ce cas, la couche irradiée par le laser est portée à une température comprise entre la transition vitreuse et la température de fusion. Il y a alors

cristallisation de la substance. La piste du disque peut supporter un autre enregistrement ultérieur. Cette opération peut être reproduite des milliers de fois sans dommage pour le disque.

I.5.2.6 Verres métalliques

Les verres métalliques obtenus par trempe ultra-rapide d'alliages liquides constituaient encore il y a une dizaine d'années une curiosité scientifique. Actuellement certains d'entre eux commencent à être fabriqués industriellement (« Metglas » de Allied Chemical). Leur structure est essentiellement du type compact désordonné. Ils possèdent des propriétés mécaniques intéressantes; leur résistance mécanique est plus élevée que celle des phases parentes cristallisées et ils possèdent une ténacité élevée. Autour de T_g apparaissent des effets de plasticité. Une des caractéristiques les plus utiles est la haute résistance à la corrosion de ces verres due à l'absence de dislocations et de joints de grains. Leur comportement est soit ferro soit ferrimagnétique. La supraconductivité a été constatée dans certains cas avec des températures de transition, soit plus élevées, soit plus basses que pour les phases cristallisées. La principale limitation à leur utilisation plus générale est le fait qu'ils ne peuvent être obtenus qu'à l'état de fils ou de rubans (obtenus par trempe de jet liquide sur une roue métallique tournant à grande vitesse). Toutefois, une possibilité de compactage des poudres (sans dévitrification) par effet d'ondes de choc a été envisagée pour produire des volumes plus importants. Il est possible également qu'une vitrification superficielle de tels alliages par laser puisse permettre de les utiliser comme revêtement anticorrosion.

I.6 Propriétés des verres

Les propriétés du verre sont de deux types principaux : celles qui sont liées à la structure et celles qui dépendent seulement de la composition. Parmi celles sensibles à la structure et aux impuretés, on peut citer en particulier les propriétés de transport (conductivité électrique, conductivité thermique), et les différentes pertes (diélectrique, viscoélastiques). Les propriétés non liées à la structure sont celles qui dépendent en premier lieu de la nature des atomes et des interactions avec les premiers voisins. Dans cette catégorie, on peut ranger la densité, les constantes élastiques, la chaleur spécifique, la permittivité diélectrique. Ces propriétés sont souvent peu sensibles à l'ordre à longue distance et restent voisines de celles des cristaux de composition analogue.

I.6.1 Propriétés mécaniques

I.6.1.1 Masse volumique et dilatabilité

La masse volumique est une propriété remarquable aussi bien au plan technologique que scientifique. Facile à mesurer, elle est utile pour les contrôles de production mais aide aussi à préciser le rôle joué par les différents constituants dans les réseaux vitreux. À partir de la masse volumique ρ d'une substance, on peut calculer le volume V occupé par une mole, soit où M est la masse molaire.

Comme tous les corps solides, les verres subissent des variations dimensionnelles avec la température. Les grandeurs habituellement utilisées pour caractériser la dilatabilité thermique d'une substance sont :

– le coefficient de dilatation linéique

$$\alpha = \frac{1}{l} \frac{\Delta l}{\Delta T} \quad (1)$$

– le coefficient de dilatation volumique :

$$\beta = \frac{1}{v} \frac{\Delta v}{\Delta T} \quad (2)$$

où l et v sont respectivement la longueur et le volume de l'éprouvette.

La dilatabilité thermique d'un corps est la propriété macroscopique qui prend en compte l'ensemble des changements des distances moyennes entre atomes qui résulte de l'asymétrie de leurs vibrations. La dilatation thermique est importante sur le plan pratique. Les borosilicates alcalins qui ont peu d'oxygènes non-pontants ont, de ce fait, un faible coefficient de dilatation. Ceci leur confère une excellente résistance au choc thermique.

I.6.1.2 Élasticité

Le verre, au-dessous de la température de transition vitreuse, a un comportement de solide élastique et fragile. Lorsqu'une éprouvette de verre est soumise à un test de traction ou de flexion, sa déformation est parfaitement réversible jusqu'à la fracture, laquelle se produit tout à fait inopinément. Le point de départ est le plus souvent sur la surface de l'éprouvette et le plan de fracture est toujours perpendiculaire à la contrainte de tension maximale en ce point. Après fracture, on peut, en rassemblant les fragments de l'éprouvette, retrouver exactement sa forme et ses dimensions initiales. Aucune manifestation de fluage plastique n'est détectable par les moyens d'observation courants.

Les constantes d'élasticité de la silice sont [19] $E = 72$ GPa, $K = 37$ GPa, $G = 30,5$ GPa, $\mu = 0,17$. Les valeurs relativement basses des modules d'élasticité de la silice peuvent s'expliquer par la structure en chaîne du réseau vitreux et par le volume libre important.

Le **tableau 1. 2** donne quelques valeurs du module de Young de verres de compositions diverses ainsi que d'autres substances. On a également indiqué le rapport du module de Young à la masse volumique.

Tableau 1. 2 : *Module de Young E et masse volumique ρ de diverses substances [4].*

		E (GPa)	ρ (Kg/m ³)	$\frac{E}{\rho}$
verre	Sodocalcique	66	2.5	26.4
	borosilicate	68	2.4	28.3
	Verre E	73	2.5	29.2
	Verres S	87	2.6	33.5
	SiO ₂	70	2.2	31.8
	B ₂ O ₃	17	1.82	9.3
	GeO ₂	43	3.64	11.8
Autres substances	polycarbonate	2.3	1.2	1.9
	acier	200	7.9	25.3
	Aluminium	70	3.7	25.9
	granite	50	2.65	18.9
	béton	30	2.6	11.5
	Fibre de carbone	420	1.9	221.1
	Diamant	1000	3.5	285.7

I.6.1.3 Comportements inélastiques

Bien que le verre soit considéré comme le prototype des solides élastiques et fragiles, il est possible de mettre en évidence son comportement inélastique dans diverses circonstances.

I.6.1.3.1 Frottement interne

Lorsqu'une éprouvette de verre est soumise à un échelon de contrainte, la déformation élastique instantanée est suivie d'une déformation élastique retardée. Pour un verre sodocalcique, l'amplitude de cette relaxation élastique est de l'ordre du centième de la déformation instantanée.

Le temps nécessaire pour la stabilisation dépend de la température et de la composition du verre. Près de la température ambiante, il est de l'ordre de la dizaine de minutes, dans le cas d'un verre sodocalcique. Le léger retard de déformation se traduit par une petite

dissipation d'énergie qu'on appelle frottement intérieur ou frottement interne. La figure 1.9 montre le retour à l'équilibre de deux baguettes de verre ayant été soumises à une torsion.

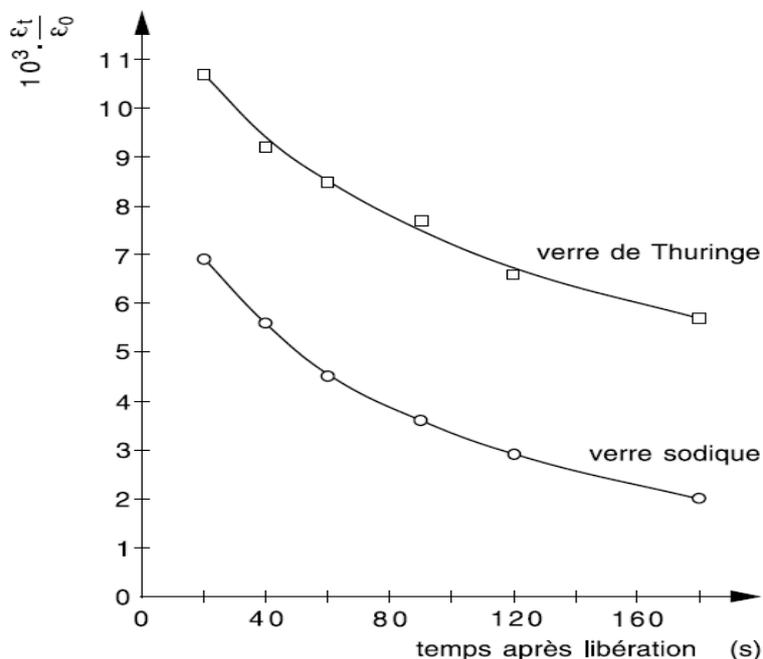


Figure 1.9 : Exemples d'élasticité retardée extraits des comptes rendus d'essais de torsion de fibres de verres d'Iéna vers 1880. Verre de Thuringe : 69,68 % SiO₂, 5,87 % Na₂O, 7,32 % K₂O, 15,72 % CaO, 2,11 % Al₂O₃ ; verre sodique : 67,5 % SiO₂, 14 % Na₂O, 7 % CaO, 2,5 % Al₂O₃, 7 % ZnO, 2 % B₂O₃. D'après [20].

I.6.1.3.2 Densification

Lorsqu'on applique au verre, à la température ambiante, des pressions supérieures à quelques GPa, une partie de la déformation est conservée après le retour à la pression atmosphérique. À partir d'un certain seuil de pression, le verre cède sans se rompre. Les vides du réseau vitreux se réduisent. Seifert et al. [21] ont mis en évidence, par une étude du spectre Raman, que la densification de la silice vitreuse est associée à une décroissance de l'angle moyen Si—O—Si, sans changement des distances entre les atomes voisins.

Susman et al. [22] ont obtenu, en appliquant une pression de 16 GPa, un accroissement de 20 % de la densité de la silice, ce qui égale celle du quartz. La densification, à pression égale, a tendance à diminuer quand le verre contient des alcalins, probablement parce qu'il y a moins de volume libre. La figure 1.10 montre les résultats obtenus en compression uniaxiale pour la silice et les verres de silicate de sodium.

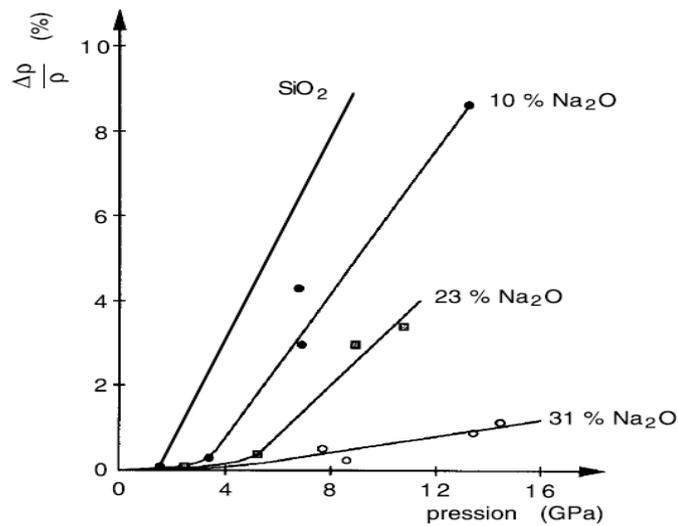


Figure 1.10 : Influence de la pression uniaxiale sur la densification de la silice et de verres de silicate de sodium ; d'après [23].

I.6.1.3.3 Indentation

La résistance d'un corps solide à la formation d'une empreinte par pression d'un objet de nature différente est appelée dureté. L'essai de dureté, facile à pratiquer, est couramment appliqué aux verres. On utilise le plus souvent un pénétrateur en diamant ayant la forme d'une pyramide et la dureté conventionnelle est la grandeur $H = F/S$ où F est la charge appliquée sur le diamant et S est la surface latérale de l'empreinte. Dans le cas de la dureté « Vickers » (HV), le pénétrateur est une pyramide à base carrée dont l'angle entre les faces opposées est de 136° . Dans le cas de la dureté « Knoop » (HK) la base du pénétrateur est un losange très aplati (voir figure 1.11).

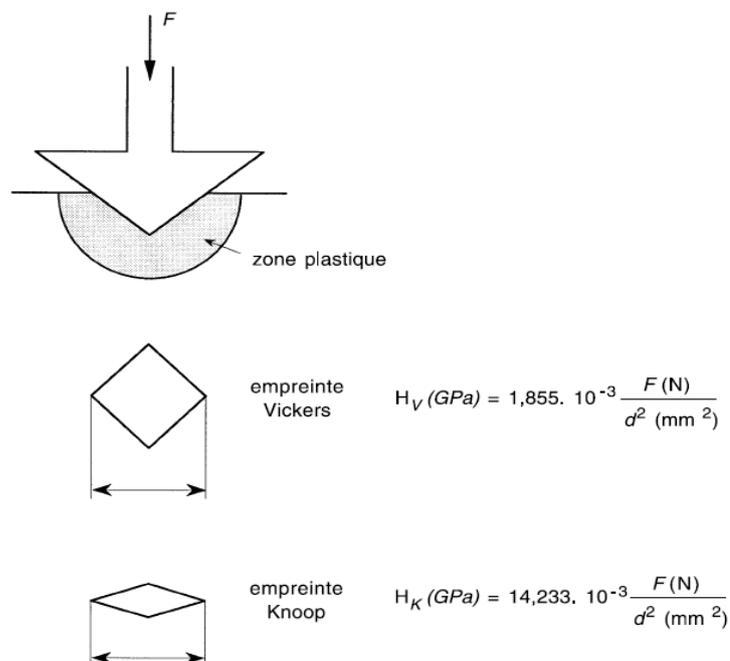


Figure 1.11 : Formes des empreintes provoquées par les tests de dureté Vickers et Knoop [4].

La valeur de la dureté pour un verre donné dépend de la forme du pénétrateur, de la durée du chargement, de l'environnement et aussi de l'ordre de grandeur de la charge. Le tableau ci-dessus donne des valeurs typiques pour la dureté Vickers de verres et de quelques autres matériaux, lorsque la charge est d'environ 40 N.

Tableau 1. 3 : *Dureté Vickers de quelques verres et autres substances (les données à 77 K sont d'après [24]).*

Matériau	Dureté (GPa)	
	Aluminium	0.15
cuivre	0.15	
Verres :	à 300K	à 77 K
Silice	7.0	20.3
Sodocalcique	5.5	11.2

I.6.1.3.4 Viscoélasticité

Dans le domaine de transition, qui couvre une plage de températures d'une cinquantaine de degrés, on observe le passage progressif de l'état de liquide visqueux (liquide de Newton) à celui de solide élastique (solide de Hooke). Dans cet intervalle de températures, la réponse du verre aux sollicitations mécaniques est une fonction du temps. On dit qu'il est « viscoélastique ». On ne peut plus caractériser son comportement par une seule grandeur (module de Young ou viscosité). Mais puisque c'est dans ce domaine qu'ont lieu des opérations technologiques essentielles (recuisson, trempe thermique, renforcement par échange ionique...), il a été nécessaire d'effectuer de nombreuses expériences de sollicitations élémentaires (fluage et relaxation) pour en déduire des valeurs de paramètres exploitables par les industriels. Lorsqu'une pièce de verre de forme complexe subit une trempe thermique, elle est le siège de contraintes tridimensionnelles. Pour analyser ce système, on le décompose en contraintes de cisaillement et contraintes hydrostatiques. Il importe par conséquent de déterminer les fonctions de relaxation de ces deux types de contraintes.

I.6.2 Propriétés optique des verres

Les propriétés optiques des verres sont basées sur l'interaction du milieu avec l'énergie des ondes électromagnétiques. L'intérêt des verres en optique est lié à certaines caractéristiques qui leur sont propres : isotrope, degré d'homogénéité élevé, possibilité de variation étendues et continues des propriétés par variations des compositions (absence de

stœchiométrie), possibilité d'obtenir des pièces sans limitations des dimensions, contrairement aux cristaux.

I.6.2.1 Transparence [4]

La transparence est probablement la propriété du verre la plus perceptible. L'absorption des rayonnements est un phénomène de résonance : selon la théorie électromagnétique, les particules chargées électriquement qui sont présentes dans la matière peuvent être considérées comme des oscillateurs auxquels l'onde lumineuse cède de l'énergie lorsque la fréquence de l'onde est voisine de leur fréquence propre. Cette énergie se transforme progressivement en chaleur au fur et à mesure de l'amortissement des oscillations.

Les métaux sont opaques, car ils contiennent des électrons libres qui ont la faculté de pouvoir osciller à n'importe quelle fréquence et qui par conséquent absorbent tous les rayonnements. Les verres d'oxyde qui ne contiennent pas d'électrons libres laissent passer largement les rayonnements.

On y rencontre toutefois deux mécanismes d'absorption : les transitions électroniques et les vibrations moléculaires. Les premières limitent la transparence du côté de l'ultra-violet et les secondes du côté de l'infrarouge.

I.6.2.1.1 Les transitions électroniques

On prend l'exemple d'un verre d'oxyde, où les électrons sont liés à leurs atomes. Les électrons des couches internes ont des mouvements extrêmement rapides dont la fréquence propre, de l'ordre de 10^{19} Hz, correspond à celle du rayonnement X. Les électrons des couches externes (électrons de valence) absorbent les photons dont l'énergie $h\nu$ est égale à la différence de niveau entre la bande de valence et l'un des états inoccupés de la bande de conduction.

Dans le cas de la silice, le phénomène se manifeste par une absorption pour des fréquences supérieures à $1,9 \cdot 10^{15}$ Hz (longueurs d'onde inférieures à 160 nm). Cette limite varie avec l'intensité de champ du cation.

Pour les verres de B_2O_3 et de P_2O_5 , elle se situe respectivement à 172 et 145 nm. Si le verre contient des alcalins, la transition est plus facile pour les électrons des oxygènes non pontants, liés moins solidement que ceux des oxygènes pontants. De ce fait, un verre sodocalcique absorbe dès 300 nm.

Des transitions concernant des électrons liés à certains cations (Tl^+ , Pb^{2+} , Bi^{3+}) présents dans le verre peuvent provoquer l'absorption du rayonnement ultraviolet. Pour un cation donné, la position de la bande d'absorption dépend des propriétés des oxygènes qui

l'entourent. Si ces oxygènes ont une grande propension à partager leurs électrons avec le cation, la fréquence de la bande d'absorption est fortement abaissée.

I.6.2.1.2 Les vibrations moléculaires

Les vibrations de groupes moléculaires dipolaires constituent la source d'absorption du rayonnement infrarouge par un verre. Les atomes d'oxygène étant plus électronégatifs que ceux de silicium, les nuages électroniques sont beaucoup plus proches des noyaux de silicium que de ceux d'oxygène. Donc dans un verre de silicate, le tétraèdre SiO_4 est formé d'un cation Si^{4+} entouré de quatre anions O_2^- , ces ions pouvant interagir avec le champ électromagnétique. Les deux modes principaux de vibration du tétraèdre sont caractérisés l'un par l'élongation, l'autre par la rotation des liaisons Si—O. La fréquence fondamentale des vibrations d'élongation se situe à 0,34.1014 Hz soit à une longueur d'onde de 8,9 μm . Comme cette absorption est très forte, le premier harmonique, de fréquence double (= 4,5 μm) produit déjà un effet très sensible. Lorsque le verre a plus d'1 mm d'épaisseur, on peut considérer qu'il est totalement absorbant dans l'infrarouge au-delà de 4,5 μm .

Pour obtenir des verres plus transparents dans l'infrarouge que les verres d'oxydes, il faut réduire la fréquence de vibration des groupes moléculaires. On peut y parvenir en remplaçant l'oxygène par des éléments plus lourds : S, Se ou Te. Les verres obtenus sont, en revanche, opaques dans le visible (Figure1. 12). Une autre méthode consiste à diminuer la force de liaison anion– cation. C'est ce qu'on réalise avec les verres de fluorures (Figure1. 12).

Lorsque le verre contient de l'eau, celle-ci s'insère dans le réseau vitreux sous forme de groupes OH. Les modes fondamentaux de vibration de la liaison O—H correspondent à des longueurs d'onde de 2,9 et 3,6 μm .

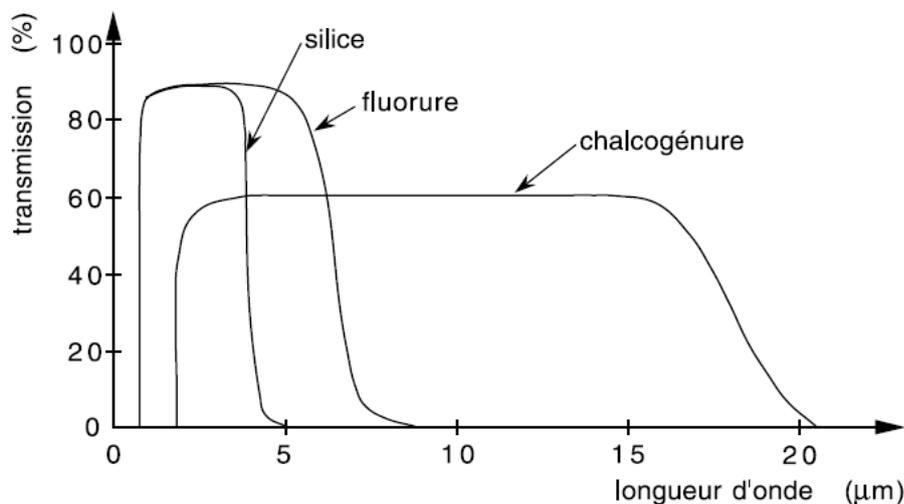


Figure1. 12 : Spectres de transmission du verre de silice, d'un verre de fluorures (et d'un verre de chalcogénures).

I.6.2.2 Réfraction

I.6.2.2.1 Indice de réfraction linéaire

La propagation d'une onde électromagnétique dans un matériau produit un déplacement de charges électriques. Pour une onde sinusoïdale le changement de la vitesse et l'intensité sont contenus dans l'indice de réfraction complexe n^*

$$n^* = n - ik \quad (3)$$

Où n est l'indice de réfraction et k l'indice d'absorption.

L'indice de réfraction est égal au rapport de la vitesse v_0 de la lumière dans le vide à celle v_m dans le matériau :

$$n = v_0/v_m \quad (4)$$

L'indice de réfraction dépend de la longueur d'onde, il décroît lorsque la longueur d'onde augmente. Cette variation porte le nom de la dispersion et elle est définie par la relation

$$D = dn/d\lambda \quad (5)$$

I.6.2.2.2 Indice de réfraction non linéaire

La dépendance de l'indice de réfraction de l'intensité lumineuse est gouvernée par la susceptibilité électrique du troisième ordre. L'indice de réfraction est lié à la moyenne $\langle E^2 \rangle$ dans le temps du champ électrique du faisceau par la formule :

$$n = n_0 + n_2 \langle E^2 \rangle \quad (6)$$

Où n_0 est l'indice linéaire usuel et n_2 le coefficient de réfraction non linéaire.

A partir de l'indice d'absorption k , fonction de la longueur d'onde λ , on définit le coefficient d'absorption :

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (7)$$

L'indice de réflexion est donné par la formule de Fresnel :

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (8)$$

Les verres peuvent devenir anisotropes sous l'application de contraintes mécaniques qui induisent une biréfringence, où la vitesse de propagation de la lumière et l'indice de réfraction dépendent de l'orientation du plan de polarisation.

I.6.3 Propriétés thermiques [1]

Les propriétés thermiques sont directement liées aux changements de température. Ce sont essentiellement : la chaleur spécifique, le coefficient de dilatation thermique et la conductivité thermique. Elles jouent un rôle important dans les applications pratiques. La chaleur spécifique mesure la quantité d'énergie thermique nécessaire pour changer la température du corps. La conductivité thermique, elle détermine la vitesse de changement de température que peut subir le verre lors de la fabrication et dans l'usage courant. Les différences de dilatation avec la température produisent des contraintes d'origine thermique qui influencent radicalement les propriétés mécaniques des objets en verre.

I.6.3.1 Chaleur spécifique

Les capacités calorifiques de la plupart des verres atteignent 70 à 90% de leur valeur limite théorique aux alentours de la limite inférieure du domaine de transition vitreuse. Dans le domaine de transition au passage à l'état liquide, la capacité calorifique subit un accroissement sensible. Ceci correspondant à l'accroissement de l'entropie configurationnelle à l'état liquide, le temps nécessaire pour des réarrangements moléculaires devenant petit devant la durée de l'expérience. En dessus du domaine de transformation les propriétés calorifiques des verres sont très semblables à celles des cristaux. Il n'en est pas de même dans le domaine des très basses températures où les verres ont un comportement particulier.

Aux basses fréquences ($<10 \text{ cm}^{-1}$) la capacité calorifique des cristaux est proportionnelle à T^3 conformément à la théorie de Debye, ce qui correspond à une densité d'état $g(\omega)$ proportionnelle à ω^2 . On a cru que les verres suivaient la même loi jusqu'à ce que des mesures faites récemment aux très basses températures aient montré un comportement tout différent : la densité d'états dans un verre est beaucoup plus élevée et varie moins rapidement que dans le cristal. D'une manière générale les résultats montrent que la densité des états vibrationnels est plus élevée dans le solide amorphe que dans le cristal correspondant et varie plus lentement avec l'énergie au-dessous de 10^{-4} eV .

I.6.3.2 Dilatation thermique

La dilatation thermique des verres est due à l'anharmonicité des vibrations atomiques. L'augmentation de volume avec la température est principalement déterminée par l'augmentation d'amplitude des vibrations atomiques autour d'une position moyenne. Comme le terme de répulsion entre atomes change plus rapidement avec la distance interatomique que le terme d'attraction, la cuvette d'énergie potentielle est asymétrique. Le passage verre au liquide s'accompagne d'un accroissement du coefficient de dilatation.

Dans la pratique les coefficients de dilatation linéaire, ou cubique, sont fonction de la température et l'on utilise des valeurs moyennes en précisant l'intervalle de température considéré. Les verres lesquels le coefficient de dilatation moyen pour des intervalles de températures précis est inférieur à $6 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ sont appelés verres durs et ceux avec $\alpha > 6 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ des verres tendres. La silice a un très faible coefficient de dilatation $\alpha = 0.5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$, des verres avec des coefficients voisins de zéro et même négatifs ont été obtenus dans le système SiO_2-TiO_2 .

D'un point de vue technologique, la dilatation thermique est la caractéristique thermique la plus importante ; elle conditionne en particulier les possibilités de liaison par soudure.

I.6.4 Propriétés électriques des verres

Parmi les propriétés électriques des verres, les propriétés de conduction est les propriétés diélectriques qui jouent un rôle prééminent.

La conductivité des verres dépend essentiellement de leur nature (composition) et de la température. A la température ambiante [1], la plupart des verres d'oxydes sont des types isolant, leur conductivité étant de l'ordre de 10^{-17} à $10^{-5} \Omega^{-1} m^{-1}$. La variation de la conductivité avec la température est importants, par exemple pour un verre silico-sodo-calciqie la conductivité à $20^\circ C$ est de l'ordre 10^{-9} à $10^{-8} \Omega^{-1} m^{-1}$, elle est multipliée par un facteur qui peut atteindre 10^{19} vers $1200^\circ C$.

I.7 Conclusion

Le verre apparaît par le refroidissement continu de liquide jusqu'à ce que sa viscosité soit élevée et qu'il gèle à un état vitreux à un certain intervalle de température qui dépend de l'histoire thermique de la matière. Cela permet au verre d'être un matériau mystérieux, puisque la façon dont il est préparé peut changer ses propriétés. Beaucoup de qualités font de verre un matériau attrayant car il est transparent, chimiquement inerte, écologique et tient très fort. Aujourd'hui le verre offre des possibilités de recyclage et permet d'adapter de nouvelles applications. L'industrie du verre a été considérablement en développement de l'efficacité en termes de taux de production et de qualité au cours des dernières décennies. L'évolution des technologies varie beaucoup en fonction de la zone d'application. En ce qui concerne le verre, de nombreux domaines doivent être considérés, de la production de masse (Vitrage, conteneurs) au traitement des nanotechnologies (fibres optiques, revêtements).

Références

- [1]: J.Zarzycki, *les verres et l'état vitreux*. 1982: Masson.
- [2]: R.W.Douglas and Frank, *History of Glass Making*. 1972, London: Foulis.
- [3]: G.Tammann, *Der Glaszustand*. 1933, Leipzig: Voss.
- [4]: J.Barton and C.Guillemet, *Le Verre science et technologie*. 2005: EDP Sciences.
- [5]: R.Sarjeant, *Reactivity of solids* ed. J.W. Mitchell. 1969: Wiley. p.725-733.
- [6]: J.J.EBELMEN, *Séance de l'Académie des Sciences*. 1845.
- [7]: L.Holland, *Vacuum deposition of thin films*. 1956: Wiley.
- [8]: H.C.Platakis and N. Gatos, *Electrochem.Soc.*,123,1409. 1976.
- [9]: C.Mazieres, *Les solides non cristallins*: Presses Universitaires
- [10]: A.Q.TOOL, *Relation between inelastic deformability and thermal expansion of glass in its annealing range*. J. Am. Ceram. Soc., 1946. **29**.
- [11]: V.Bouska, *Natural Glasses 2nd ed*. 1988, New York: Ellis Horwood.
- [12]: T.L.Simpson and B.E.Volcani, *Silicon and siliceous structures in biological*. 1981, New York: Springer-Verlag.
- [13]: V.C.Sundar, et al., *Fibre- optical features of a glass sponge*. Nature 424, 2003. **424**: p. 899.
- [14]: P.C.Schultz, *Vapor phase materials and processes for glass optical waveguides dans:Recent advances in fiber optics*), ed. M.e. Bendow. 1979.
- [15]: M.POULAIN and J.LUCAS, *Verres fluorés au tétrafluorure de zirconium.Propriétés optiques d'un verre dopé au Nd³⁺*, . Mater. Res. Bull. , 1975. **10**(4): p. 243–246.
- [16]: S.R.Ovshinsky, *Reversible electrical switching phenomena in disordered structures*. Phys. Rev. Lett., 1968. **21**: p. 1450–1453.
- [17]: N.F.MOTT and E.A.Davis, *Electronic processes in non crystalline materials*. 1979, Oxford: Clarendon Press.
- [18]: J.Gonzalez-hernandez et al., *Crystallization studies of Ge, Sb, Te Optical memory materials*. Appl. Phys. Communications 1992. **11**: p. 557-581.
- [19]: R.Sosman, *The properties of silica*, ed. C.C. Company. 1927, New York: Reinhold Publishing Co.
- [20]: H.Hovestadt, *Jena glass and its scientific and industrial applications*. 1902, Londres
- [21]: F.A.Eifert, B.O.Mysen, and D.Virgo, *Raman study of densified vitreous silica*, . Phys. Chem. Glasses, 1983. **24**: p. 141–145.

- [22]: S.Susman, et al., *Structural changes in irreversibly densified fused silica: implications for the chemical resistance of high level nuclear waste glasses*. Phys. Chem. Glasses 1990. **31**: p. 144–150.
- [23]: R.Bruckner, *Mechanical properties of glasses*, in: *Materials Science and Technology 9*, p. 667, CAHN R.W., HAASEN P., KRAMER J., Eds. 1976.
- [24]: C.R.Kurkjian, G.W.Kammlott, and M.M.Chaudhri, *Indentation behavior of soda-lime silica glass, fused silica and single-crystal quartz at liquid nitrogen temperature*. J. Am. Ceram. Soc. 78 1995. **73**(3): p. 737–744.

Les verres chalcogénures

Sommaire

II.1 Introduction	44
II.2 Les chalcogènes	44
II.3 Les verres chalcogénures	51
II.4 Les propriétés des verres chalcogénures.....	59
II.5 Les modifications induites dans les verres chalcogénures.....	74
II.6 Applications des verres chalcogénures	78
II.7 Conclusion	83
Références	84

Résumé

L'objectif de ce chapitre est l'introduction aux verres chalcogénures qui constitue l'objet d'étude de ce mémoire. L'accent est mis sur les propriétés qui sont les plus reliées aux applications sans négliger les aspects généraux qui permettent de comprendre l'intérêt qui entoure ces matériaux. Les propriétés optiques et physiques de ces verres sont récapitulées et accompagnées de références pour un éventuel approfondissement.

II.1 Introduction

Depuis le début de leur étude dans les années 50, les verres chalcogénures ont suscité beaucoup d'intérêt chez les chercheurs et ont contribué à l'établissement de nouvelles technologies, notamment en ce qui a trait au transport de faisceaux lasers infrarouges. Les propriétés physiques et optiques de ces verres sont diversifiées, et certaines propriétés optiques font des chalcogénures des matériaux aux caractéristiques uniques. La non-linéarité élevée, la transparence dans l'infrarouge, la faible énergie de phonon et la photosensibilité des verres suscitent un intérêt soutenu dans les domaines de pointes telles la commutation tout optique, le transport de faisceaux lasers infrarouges intenses, l'amplification optique, les milieux de gain lasers, l'holographie diffractive et le stockage optique d'information. Le faible coût du matériel de base et les techniques conventionnelles de fabrication des pièces optiques sont des atouts avantageux pour la transposition des connaissances de recherches aux applications industrielles économiques. De plus, les verres chalcogénures, de par leurs propriétés physiques, permettent l'établissement de technologies électro-optiques hybrides aux possibilités nombreuses.

Ce chapitre débute avec une introduction les verres chalcogénures, qui sont les matériaux utilisés dans ce travail. Les différentes propriétés de ses matériaux sont résumées pour mettre en évidence les applications potentielles dans le domaine de la photonique.

II.2 Les chalcogènes

II.2.1 Définitions des chalcogènes

Les chalcogènes sont les éléments chimiques de la sixième colonne (VI) du tableau périodique ([Figure 2. 1](#)) c'est-à-dire l'oxygène (*O*), le soufre (*S*), le sélénium (*Se*), le tellure (*Te*), le polonium (*Po*) radioactif et un élément de synthèse le ununhexium (*Uuh*).

II.2.2 Les différents chalcogènes

II.2.2.1 Le soufre (S)

Le Soufre était connu depuis les temps anciens de l'humanité. Il ya quatre mille ans, Homer a mentionné cet élément et plus tard, la Bible décrit son pouvoir. Pendant plusieurs siècles, le soufre a été utilisé pour les peintures, dans les cosmétiques et la médecine (environ 1600 années en Colombie-Britannique). Berzelius découvrit le soufre comme élément chimique en 1817. En 1822, Mitcherlich découvrit l'allotropie du soufre. Le nombre

atomique du soufre est $Z=16$, sa masse atomique est 32.064. A l'échelle de l'abondance naturelle, le soufre est situé dans la position 15.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	1A	2A	3B	4B	5B	6B	7B	8B	8B	8B	1B	2B	3A	4A	5A	6A	7A	8A
1	1 H 1.008																	2 He 4.003
2	3 Li 6.941	4 Be 9.012											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 18.99	10 Ne 20.18
3	11 Na 22.99	12 Mg 24.30											13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.07	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
4	19 K 39.1	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.84	27 Co 58.99	28 Ni 58.34	29 Cu 63.55	30 Zn 65.39	31 Ga 69.72	32 Ge 73.61	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.8
5	37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.94	43 Tc 99	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
6	55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57 La 138.9	72 Hf 138.9	73 Ta 181.0	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po 209	85 At 210	86 Rn 222
7	87 Fr 223	88 Ra 226	89 Ac 227	104 Rf 261	105 Db 262	106 Sg 263	107 Bh 262	108 Hs 265	109 Mt 266	110	111	112	67 Lu 140	68 Hf 141	69 Ta 144	70 W 144	71 Re 145	64 Gd 157
				6 Ce 140	Pr 141	Nd 144	Pm 145	Sm 150	Eu 152.0	Gd 157	Tb 159	Dy 163	Ho 165	Er 167	Tm 169	Yb 173.0	Lu 175.0	65 Tm 163
				7 Th 232	Pa 231.0	U 238.0	Np 237	Pu 244	Am 243	Cm 247	Bk 247	Cf 251	Es 252	Fm 257	Md 258	No 259	Lr 262	66 Dy 163

Figure 2. 1 : Table périodique des éléments. Les verres chalcogénures sont à base éléments de la colonne 16 et les verres halogénures sont à base des éléments de la colonne 17.

Grande quantité de soufre peuvent être trouvée dans le carbone, le schiste bitumineux, le pétrole, les sources chaudes et les gaz volcaniques. Le soufre naturel contient quatre isotopes stables : ^{32}S (95.02%), ^{33}S (0.75%), ^{34}S (4.21%) et ^{36}S (0.02%). La couche électronique de valence du soufre a six électrons avec la disposition suivante : $3s^2 3p^4$. Le soufre forme deux liaisons covalentes. Il peut être trouvé dans les états d'oxydations suivantes : -2, 0, +2, +3, +4, +5, +6. Son nombre maximum de coordination est six et l'état le plus stable est l'état hybride sp^3 .

Le soufre montre plusieurs formes cristalline et non cristalline, et pour expliquer la structure à l'échelle atomique dans la phase solide et liquide, nous devons prendre en compte certaines particularités de la liaison chimique.

II.2.2.2 Le sélénium (Se)

Le sélénium est l'élément avec un nombre atomique $Z=14$, sa masse atomique est 78.96. Le sélénium naturel est très rare, il est généralement trouvé dans les minéraux sulfureux par exemple : CuSe, ZnSe, HgSe, PbSe, CdSe...

Le sélénium naturel se trouve en six isotopes stables : ^{74}Se (0.98 %), ^{76}Se (9.02 %), ^{77}Se (7.58%), ^{78}Se (23.52%), ^{80}Se (49.82 %), ^{82}Se (9.19%). La configuration des électrons de valence pour le sélénium est la suivante : $4s^2 4p^4$ et ses états d'oxydation sont : -2, 0, +4, +6. L'hybridation est moins stable que le soufre.

II.2.3 Le tellure (Te)

Le tellure est un élément chimique, de symbole Te et de numéro atomique 52 et masse atomique 127.60. C'est un métalloïde appartenant à la catégorie des éléments rares. Le tellure naturel se trouve en huit isotopes de masse atomique 120, 122, 126, 128, et 130. L'isotope le plus stable est 128 et 130. Les états d'oxydation de cet élément sont : +2, +4, +6.

L'état amorphe de tellure est obtenu par évaporation et déposition dans des substrats solides maintenus à une température très basse. Il est impossible d'obtenir du verre en fondant le tellure.

II.2.3 Propriétés générales des chalcogènes

II.2.3.1 Le soufre

II.2.3.1.1 Propriétés mécanique et thermiques :

Le soufre plastique est préparé par étirage de liquide de soufre à partir du point de l'ébullition, ou retrait des films minces à partir d'un liquide de soufre chaud (haute température). Après plusieurs heures de stockage à une température ambiante le matériau devient fragile (cassable) et cet effet est expliqué par la transition d'une structure de soufre plastique à une structure microcristalline de type α . L'énergie de dissociation est environ 138KJ/mole. La densité de soufre plastique est 2.01 G/cm^3 [1], pareil pour le soufre fibreux [2]. La température de transition T_g dépend de vitesse de refroidissement de la fondre, sa valeur est dans l'intervalle 230-520 K et généralement elle vaut -27 C° . Dans l'intervalle $40-60 \text{ C}^\circ$ le coefficient d'expansion est $49.10^{-5} \text{ K}^{-1}$. La conductivité thermique du soufre diminue de 11 W/mK dans 4.2 K à 0.29 W/mK dans 0 C° et dans 100 C° elle est égale à 0.15 W/mk .

II.2.3.1.2 Propriétés électriques et diélectriques

Le soufre plastique c'est un très bon isolateur. Sous une haute pression, il se transforme en une forme métallique avec lequel la température est au dessous de 10K, il devient supraconducteur. Les films fins de soufre déposé à une température ambiante montre une résistance de l'ordre de $10^3 \Omega$. La constance diélectrique est $\epsilon = 4.00$.

II.2.3.1.3 Propriétés optiques

Le soufre élastique est de couleur jaune et translucide, mais sa couleur devient orange et sa transparence démunie lorsqu'il se transforme en plastique. La bande d'absorption du soufre plastique située dans le domaine de l'ultraviolet du spectre. Sous l'effet des rayons ultraviolet le soufre plastique change sa couleur.

Les échantillons massifs de soufre, préparé par échauffement à 600 C° pendant plusieurs jours, puis les refroidir rapidement dans la température ambiante, ont une bande d'absorption située à $0.42 \mu\text{m}$. la bande interdite optique est $E_g = 3.02 \text{ eV}$ [3]. Pour le soufre

cristallin le bande interdite optique est 3.82 eV [4]. La Figure 2. 2 montre le spectre de transmission du sulfure comparé à celle de sélénium et tellure [5].

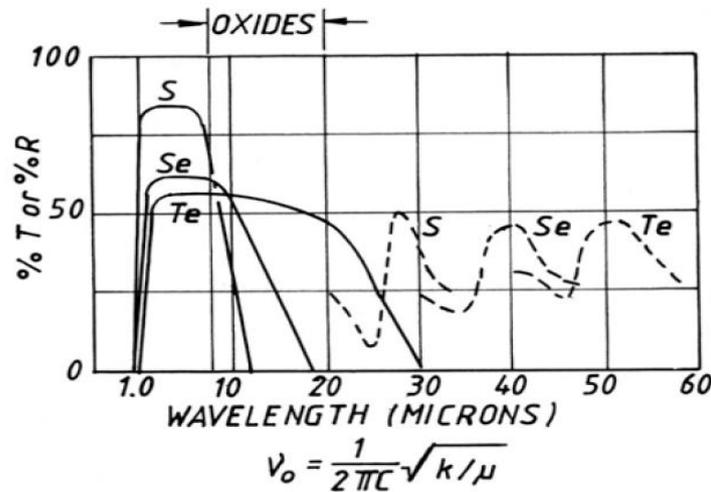


Figure 2. 2 : Le spectre de transmission du sulfure, sélénium, tellure.

L'indice de réfraction du soufre est $n=2.068$ pour la longueur d'onde $\lambda = 399.5 \text{ nm}$ et $n=1.927$ pour $\lambda = 568 \text{ nm}$.

II.2.3.1.4 Propriétés magnétiques

La susceptibilité χ du sulfure amorphe est $-4.85 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{g}$ [6].

II.2.3.2 Le sélénium

II.2.3.2.1 Les propriétés mécaniques et thermiques

Le sélénium vitreux est obtenu par refroidissement de la fondre, sa densité est 4.27 g/cm^3 et augmente à 4.79 g/cm^3 lorsque le sélénium amorphe se transforme en une forme métallique. Sous une forme liquide, il a une densité égale à 3.99 g/cm^3 à 220 C° .

Le module de Young est $4.89 \times 10^{10} \text{ dyn/cm}^2$. le coefficient H_v (dureté Vickers) est égale à 37.5 Kgf/mm^2 à 23 C° [7]. Le coefficient d'expansion thermique est $5.6 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ tandis que pour le sélénium hexagonal (métallique) il est égal à $3.2 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. La conductivité thermique à 20 C° est $2 \times 10^{-3} \text{ W/cm.K}$ pour les deux structures : métallique et cristalline.

La Figure 2. 3 suivante montre les variations de H_v des films amorphes de sélénium en fonction de la température lorsque la température augmente avec $0.1 \text{ C}^\circ/\text{min}$. On remarque à la température de transition T_g , une brusque diminution de la micro-dureté H_v et cela se produit dans la région de transformation vitreuse.

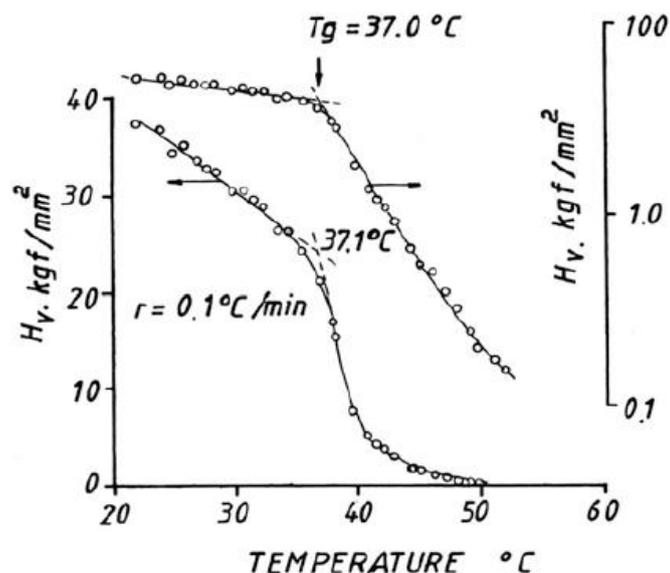


Figure 2.3 : La dépendance en température de la microdureté Vickers autour de la région de transformation vitreuse [8].

II.2.3.2.2 Les propriétés électriques et diélectriques

La résistivité du verre de sélénium à la température ambiante est $\sim 10^{12} \Omega cm$. L'énergie d'activation thermique est 1.7 eV. La constante diélectrique est de 5.97 à 6.60, elle diminue aux hautes fréquences. Ilyas et al [9] ont trouvé pour sélénium vitreux obtenu par la méthode de trempe rapide, l'échauffement à 800 C° pendant 8 heures puis la trempe dans la glace plus l'eau à la température 346 K et une fréquence $f = 200 \text{ Hz}$ que la constante diélectrique est 10 et la perte diélectrique est 3.07.

II.2.3.2.3 Les propriétés optiques

La bande interdite optique du sélénium est 2.1 eV. La limite d'absorption située à 540 nm pour la structure cristalline. La réflectivité du sélénium amorphe démontre de 27% pour la longueur d'onde 300 nm jusqu'à 25% à 550 nm. L'énergie d'activation mesurée à partir de la photoconductivité est 2.5 eV.

II.2.3.2.4 Les propriétés magnétiques

La susceptibilité diamagnétique de la structure cristalline $\alpha\text{-Se}$ est $-2.91 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{g}$, et pour la structure polycristalline est $-2.72 \text{ cm}^3/\text{g}$.

II.2.3.3 Le tellure

II.2.3.3.1 Les propriétés mécaniques et thermiques

Dans le cas de tellure, la transition cristal-verre autour de la température de fusion correspondant à une modification de la densité par 65% (diminution). Il n'est pas possible d'obtenir le tellure vitreux par la trempe rapide donc pour l'obtention des films amorphe la

technique de condensation du vapeur sur un substrat refroidi à 77 K est utilisée. La température T_g des films α -Te est 285 K.

II.2.3.3.2 Les propriétés électriques

La conductivité électrique à la température ambiante est $10^{-4} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. L'énergie d'activation thermique est 0.44 eV.

II.2.3.3.3 Les propriétés optiques

Le coefficient d'absorption du tellure amorphe et cristallin en fonction des longueurs d'onde est donné dans la Figure 2. 4.

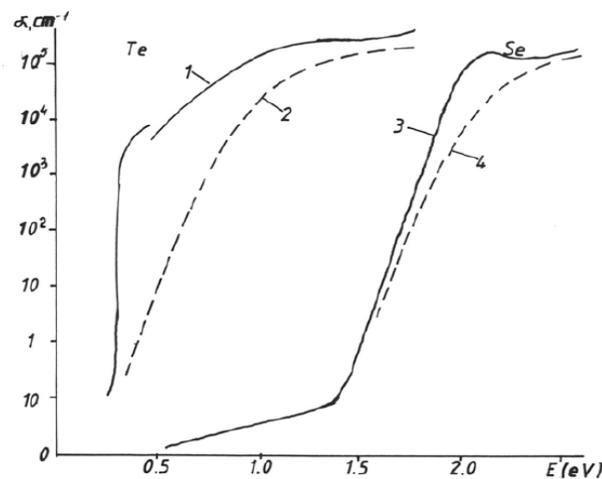


Figure 2. 4 : Le coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons pour le tellure. 1 : l'état cristallin, 2: état amorphe.

Par amorphisation la limite d'absorption se déplace vers les petites longueurs d'onde. Le déplacement de la limite d'absorption est accompagné par une diminution de l'indice de réfraction. La bande interdite du tellure est 0.9 eV.

Dans le tableau suivant les propriétés des chalcogènes sont présentées selon leurs formes et leurs structures.

Tableau 2. 1 : *les propriétés physiques et chimiques des chalcogènes.*

Propriétés	S	Se	Te
Nombre atomique	16	34	52
Masse atomique	32.064	78.96	12
électronégativité	2.5	2.4	2.1
Energie d'ionisation (eV)	10.360	9.752	9.009
Rayon atomique (Å°)	0.810	0.918	1.111
Distance internucléaire dans les molécules diatomiques (Å°)	1.889	2.1659	2.5574
Température de fusion(C°)	112.8 (α) 119.3 (β)	217(α) 429(β) 494.2 (γ)	449.8(α)
Température d'ébullition (C°)	444.6	685	990±2
Conductivité électrique ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	$5.26 \cdot 10^{-18}$	$\sim 10^{-12}$	~ 0.02
Conductivité thermique (J/m.s.K)	0.272	0.237	5.85
Densité (g/cm ³)	2.869(α) 1.96 (β) 1.92 (γ)	4.48(α) 4.46 (β) 4.79 (γ)	6.622 (hex)
Energie de liaison (KJ/mol)	266	184	168

II.2.3 Les alliages et les combinaisons des chalcogènes

II.2.3.1 Le système Se-S

Plusieurs compositions dans le système Se-S ont été préparées et étudiées. Calvo [10] a décrit la combinaison Se_3S_5 et aussi la composition cristalline $\text{Se}_{2.9}\text{S}_{5.1}$ et $\text{Se}_{3.3}\text{S}_{4.7}$. En évaporant le mélange Se+S à 200C° dans le vide (10-5 torr), un film amorphe de couleur rouge avec une composition enrichi en sélénium est obtenu. Le film d'épaisseur de 30 μm montre des points de ramollissements entre 76 °C et 100 °C. En ces points une partielle fusion et cristallisation se produit. La fusion complète se produit uniquement à 140 °C, où

aussi des films amorphes avec une faible concentration de soufre ont été obtenus. Shilo [9] a montré que le verre peut être obtenu dans toute la gamme de concentration si le mélange fondu Se-S est chauffé à 400-500 °C et par la suite trempé dans l'eau froide (10 à 15 °C).

II.2.3.2 Le système Se-Te

Le tellure et le sélénium forme une solution continue solide consiste sur des chaînes mixtes d'atomes. L'analyse par les données Mössbauer montre que la liaison entre Se-Te est plus forte que celle de Se-Se et Te-Te. Le système Se-Te ne montre pas des propriétés spéciales (due à la ressemblance entre les deux atomes). Les verres à partir de ce système peuvent être obtenus par la synthèse dans une ampoule évacuée à 500°C puis le trempé dans l'eau.

II.2.3.3 Le système S-Te

Les alliages S-Te sont très intéressants, parce que les liaisons entre les atomes sont totalement différentes dans le soufre et le tellure, d'autre part, l'atome de soufre est considéré comme petit devant l'atome de tellure. Il existe seulement quelques papiers sur le système S-Te, ce sont les chimistes s'intéressent à ce système à la fin du XIX siècle. Trois types de combinaisons ont été décrites : TeS, TeS₂, TeS₃, et il est reporté que TeS, TeS₂ sont les plus stables au-dessous de -20°C, le moins stable est TeS₃.

Les compositions non cristallines Te₂S, TeS, TeS₂, TeS₃ et TeS₄ sont préparées par la trempe entre deux plaques métalliques épaisses (technique de splat-cooling) [11]. Les échantillons vitreux sont non stables: la cristallisation surviendra à la température ambiante, dans les prochains quelques jours après la préparation.

II.2.3.4 Le système S-Se-Te

Les alliages vitreux des trois chalcogènes ont été obtenus par la synthèse des éléments à 50°C et les tremper dans l'eau froide. Les limites du domaine de vitrification dépendent du régime de refroidissement.

II.3 Les verres chalcogénures

II.3.1 Présentation des verres chalcogénures

L'appellation chalcogénure regroupe une grande famille de composés chimiques à base de chalcogène c'est-à-dire des éléments stables de la colonne VI du tableau périodique, soit le soufre, le sélénium, et le tellure (Figure 2. 5).

Groupe	16
Période	
2	8 O
3	16 S
4	34 Se
5	52 Te
6	84 Po
7	116 Uuh

Figure 2. 5 : Le groupe du chalcogène (S, Se, Te).

Un effort de classification a été entrepris et on répertorie maintenant six familles de verre de chalcogénures (Tableau 2. 2). Cette classification se base selon le groupe auquel appartiennent les éléments constitutifs du matériau.

Tableau 2. 2 : Familles des composés chalcogénures de structure amorphe [12].

<i>Classe</i>	<i>Exemples</i>
Chalcogène pur	S, Se, Te
Pnictogène-chalcogène (V-VI)	As-S, P-Se, As-Se
Tetragène-Chalcogène (IV-VI)	Si-Se, Ge-S, Ge-Se
(III-VI)	B-S, In-Se
Chalcogène métallique	Mo-S, W-S, Ag-S-Ge
Halogène-chalcogène	As-Se-I, Te-Se-As-I

Les chalcogènes les plus connus sont de type V-VI, formés d'un élément pnictogène (P) et d'un élément chalcogène (Ch). On rencontre également des composés ternaires de classe V-VI (ex : As-S-Se), ou de classe IV-V-VI (ex : Ge-As-Se), ainsi que des composés dopés d'ions métalliques ou lanthanides. Les possibilités de combinaisons sont quasi-infinies et les chalcogénures de structure atomique amorphes peuvent être obtenus sous une vaste gamme de compositions. Comme exemple de verres chalcogénures stables, le $\text{Te}_2\text{As}_3\text{Se}_5$, illustré dans la Figure 2. 6.



Figure 2. 6 : Exemple du verre chalcogénure: le verre massif et la fibre $\text{Te}_2\text{As}_3\text{Se}_5$ (image obtenu par Prof. J. Lucas de l'université de Rennes I).

Dû à son caractère chimique particulier, l'oxygène est traditionnellement exclu de cette famille et traité séparément. L'oxygène a un caractère essentiellement ionique dans les liaisons chimiques, tandis que les autres chalcogènes sont plutôt caractérisés par des liaisons de type covalent. En particulier, les oxydes sont généralement isolants avec une bande interdite de - 10 eV dans le cas de la silice alors que les chalcogénures sont semi-conducteurs amorphes, avec des bandes interdites qui varient entre 1 et 3 eV. Les verres à base de soufre possèdent une énergie de bande interdite de l'ordre de 2-3 eV comparativement aux verres à base de sélénium (1-2 eV) et aux verres à base de tellure (0.8-1.5 eV). Ces verres sont opaques dans le domaine du visible, ils possèdent une bonne transmission dans le domaine de l'infrarouge (IR). Ceci est un atout pour le développement de composants autour des longueurs d'ondes des télécommunications (1.3 et de 1.5 μm). Ces verres possèdent aussi un indice de réfraction élevé, entre 2.2 et 3.0 dans le proche infrarouge. Ces verres sont aussi très photosensibles. L'exposition à une énergie près de leur énergie de bande interdite peut générer une modification des propriétés optiques et induire une modification de leur indice de réfraction et de leur coefficient d'absorption et même une biréfringence. Ils sont donc d'excellents candidats pour l'inscription des structures holographiques, comme des réseaux de Bragg.

Comparativement à la silice, les verres de chalcogénures sont formés d'atomes beaucoup plus lourds. Puisque les énergies associées aux modes de vibrations présents dans les verres sont inversement proportionnels à la masse des atomes présents dans le matériau, les énergies de phonons présents dans les chalcogénures sont beaucoup plus basses que dans les verres à base d'oxyde de silicium. Ces faibles énergies de phonons font des chalcogénures d'excellents candidats pour être dopés par des terres rares et ainsi servir de milieu de gain pour un signal optique.

Les verres chalcogénures ont aussi la réputation d'être fortement non linéaires. Ils possèdent en effet une non linéarité (aussi appelée indice de réfraction non linéaire) plus grande que celle de la silice. Cette non linéarité non résonante dans le domaine de l'infrarouge (IR) provient du tenseur de susceptibilité électrique de troisièmes ordre qui, dans le cas des verres chalcogénures, est relativement élevée.

II.3.2 La fabrication des verres de chalcogénures

Pour la fabrication des verres de chalcogénures, plusieurs méthodes existent. La technique de préparation des verres par trempe d'un produit en fusion (melt quenching) est historiquement la mieux établie et elle est toujours utilisée de nos jours. Elle consiste à introduire les éléments de base dans une ampoule de quartz scellée sous vide, ensuite porter

l'ensemble à haute température ($\sim 1000^\circ\text{C}$) jusqu'à la fusion du mélange, pendant plusieurs heures, puis de tremper l'amplitude dans l'air ou dans l'eau afin de solidifier le matériau. Les chalcogénures sont reconnus comme étant faciles à produire sous forme de verre, car la vitrification s'effectue généralement à des températures de refroidissement relativement lents ($\sim 1100\text{K/s}$). Une trempe dans l'air ou dans l'eau est donc convenable pour le procédé de fabrication.

Les verres chalcogénures sont aussi fabriqués par la technique du dépôt chimique en phase vapeur (CVD). D'autres techniques récentes comprennent le procédé sol-gel. Dans le processus CVD, les gaz transporteurs et réactifs (ex : Se_2Cl_2 , GeCl_4) s'écoulent à travers le tube en quartz ou le dépôt se produit. Une zone d'échauffement spécifique autorise la décomposition thermique du gaz dans les combinaisons qui ont été déposées dans le tube. Après que le dépôt soit terminé, le tube est évacué et ensuite refroidi. Bien que le procédé CVD est beaucoup plus complexe. Il offre les avantages de la haute homogénéité et la pureté. Il faut noter que ce procédé produit des verres avec un niveau bas d'oxygène, mais si H_2 est utilisé comme gaz vecteur, les liaisons d'absorption d'hydrogène deviennent significatives.

Le trisulfure d'arsenic (As_2S_3) est le premier chalcogénure produit commercialement durant les années 50. Considérant la nature explosive des réactions faisant intervenir le soufre, le verre était préparé sous atmosphère ouverte. Il en résultait des verres à haute teneur en impuretés et à propriétés optiques variables d'une production à l'autre. Cela explique pourquoi le développement des produits à base de chalcogénures n'a pas connu l'essor espéré durant les années 60-70. Aujourd'hui, la fabrication fait appel à un procédé sous vide, avec des étapes subséquentes de purifications des verres. Par contre, les verres disponibles commercialement nécessitent souvent un procédé par distillation additionnelle afin d'éliminer les impuretés de carbone.

II.3.3 Les alliages des chalcogènes avec les pnictogènes

Les pnictogènes sont les éléments de la quinzième colonne du tableau périodique : l'azote (N), le phosphore (P), l'arsenic (As), l'antimoine (Sb), le bismuth (Bi). À part l'azote (qui est un gaz diatomique aux conditions normales de température et de pression), les autres éléments possèdent un degré croissant de métallicité quand on descend du phosphore au bismuth. Certains de ces éléments en particulier le phosphore et l'arsenic entrent notamment dans la composition de nombreux matériaux semi-conducteurs couramment utilisés en micro-électronique et optoélectronique. Ces éléments ont tendance aussi à former des verres avec les chalcogènes. Nous décrivons dans cette partie les verres chalcogénures de phosphore et d'arsenic

II.3.3.1 Les chalcogénures de phosphores

II.3.3.1.1 Le système P-S

Le domaine de la formation du verre dans le système P-S n'est pas bien établi. Specker [9] a reporté que le domaine de vitrification est vers 40% de P tandis que Heyder et Linke [9] ont obtenu des verres avec 5-25 % de P. la température maximale de la synthèse est 400 à 450°C et la température du transition T_g du verre augmente avec le contenu du phosphore à partir de 25°C à 110°C. Pearson [13] a montré aussi que les verres se forment dans l'intervalle 70 à 100% de S et Gutenev [14] a préparé la composition de verre P_xS_{1-x} (avec x varie dans l'intervalle $0.05 \leq x \leq 0.24$) mais certaines compositions par exemple comme P_2S_3 ne peuvent pas être obtenu à l'état vitreux.

II.3.3.1.2 Le système P-Se

La formation du verre dans le système P-Se est étudiée la première fois par Robinson et Scott en 1933. Pour la synthèse, le mélange doit être chauffé à 700°C et le verre est obtenu en refroidissant la fondre dans l'air ambiant. La composition P_xSe_{1-x} avec $x \leq 0.52$ forme facilement des verres, et au dessus de $x=0.52$ la formation du verre est apparemment inhibé par la croissance cristalline des molécules, cependant dans la région $x>0.63$ les verres ont été formés aussi [15]. Zigheli et Orlova [16] ont préparé des compositions vitreuses avec un contenu de phosphore de 10 à 40% (PSe_9 - $PSe_{1.5}$).

Dans les systèmes P-Ch existent des atomes de chalcogènes avec double liaison et si le sélénium est ajouté au phosphore, alors la première étape est l'apparition de la bande P-Se, et la température de transition T_g augmente. Si on ajoute de plus en plus P la liaison double P=Se sera graduellement détruite. Le deuxième polymère est construit à partir de l'unité pyramidale P- $Se_{3/2}$ et T_g continue à augmenter. A 40% de P le verre sera constitué de feuilles polymériques P- $Se_{3/2}$. Pour des fortes concentrations de phosphore, des ponts P-P apparus, pour lesquels le lien de P- $Se_{3/2}$ se met en réseaux tridimensionnels. Le processus devra être terminé à 50% de P où l'équilibre est établi entre les molécules isolées P_4Se_4 et les unes polymérisées. Cet équilibre peut être déplacé vers une autre composition moléculaire par un traitement thermique ou par l'ajout du phosphore. Dans les deux cas le verre est facilement recristallisé.

II.3.3.1.3 Le système P-Te

Bien que d'autres auteurs réclament que le phosphore réagit avec le tellure et forme la phase P_2Te_3 , il n'était pas possible d'affirmer clairement l'existence de ce composé. Dans le système P-Se-Te le verre avec un contenu de phosphore en haut de 40% est stable dans l'air,

mais au dessus de cette concentration devient hygroscopique. La température de transition T_g augmente avec la concentration de tellure.

II.3.2.2 Les chalcogénures d'Arsenic

II.3.3.2.1 Le système As-S et AsSe

La combinaison As_2S_3 est la plus étudiée. Dans l'état cristallin As_2S_3 et As_2Se_3 sont isostructural avec couche monoclinique. La cellule unitaire est constituée par 4 éléments. La structure est constituée sur des couches prolongées (étendues) d'interconnexion de 12 atomes en cercle. La configuration est prouvée d'être la plus dense possible pour les atomes de chalcogènes reliés avec l'arsenic. Chaque atome d'arsenic a cinq électrons de valence, trois électrons sont utilisés pour la liaison de valence avec les chalcogènes voisins. Le chalcogène a six électrons de valence : deux utilisés pour la liaison avec l'arsenic et les quatre autres pour deux orbitaux non liés. Comme résultat, l'atome d'arsenic montre une liaison covalente forte avec les trois chalcogènes et le chalcogène avec trois atomes d'arsenic.

II.3.3.2.2 Le système As-Te

Pendant le refroidissement du mélange (As+Te), la combinaison As_2Te_3 montre une faible tendance à former le verre ; par la technique du dépôt chimique en phase vapeur, des films amorphes sont facilement obtenus.

II.3.3.2.3 Les systèmes mixtes As- Ch_1 - Ch_2

Les combinaisons cristallines mixtes $(As_2S_3)_x(As_2Se_3)_{1-x}$ et $(As_2Se_3)_x(As_2Te_3)_{1-x}$ sont isomorphes avec As_2S_3 et sont obtenus facilement dans les différentes gammes de concentration.

Le système mixte As-S-S est caractérisé par un domaine de vitrification important lequel est délimité par les combinaisons chimiques : As_2S_3 (As_2Se_3) et As_4S_4 (As_4Se_4) (Figure 2. 7). Dans la région située au voisinage de la section S-Se existe le domaine de vitrification où le verre ne peut pas se cristalliser. Dans le système As-S-Se le domaine de vitrification est très large. Dans le système As-Se-Te les verres les plus stables sont $AsSe_{0.8}Te_x$ et $AsSeTe_x$. Les verres dans ce système sont facilement obtenus par le refroidissement de la fondre dans une température ambiante.

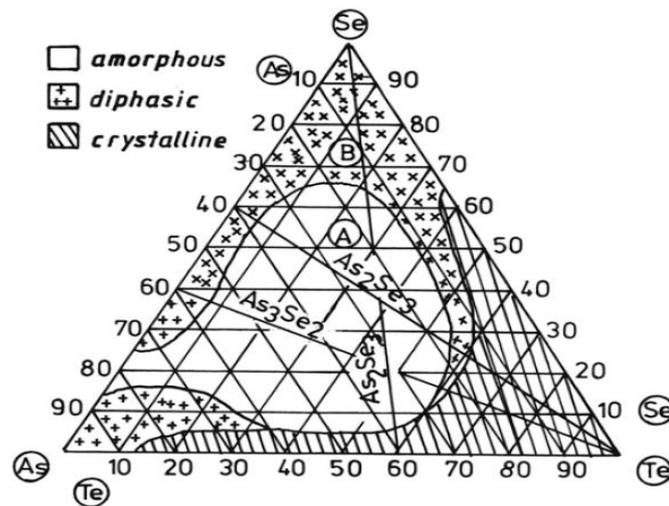


Figure 2. 7 : Le domaine de vitrification dans le système As-Se-Te.

II.3.4 Les chalcogénures de germanium

II.3.4.1 Le systèmes Ge-S et Ge-Se

Les analyses différentielles et l'analyse radio- cristallographique ont montré que les deux systèmes Ge-S et Ge-Se existent seulement en deux combinaisons par rapport à leur structures : GeS (GeSe) et GeS₂ (GeSe₂).

Les atomes de germanium et de chalcogène forment une double couche orientée perpendiculairement sur l'axe du cristal. Les distances interatomiques de la coordination octaèdre sont situées dans la bande 2.47 - 3.00 Å pour GeS et 2.56 - 3.37 Å pour GeSe. Les angles de valence de ces composants sont respectivement 91-96° et 96-103°. Entre les doubles couches agissent les faibles forces, comme il est prouvé par le clivage de la surface (001). La cristalochimie du germanium mono-chalcogène est expliqué dans le modèle proposé par Krebs [17].

Les di-chalcogénure de germanium (GeS₂ et GeSe₂) sont iso-structurés et ils cristallisent sur la forme d'un système rhombique. Dans les di-chalcogénures de germanium, chaque atome de germanium est tourné par quatre chalcogènes et chaque atome de chalcogène par deux atomes de germanium.

Les verres dans le système Ge-S sont obtenus dans une large bande de compositions, mais les limites ne sont pas clairement établies. Hilton et al [18] ont montré que le verre peut être obtenu pour des concentration de 0-45% Ge ; d'autres chercheurs ont obtenu des verres dans Le domaine 29-38% Ge et 15-30 de Ge% [19] tandis que Kawamoto et Tsuchihashi [20] ont établi deux domaines de vitrification: dans la gamme 11-34 % de Ge et 40-44% de Ge. Cervinka et hurby [9] ont montré que trois domaines de vitrification existent dans l'intervalle GeS-GeS_{2,1}.

Dans le système Ge-Se, les chercheurs ont établies l'existence d'un domaine de vitrification assez large : 4-25 % de Ge. En appliquant un régime de trempe rapide (dans l'eau+glace), pour des petites quantités des alliages fondus, le système montre une tendance de former un verre en dessus de la composition Ge_2Se_3 . Henderson et al ont montré que dans le système Ge-Se le domaine de formation du verre se situe entre GeSe_3 et GeSe_6 [21], et qu'il est possible que dans le domaine GeSe_2 - GeSe_3 , les microcrystallites GeSe_2 sont incluses dans la matrice vitreuse.

Récemment, Senapati et Varshneya [22] ont publié un diagramme de phase ternaire pour Ge-Sb-Se, avec lequel montre que la région de formation du verre dans GeSe est interrompu dans l'intervalle $\text{GeSe}_{1.3}$ - $\text{GeSe}_{1.4}$.

Concernant le mélange de chalcogénures, les chimistes ont essayé de préparer des verres dans le système pseudo-binaire Ge_2S_3 - Ge_2Se_3 , ils ont remarqué une tendance à la cristallisation dans le voisinage de la composition Ge_2Se_3 . Pendant la cristallisation des verres dans le système Ge_2S_3 - GeSe_3 une diminution significative de la résistivité électrique est produite et par analyse des caractéristiques de la structure, les chercheurs ont conclu que les compositions de ce système sont les proches à Sb_2Se_3 que As_2Se_3 .

II.3.4.2 Le système Ge-Te

Dans le système Ge-Te, une seule combinaison cristalline est obtenue : GeTe . L'existence de deux formes cristallines est établie : la forme à haute température (au dessus de 400°C) et la forme à basse température (au dessous de la température ambiante). La forme à basse température, α - GeTe , montre une symétrie rhomboédrique, correspondant à la distorsion de la couche de type NaCl. La forme à haute température (β - GeTe) a la structure de NaCl. La structure α - GeTe est construite par doubles couche où la moitié supérieure est occupée par les atomes de Ge et la moitié inférieure est occupée par les atomes de Te. Le domaine de l'homogénéité du système Ge-Te est situé entre 50.2 et 50.9 % de Te. Dans l'intervalle 50.6 % à 51.5 % de Te une nouvelle forme cristalline à haute température apparaitre et cette forme est appelée γ - GeTe . La cellule unitaire de γ - GeTe et les autre ceux des chalcogénures montre la même symétrie.

Ce qui concerne l'état vitreux, Savage et al [23] ont montré que le système Ge-Te exhibe le domaine de la composition majeure où le verre peut facilement être préparé. Ce domaine est situé autour de la composition eutectique $\text{Ge}_{15}\text{Te}_{85}$. Dans d'autres gammes de concentration la formation de verre est inhibée.

Dans les verres du système Ge-Te les liaisons covalentes sont prédominantes, alors la composition vitreuse GeTe est caractérisée par les liaisons covalentes. Une situation similaire

a été rencontrée dans GeS (GeSe). Au contraire à GeTe cristalline, où les liaisons ioniques-covalentes sont formées.

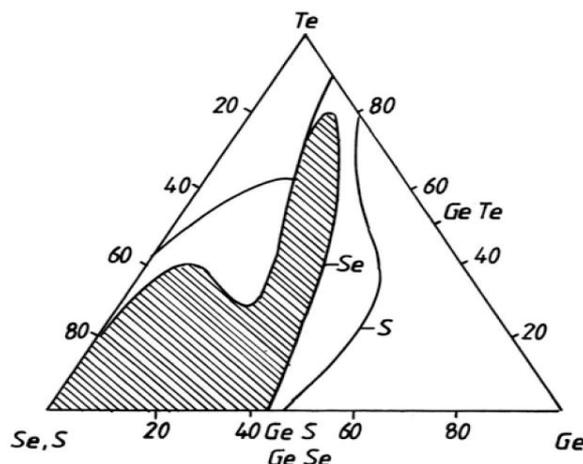


Figure 2. 8 : Le domaine de formation des verres dans le système Ge-Te-Ch.

Dans les systèmes chalcogénures mélangés, de nombreuses préparations des verres ont été effectuées. Dans le système Ge-S-Te, une large région de vitrification est établie. Aucune combinaison ternaire n'a été observée. Le domaine de formation des verres est montré dans la Figure 2. 8. Pour Ge-Te, il s'allonge à partir GeTe_4 à Ge_3Te_1 [24]. Dans le système Ge-Se-Te le domaine de vitrification est limité à la composition avec plus de 5% de Se et dans la région additionnelle s'étend de Ge_2Se_3 jusqu'à $\text{Ge}_{17}\text{Te}_{83}$ [25].

II.4 Les propriétés des verres chalcogénures

Les verres chalcogénures sont des matériaux ayant des propriétés très diverses, ce qui en fait un banc d'essai pour plusieurs investigations scientifiques.

II.4.1 Les propriétés optiques

La première étude sur les propriétés optiques des chalcogénures date de 1870. Sellack [26] reporte à cette époque que le verre As_2S_3 transmet efficacement le rayonnement d'un corps noir à 100°C , ce qui démontre sa transparence en infrarouge. Une étude plus détaillée est entreprise par Frerichis en 1950 [27] qui conclue que la transmission du As_2S_3 s'étend jusqu'à $8\mu\text{m}$ de longueur d'onde, et qu'une certaine transmission optique est constaté jusqu'à $12\mu\text{m}$. Dès lors, des travaux de recherche sont entrepris par différentes équipes afin de déterminer les propriétés physiques et optiques des verres chalcogénures de différents compositions et d'améliorer les procédés de fabrication.

Certaines propriétés optiques font des verres chalcogénures des matériaux aux caractéristiques uniques. La transparence dans l'infrarouge, la faible énergie de phonons, la non-linéarité et la photosensibilité suggèrent l'utilisation de ces matériaux pour différentes

applications, telles que les systèmes de transmission, les capteurs de températures, ou capteurs chimiques, les amplificateurs optiques, les commutateurs optiques, les réseaux, les guides d'ondes, la microfabrication et autres.

II.4.1.1 Plage de transparence

Quand la radiation électromagnétique est incidente sur un matériau, différents mécanismes de pertes se manifestent. Une partie de la radiation est réfléchi à l'interface, à cause de la différence des indices de réfraction, une partie est transmise et une partie est absorbée par le solide. Les phénomènes responsables pour cette absorption peuvent être classés comme mécanismes intrinsèques et extrinsèques.

Les mécanismes d'absorption intrinsèque sont liés aux électrons et aux vibrations structurelles et ils définissent la région de transparence d'un matériau ainsi que le maximum de transparence accessible dans cette région.

L'autre catégorie comprend les mécanismes extrinsèques, qui sont associés aux impuretés et défauts et qui déterminent le pourcentage de transparence pratiquement accessible. Lorsque les mécanismes extrinsèques sont minimisés, l'absorption due aux pertes intrinsèques peut être exprimée comme :

$$\alpha_{intr} = \frac{A}{\lambda^4} + B_1 e^{\frac{B_2 - \lambda_D}{\lambda}} + D_1 e^{\frac{D_2 - \lambda_D}{\lambda}} \quad (1)$$

Où A_1 , B , D_1 , D_2 , sont des constantes et λ est la longueur d'onde.

Le premier terme correspond à la diffusion de Rayleigh, tandis que le deuxième et le troisième sont l'absorption dans l'ultraviolet et l'infrarouge respectivement. Selon une telle description, la plage d'absorption peut être divisé en trois régions ; l'absorption dans l'ultraviolet, l'absorption dans l'infrarouge et la région de transparence entre les deux.

Pour être transparent dans l'infrarouge, un matériau doit être un isolant ou un semi-conducteur possédant une bande interdite. La bande interdite détermine la limite de transmission aux courtes longueurs d'ondes, selon la relation :

$$\lambda_c = \frac{hc}{E_g} \quad (2)$$

Où λ_c et la longueur d'onde de coupure, h la constante de planck, c la vitesse de la lumière et E_g la largeur de la bande interdite.

La queue à basse fréquence de ce seuil d'absorption s'étend légèrement dans la région de transparence et elle est connue comme queue de Urbach. Le coefficient d'absorption des matériaux chalcogénures amorphes subit donc une variation abrupte autour des énergies proches de celle de la bande interdite ($\sim 1-3\text{eV}$), en donnant lieu à un seuil dans l'absorption.

La limite de transparence aux grandes longueurs d'onde, représentée dans l'équation (1) par le troisième terme, est déterminée par l'absorption par le réseau, qui est due aux modes de vibration des atomes dans le solide. Ces modes de vibration sont appelés phonons et sont des ondes élastiques. La structure désordonnée d'un verre rend difficile un calcul soigné, mais une estimation peut être obtenue à partir de la fréquence de vibration V d'un oscillateur harmonique simple constitué de deux masses oscillants reliées l'une à l'autre le long de la ligne qui les lie, selon Kitell [28] :

$$V = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{M}} \quad (3)$$

Où K est la constante élastique et $M = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$.

De faibles liaisons dans le verre, ainsi que des grands masses, donnent lieu à une absorption fondamentale à basse fréquence. Il s'ensuit que les verres avec du sélénium peuvent transmettre plus loin dans l'infrarouge que les verres à base de soufre. L'absorption multi-photonique à lieu quand à haute énergie est couplé à un mode transversal optique du matériau. Ce mode transversal excite deux (ou plus) phonons de plus faible énergie, ayant des fréquences qui correspondent aux modes vibrationnels fondamentaux. L'absorption multi-photonique la plus probable est celle faisant intervenir un nombre maximale de phonons.

Un autre facteur qui régit les caractéristiques de transmission est la force Z/r^2 , où Z la charge ionique et r le rayon ionique [28]. Typiquement des verres qui contiennent des gros anions et cations, ayant un grand rayon, avec des faibles forces ont une bonne transmission dans l'infrarouge.

Les processus d'absorption fondamentaux qui limitent la région de transparence pour les verres chalcogénures sont donc dus aux transitions électroniques à travers la bande interdite, du côté des courtes longueurs d'onde, et aux vibrations du réseau, du coté des grandes longueurs d'onde. Entre les deux s'étend la fenêtre de transparence. La plage de transparence large des verres chalcogénures (de $0.6 \mu\text{m}$ jusqu'à presque $12 \mu\text{m}$) est probablement une des raisons qui ont poussé l'étude de ces matériaux, en vue de leur utilisation dans les systèmes de transmission optiques [29].

Lorsque la transmission des verres chalcogénures est comparée avec celle des verres d'oxydes, les compositions As-S et As-Se s'avèrent capables de combiner une faible valeur d'absorption avec une large plage de transparence, tel qu'illustré à la Figure 2. 9. La longueur d'onde de coupure des verres à base de soufre, sélénium et tellure est considérablement plus grande que pour les verres d'oxydes. Dans la région de transparence, l'absorption est inférieure à 10 cm^{-1} et elle décroît exponentiellement en fonction de la longueur d'onde.

Cependant, c'est dans cette région que la présence d'oxydes et d'autres impuretés peut causer de l'absorption indésirable [30].

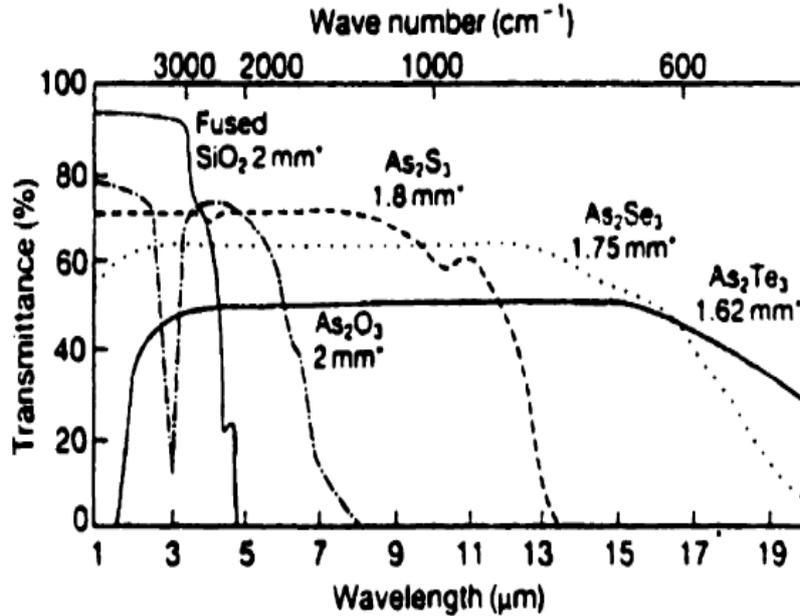


Figure 2. 9 : Courbe de transmission pour différents verres. Les chiffres indiquent les épaisseurs des fenêtres mesurées [31].

La fréquence fondamentale de phonon associée à la liaison entre l'arsenic et le soufre est située autour de $29.4 \mu\text{m}$ (340 cm^{-1}), ce qui donne une fréquence à 3 phonons d'environ $9.8 \mu\text{m}$ (1020 cm^{-1}). Dans cette même région des bandes de vibrations dues à l'As-O, à 8.9 , et $9.5 \mu\text{m}$ sont présentes. De plus, la combinaison entre les vibrations fondamentales As-O, centrée autour de $12.8 \mu\text{m}$, avec la vibration fondamentale du réseau centrée à $29.4 \mu\text{m}$, donne une bande autour de $8.9 \mu\text{m}$.

L'adjonction du sélénium aux verres sulfures a un double effet positif sur la courbe d'absorption. En premier lieu, elle déplace le seuil d'absorption multi-photonique vers les plus grandes longueurs d'ondes. Le deuxième effet est la réduction de la bande d'absorption autour de $9-10 \mu\text{m}$, qui était associé à la présence du soufre dans le verre [32].

Les fibres à base de soufre ont une faible dépendance de la variation des pertes en fonction de la température, ce qui favorise des applications dans les systèmes militaires. Une telle propriété est favorisée par une large bande interdite et une faible absorption des porteurs libres. Les fibres à base de soufre s'avèrent donc plus avantageuse que celle à base de tellure.

La plage de transparence optique du verre consiste en une zone intermédiaire délimitée par la bande d'absorption optique et la bande de transitions multiphonon. Dans le cas du verre As_2S_3 , cette plage s'étend de 0.6 à $12 \mu\text{m}$ de longueur d'onde. Le coefficient d'absorption est généralement très faible dans cette région ($\alpha \sim 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$). Par contre les impuretés présentes

dans le verre peuvent occasionner une absorption additionnelle, ou introduire des bandes d'absorption discrètes correspondant à des états vibrationnels de liens chimiques. Le coefficient α peut alors grimper à 10^{-2} cm^{-1} ou 10^{-1} cm^{-1} (Figure 2. 10).

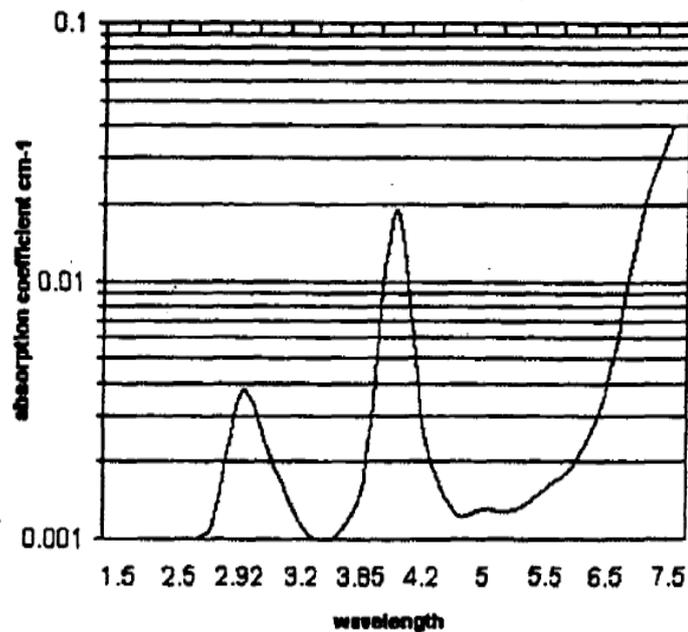


Figure 2. 10 : Coefficient d'absorption de l'As₂S₃, dans la plage de transparence optique. Les bandes d'absorption 2.9 et 4.0 µm sont causées par les impuretés OH et SH dans le verre respectivement.

Le grand problème avec les verres chalcogénures est les impuretés qui causent une bande d'absorption dans l'infrarouge. Ces liaisons vibrationnelles se produisent à partir de la création des liaisons chalcogène-oxygène et les liaisons chalcogène-hydrogène, OH et H₂O. Le tableau suivant représente les différentes impuretés qui influent sur les verres chalcogénures :

Tableau 2. 3: *Bandes d'absorption dues aux impuretés dans les chalcogénures [33].*

Impureté	Longueur d'onde	Notes
Oh-	2.92	Bande principale
	2.30	
	1.92	
S-H	1.44	Première harmonique
	4.03	Bande principale
	3.69	
Impureté	3.11	
	2.54	première harmonique
	4.57	
Se-h	4.15	
	3.55	
	2.32	Première harmonique
H ₂ O	2.77	
	3.83	
	6.32	
C	4.94	
As-O	9.5	
Se-O	10.4	
Ge-H	4.9	
Ge-O	7.9	

II.4.1.2 Bande d'absorption optique

De la structure électronique du solide, il est possible de déterminer le spectre d'absorption. L'absorption peut se produire de plusieurs façons différentes dans les verres de chalcogénures : à un phonon (linéaire), à plusieurs phonons (non linéaire) et en plusieurs étapes.

II.4.1.2.1 Absorption linéaire

L'absorption linéaire est limitée dans les hautes énergies par les excitations électroniques. Lorsque l'énergie de la radiation incidente est supérieure à l'énergie de la bande interdite, il y aura une excitation d'un électron de la bande de valence à la bande de

conduction, absorbant la radiation. Par contre, vers les basses énergies, dans l'infrarouge (IR) lointain ; les ondes sont assez longues pour exciter des modes vibrationnels de la structure moléculaire, ce qui résulte en une forte absorption. Entre ces deux limites existe une large plage de transmission qui peut être utilisée pour diverses applications en optique.

La partie la plus intéressante de ce spectre est celle située près de l'énergie de la bande interdite optique. Cette section contient en effet plusieurs caractéristiques particulières aux verres de chalcogénures et aux matériaux amorphes en général. La figure ci-dessous montre une comparaison entre l'absorption près de l'énergie de la bande interdite optique (E_g) pour les formes amorphes et cristalline de l' As_2S_3 . Pour la forme cristalline le coefficient d'absorption diminue beaucoup moins rapidement. La courbe se divise en trois grandes parties [34].

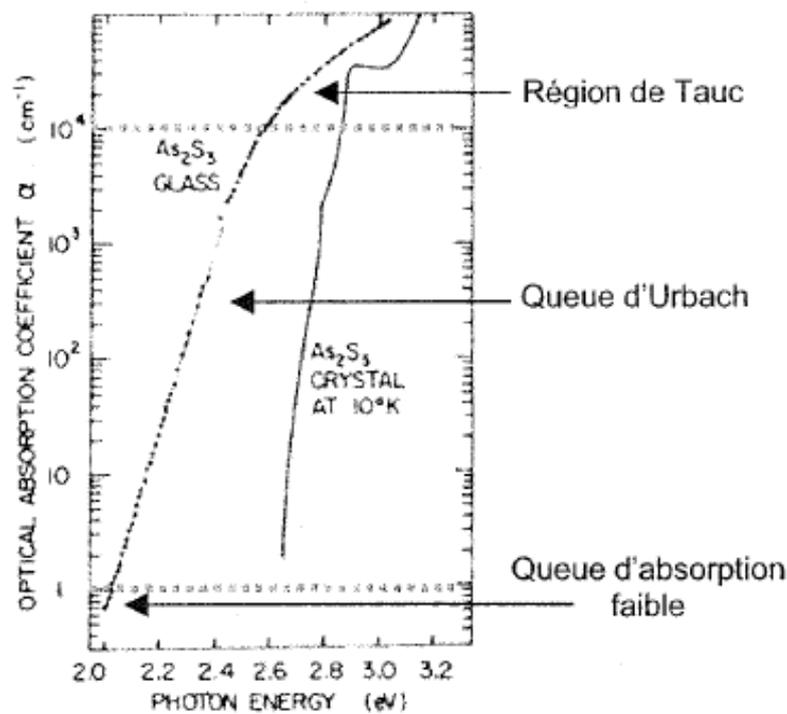


Figure 2.11 : Absorption près de l'énergie de la bande interdite optique pour les formes amorphe et cristalline de l' As_2S_3 [35].

Il y a principalement la partie aux plus hautes énergies ($h\nu > E_g$), où les pertes notées α sont supérieures à 10^4 cm^{-1} . Dans cette région, l'absorption lumineuse provoque la transition d'un porteur de charge de la bande de valence à la bande de conduction du matériel, et la courbe d'absorption ne descendant pas rapidement. La définition de l'énergie de bande interdite est donc plus ambiguë pour les matériaux amorphes. La plupart des solides amorphes ont une absorption similaire, tel qu'il est observé par Wood et Tauc, qui exprime l'absorption selon cette relation (4), qui définit donc également l'énergie de la bande interdite :

$$\alpha \propto (\hbar\omega - E_g)^2 \quad (4)$$

Où $\hbar\omega$ et l'énergie du phonon et E_g est l'énergie de la bande interdite.

Bien que cette relation soit empirique, il est possible de la justifier simplement.

Pour les matériaux cristallins, la courbe d'absorption chute rapidement car l'ordre à grande échelle impose des règles de sélections sur les transitions permises, qui doivent conserver la quantité du mouvement. Seules certaines transitions sont donc possibles. Par contre, pour les matériaux amorphes, cette règle de sélection n'existe pas. L'absorption est donc proportionnelle au nombre d'états occupés dans la bande de valence et du nombre d'état disponible dans la bande de conduction, car tous les électrons peuvent participer à la transitions. Le taux de transition est proportionnelle à $(\hbar\omega - E_g)^2$ et qui est proportionnel aussi aux pertes et qui est similaire à la formule empirique de Tauc (équation 4). Cette démonstration prouve donc que l'absence seule de règle de sélection permet d'expliquer la décroissance de l'absorption des solides amorphes sans même avoir besoin d'impliquer les défauts de structures.

Sous la région de Tauc, région intermédiaire vers $h\nu \sim E_g$, où α varie fortement ($1 < \alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1}$), région nommée queue d'Ubrach, l'absorption est plutôt décrite par une exponentielle :

$$\alpha \propto \exp\left(\frac{\hbar\omega}{E_f}\right) \quad (5)$$

Où la constante E_f est de l'ordre de 0.05 - 0.08 eV pour la plupart des verres de chalcogénures, cette portion de l'absorption ne variant pas selon les différentes compositions étudiées. Cette absorption est généralement attribuée au désordre intrinsèque présent dans les solides amorphes et origine des dipôles électriques induits par les défauts de la matrice.

Aux plus faibles énergies de photon ($h\nu < E_g$), où $\alpha < 10 \text{ cm}^{-1}$ et où les transitions sont causées par les défauts et les impuretés dans le verre, qui donnent naissance à des états intermédiaires entre la bande de valence et la bande de conduction du matériel.

Pour $\alpha < 1 \text{ cm}^{-1}$, région nommé queue d'absorption faible l'absorption a aussi une forme exponentielle, mais suivant la relation :

$$\alpha \propto \exp\left(\frac{\hbar\omega}{E_t}\right) \quad (6)$$

Où E_t est toujours plus grand que E_f .

Contrairement à la portion précédente de l'absorption, qui ne dépend pas vraiment de la composition du verre et est aisément reproductible, cette section est fortement dépendante de la structure du verre. Ce lien avec la pureté du composé et la méthode de fabrication vient de

l'origine de cette absorption qui est liée à la présence de défauts créant des niveaux d'énergie profondément dans la bande d'énergie interdite.

Ces informations sur l'absorption permettent donc d'obtenir une image plus précise de la structure de la bande d'énergie interdite. Celle-ci se situe entre une bande de valence et une bande de conduction de forme parabolique, responsable de la région d'absorption de Tauc. Ces deux bandes sont cependant déformées et possèdent des queues qui s'avancent à l'intérieur de la bande interdite, comme illustré sur [Figure 2. 12](#).

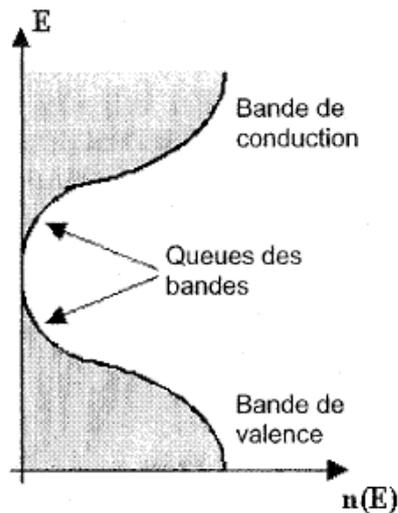


Figure 2. 12 : Schématisation de la forme de la bande d'énergie interdite optique. Energie en fonction de la densité d'états. Les bandes de valence et de conduction possèdent des queues qui s'étendent dans la bande interdite. Selon le modèles, elle se chevauchent ou non.

II.4.1.2.2 Absorption non linéaire :

A haute intensité, il est possible d'exciter une transition entre la bande de valence et la bande de conduction à l'aide de l'absorption simultanée de plusieurs photons dont l'énergie de chacun est inférieure à celle de la bande interdite. L'absorption est donc non linéaire car elle dépend de l'intensité. En effet, l'absorption à n photons est proportionnelle à l'intensité à la puissance n . toute discussion de réponse non linéaire impliquera implicitement que la longueur d'onde se situent loin de la résonance de la bande d'énergie interdite. A cette résonance, les effets non linéaires observés sont principalement causés par la saturation des absorptions interbandes et excitoniques dues aux porteurs de charges photo-excités et aux excitons. Par contre, en excitant optiquement le matériau à des énergies bien plus basses que celle de la bande interdite, des effets non linéaires plus faibles mais beaucoup plus rapides sont observés et sont dus à l'excitation d'états électronique liés.

Ce sont les absorptions à deux et à trois phonons qui sont habituellement en cause dans le proche infrarouge aux intensités généralement accessibles à l'aide d'un oscillateur laser. Il y a trois types d'absorption à deux phonons. Il y'a l'absorption à deux phonons dégénérées,

qui résulte de l'absorption de phonons d'une seule fréquence. Il ya aussi l'absorption à deux photons non-dégénérés, qui résulte de l'absorption de photons d'une fréquence assistée de photons d'une seconde fréquence. Finalement, il ya aussi à deux photons effective, qui résulte de l'absorption à un photon de la génération de seconde harmonique sans accord de phase produite lors de la propagation. Seule l'absorption à deux photons dégénérée est pertinente dans le cadre des résultats présentés.

II.4.1.2.3 Absorption à plusieurs étapes

Les processus à plusieurs photons décrits précédemment impliquent des transitions virtuelles entre la bande de valence et la bande de conduction. Dans des matériaux comme les verres, il est cependant possible d'exciter des transitions à plusieurs photons qui n'impliquent que des niveaux réels puisque la bande d'énergie interdite est pénétrée par les queues des bandes et que les défauts présents dans la matrice, comme les liens brisés non recombines, peuvent former des niveaux à l'intérieur de cette bande interdite. Cette absorption se nomme absorption à plusieurs étapes et généralement, seul le cas à deux étapes est considéré. Ce processus implique des niveaux réels et dépend donc de la population du niveau intermédiaire. Si celui-ci est rempli, il est possible de saturer cette absorption. Le temps de vie du niveau intermédiaire est assez long, ainsi chaque étape se produit de façon séparée dans le temps. Le processus est donc incohérent, le second photon absorbé n'ayant aucune mémoire du premier, ce qui contraste fortement avec l'absorption à deux photons, qui est un processus cohérent.

II.4.1.3 Indice de réfraction

L'interaction lumière matière implique généralement une absorption et un déphasage, représenté par l'indice de réfraction du matériau. L'absorption étant la partie imaginaire de la susceptibilité électrique et l'indice de réfraction sa partie réelle, ces deux quantités sont liées par le principe de causalité, car l'effet de l'excitation optique ne peut se faire sentir avant l'arrivée de l'onde sur l'atome. Les relations de Kramers-Kronig permettent de déduire la partie réelle de la réponse d'un système linéaire si le spectre de la partie imaginaire de ce système est connu. Il est important de bien connaître les indices de réfraction pour le développement de dispositifs optiques intégrés.

II.4.1.3.1 Indice de réfraction linéaire

Les verres chalcogénures sont caractérisés par une valeur élevée de l'indice de réfraction linéaire. Un faisceau de radiation lumineuse incident sur un matériau produit à l'intérieur du milieu une variation de la polarisabilité ce qui en modifie les propriétés optiques. Dans le cas d'une forte intensité, les termes non-linéaires de la réponse du système deviennent importants.

Notamment, la dépendance de l'indice de réfraction en fonction de l'intensité de la radiation incidente devient non négligeable. La relation suivante est donc introduite:

$$n = n_0 + n_2 I \quad (7)$$

Où n_0 est le terme linéaire de l'indice de réfraction, donné par :

$$n_0 = \sqrt{1 + \text{Re } \chi} \quad (8)$$

Où χ est la susceptibilité électrostatique.

I est l'intensité du faisceau incident, exprimé par :

Où E est le champ électromagnétique, c la vitesse de la lumière et ϵ_0 la constante diélectrique.

Selon les définitions données, le coefficient n_2 est donnée par :

$$n_2 = \frac{3\chi^{(3)}}{n_0^2 \epsilon_0 c} \quad (10)$$

Où $\chi^{(3)}$ est la susceptibilité du troisième ordre.

La mesure des indices de réfraction requiert des techniques expérimentales très précises. De plus, les verres sous forme volumique peuvent avoir des indices différents du même matériau sous forme de couche mince, donc des techniques appropriées aux couches minces doivent être utilisées. Les techniques d'ellipsométrie et de réflectométrie ont été utilisées pour effectuer ces mesure, mais la technique de couplage par réseau est particulièrement appropriée à cet effet et fut utilisée pour caractériser l'indice de réfraction des verres de la famille As-S-Se. La mesure et l'étude du terme de l'indice de réfraction dépendant aussi de l'intensité, ainsi que des effets induits, font partie des sujets du grand domaine de l'optiques non-linéaire.

II.4.1.3.2 Indice de réfraction non linéaire

L'indice de réfraction, tout comme l'absorption, peut avoir une réponse non linéaire lorsque le matériau est soumis à un champ électrique de forte intensité. Comme les verres sont centrosymétriques, le premier terme non linéaire $\chi^{(2)}$ sera nul et le premier terme non nul sera $\chi^{(3)}$, relié à l'indice de réfraction non linéaire n_2 par :

$$n_2 = \frac{12\pi^2}{n_0^2 c} \text{Re}\{\chi^{(3)}\} \quad (11)$$

Le n_2 élevé des verres de chalcogénures est une des caractéristiques les plus attrayantes

de ces matériaux. L'indice non linéaire des ces verres est généralement de deux ordres de grandeurs supérieur à celui de la silice, mais un ordre de grandeur inférieur aux semi-conducteurs de type AlGaAs. Ce qui est promet pour le développement de dispositifs non linéaires.

II.4.2 Les propriétés du système « As-Se-Te »

II.4.2.1 Les propriétés mécaniques et thermiques

La température de la fusion du système $\text{As}_2\text{S}_3\text{-As}_2\text{Se}_3$ est égale à 180°C , et elle est constante dans toute la gamme des concentrations. La microdureté augmente avec le contenu de As_2Se_3 (Figure 2. 13), la cristallisation est possible pour un long recuit à une température de $250\text{-}280^\circ\text{C}$.

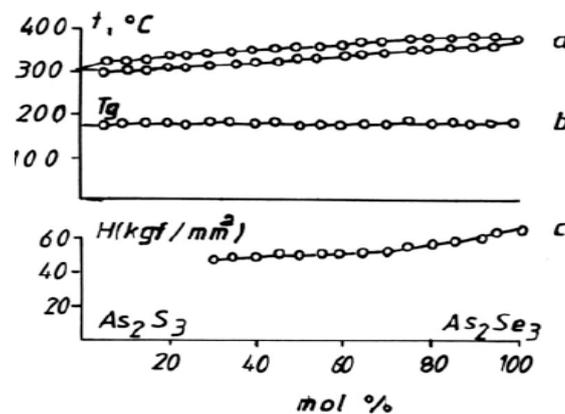


Figure 2. 13 : (a) diagramme d'état, (b) la température de transition, (c) la microdureté.

Les densités dans le système $(\text{AsSe})_{1-x}\text{Te}_x$ ont été mesuré par la méthode pycnométrique à la température ambiante. Les résultats (Tableau 2. 4) montrent que les échantillons de verre sont moins dense que les échantillons de cristal.

Tableau 2. 4 : Les densité du système $(\text{AsSe})_{1-x}\text{Te}_x$.

x	0.0	0.4	0.5	0.58	0.62	2.66
$d_{\text{cyst}} (\text{g/cm}^3)$	-	-	5.376	5.682	5.821	5.902
$d_{\text{galss}} (\text{g/cm}^3)$	4.375	4.80	5.016	5.171	5.483	5.608

II.4.2.2 Propriétés électriques

Les paramètres électro-physiques sont donnés dans le Tableau 2. 5 pour la plupart des compositions As-S-Se-Te :

Tableau 2. 5 : Les propriétés mécaniques et électro-physique du système vitreux As-(S, Se, Te). d : la densité; h : la dureté; T_g : température de transition ; E_a : énergie d'activation.

Composition	$d(\text{g/cm}^3)$	$H(\text{Kgf/mm}^2)$	$T_g(^\circ\text{C})$	$E_a(\text{ev})$
AsS ₄ Se ₉	3.69	40	-	3.4
AsS ₁₀ Se ₇	3.06	35	-	3.7
AsSe _{0.8} Te _{0.2}	4.715	135	160	1.58
AsSe _{0.1} Te _{0.9}	5.397	166	140	0.93
AsSe _{8.1} Te _{0.9}	2.72	-	-	2.4
AsS _{5.4} Te _{3.6}	3.93	-	-	1.33

II.4.2.3 Propriétés optiques

Dans les films amorphes de $(\text{As}_2\text{Te}_3)_x - (\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-x}$ pour $x=0.66$, l'indice de réfraction est 2.8. Le gap optique à 0K est 1.1 eV. La position de la bande d'absorption pour les verres massifs du système $(\text{As}_2\text{Te}_3)_x - (\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-x}$ variée entre 2.3 eV pour $x=0$ et 0.75eV pour $x=1$.

II.4.3 Les propriétés des chalcogénures de germanium

II.4.3.1 Le système soufre-germanium (Ge-S)

II.4.3.1.1 Propriétés mécanique et thermiques

Les verres dans le système Ge-S sont stables dans l'air. La température de transition augmente avec le contenu de germanium à partir de -40°C (soufre pur), à 300°C pour 30% de Ge. Le GeS vitreux est préparé généralement avec une haute vitesse de refroidissement ($\sim 100\text{K/s}$). La courbe de DTA montre une valeur de $T_g \sim 310\text{K}$ (Figure 2. 14).

Heo et Mackenzie [36] a signalé que la température de transition du verre GeS_2 est $428.3 \pm 1.7^\circ\text{C}$ et le volume molaire est $16.66\text{ cm}^3/\text{mol}$. Pour les verres Ge_2S_3 les chercheurs ont reporté les données suivantes: $T_g=345^\circ\text{C}$ et pour $\text{Ge}_{30}\text{S}_{70}$ $T_g=368^\circ\text{C}$ et le coefficient d'expansion à la température ambiante est $14.7 \cdot 10^{-6} (\text{K}^{-1})$ [37].

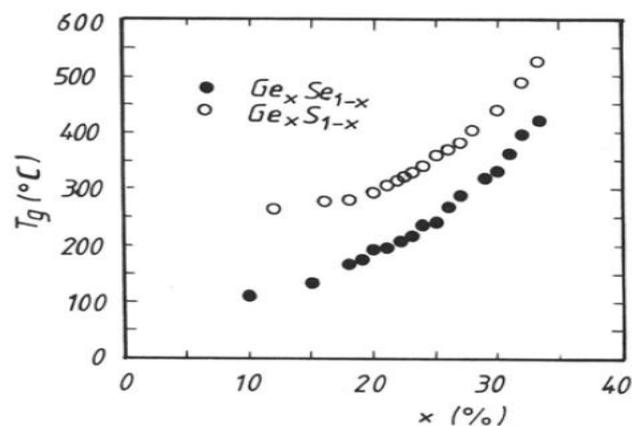


Figure 2. 14 : La température de transition T_g des verres chalcogénure Ge-S et Ge-Se.

II.4.3.1.2 Propriétés électriques :

La résistivité du verre a-GeS₂ est $10\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. le Ge₂S₃ est un semiconducteur intrinsèque avec une énergie d'activation $E_a=1.76\text{eV}$ et $\sigma = 2 \times 10^{13} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. La bande interdite du GeS₂ vitreux est $\sim 3.2\text{eV}$ à 4.2K.

La photoconductivité pour des films amorphes de GeS est 2 V pour des radiation d'intensité incidente de 6.10^{-5}W/cm^2 (radiation avec $\lambda = 0.5 - 1\mu\text{m}$). la bande interdite du films épais de GeS est 1.1 eV. pour le verre massif Ge₂S₃ à la température ambiante la conductivité $\sigma=2 \times 10^{-13} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

II.4.3.1.3 Propriétés optiques :

Le gap optique dans le verre GeS₂ est 3.10 eV et dans Ge₂Se₃ est 2.14 eV. Et pour le cristal GeS₂ $E_g=3.71 \text{eV}$. Le gap optique des films amorphes GeS est 15 eV tandis que celle du cristal GeS est égale 1.55 eV.

II.4.3.2 Le système germanium-sélénium (Ge-Se)

II.4.3.2.1 Propriétés mécaniques et thermiques :

Les verres sont stables dans les conditions ambiantes. T_g augmente à partir de 42C° pour le sélénium pur jusqu'à 363C° pour GeSe₂ et diminue par l'ajout de GeSe au GeSe₂ en bas de 299°C pour le verre : 57,6 mole de GeSe et 42.4 mole GeSe₂. Le recuit dans une haute température 450-500 conduit à la cristallisation du GeSe₂.

La densité, dureté, la température de transition T_g est le coefficient d'expansion sont donnée dans le tableau 2.6 [38]. De Neufville [39] reporte que pour GeSe₂ $T_g=430\text{C}^\circ$ pour des échantillons massifs et $T_g=400\text{C}^\circ$ pour des films pulvérisé. L'énergie d'activation de transition pour le verre GeSe₂ est $271.4 \pm 3.8 \text{KJ/mol}$ et l'énergie de cristallisation est $245.2 \mp 18.9 \text{KJ/mole}$ [40]. Pour le verre GeSe₃ $T_{\text{cristal}}=615\text{C}^\circ$ et pour le verre GeSe₂ $T_{\text{cristal}}=490\text{C}^\circ$.

Tableau 2.6 : Les propriétés physico-mécaniques des systèmes vitreux GeSe.

Composition	d(g/cm ³)	H (kgf/mm ²)	Tg(°C)	10 ⁵ K ⁻¹
GeSe1.5	4.325	223	322.5	-
GeSe2	-	-	394	-
GeSe2.5	-	-	300	-
GeSe6	4.367	97	125	-
GeSe9	4.359	83	100	3.6
GeSe16	4.338	66	74	4.3
GeSe24	4.325	68	60	4.0

II.4.3.2.2 Propriétés électriques et diélectriques :

La permittivité diélectrique dans les systèmes vitreux Ge-Se est donnée dans le tableau suivant

Tableau 2. 7 : la constante diélectrique dans les systèmes vitreux GeSe en fonction de la concentration du germanium.

Germanium (%)	5	10	15	20	25
ϵ	6.53	6.70	6.84	6.98	7.10

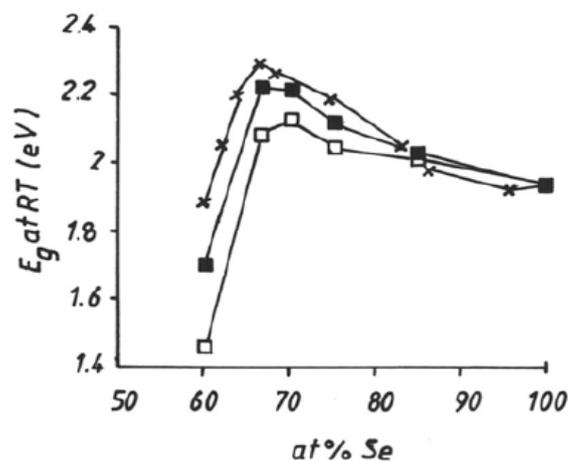
II.4.3.2.3 Propriétés optiques :

Les bandes d'absorption optiques de $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ (pour $x=0$, $x=0.20$; $x=0.33$; $x=0.55$) ont été déterminé par Kotkata et al. Dans l'intervalle des hautes énergies du spectre ($\alpha > 10^4 \text{cm}^{-1}$) et pour déterminer le gap on utilise la relation de Tauc (4). Le **Tableau 2. 8** montre les résultats.

Tableau 2. 8 : La bande interdite optique (région Tauc) des systèmes $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$

x	0	0.20	0.30	0.33	0.50
E_g	1.92	1.99	2.045	1.4	1.77

Les gaps optiques E_g (eV) pour les films $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ préparés par la technique PECVD et par évaporation sont donnés dans la **Figure 2. 15** [41].



× PECVD films, virgin ■ annealed films □ evaporated films, virgin

Figure 2. 15 : La bande interdite optique dans les films amorphes de $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$

La mobilité du gap (bande interdite) dans le GeSe_2 vitreux est 2.3eV [42]. L'indice de réfraction des films de GeSe pulvérisé (avec un épaisseur de $0.2\mu\text{m} - 0.3\mu\text{m}$) est souvent

constant dans l'intervalle de longueur d'onde 1.6 μm - 10 μm et il est égal à 3.05 dans cette intervalle. Les valeurs de l'indice de réfraction, n , dans le système Ge-Se en fonction de la concentration du Ge et Se est donné dans la Figure 2. 16 [43].

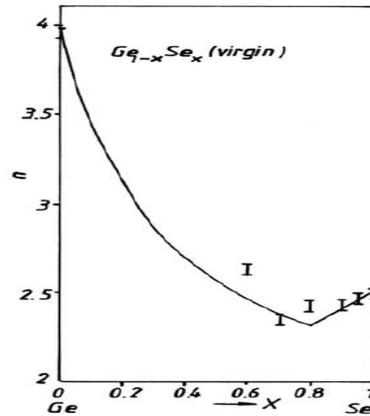


Figure 2. 16 : L'indice de réfraction en fonction de la concentration atomique x du Ge et Se pour les systèmes $\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_x$.

II.4.3.3.4 Les propriétés magnétiques

La susceptibilité magnétique en fonction du contenu de germanium est donnée dans la figure suivante :

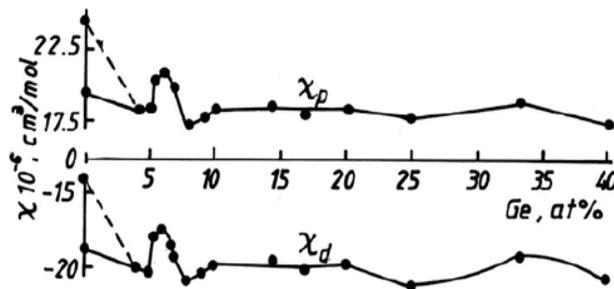


Figure 2. 17 : la susceptibilité magnétique en fonction de la concentration du Ge.

Pour GeSe_2 amorphe la susceptibilité magnétique expérimentale, χ_e , est $-0.25 \cdot 10^{-6}$, tandis que pour GeSe_2 cristalline est égale à $-0,246 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$.

Ce bref aperçu sur les différentes propriétés des verres chalcogénures justifie le grand intérêt qui entoure ces matériaux. Parallèlement aux applications éventuelles, ces matériaux sont intéressants du point de vue plus strictement scientifique, car ils offrent la possibilité de réaliser des nouvelles expériences et d'étudier la physique sous-jacente.

II.5 Les modifications induites dans les verres chalcogénures

Les chalcogénures non-cristallins sont des solides sans un ordre à longue distance et comme conséquence, ils sont intrinsèquement métastables. Ils montrent des propriétés

différentes de leurs similaires cristallins. La structure et la configuration des liaisons de ces matériaux désordonnés peuvent être changées, et des fois d'une manière réversible, soit par le traitement thermique, soit par les facteurs extérieurs : la lumière et les autres radiations électromagnétique, les faisceaux de particule (électrons, neutrons), champs magnétique et électrique, pression, etc. la structure et les propriétés des verres et les amorphes chalcogénures peuvent ainsi être modifiées.

II.5.1 Les modifications induites par la lumière

Les verres chalcogénures sont susceptibles aux modifications induites par la lumière parce qu'ils sont caractérisés par une structure intrinsèque. Des changements significatifs ont été prouvés dans différents verres chalcogénures.

Les modifications photoinduites dans les verres chalcogénures incluent le changement de la densité, la dureté, les propriétés électriques et les propriétés optiques, en plus la cristallisation. En fonction des conditions expérimentales et la composition du matériau, les modifications induites par la lumière peuvent être réversibles, partiellement réversibles ou irréversibles. Les transformations photoinduites sont observées dans les chalcogènes de sulfure et sélénium, dans les systèmes binaires (As-Ch, Ge-CH), et dans les systèmes ternaires (As-Ch-Ge) et autres compositions plus compliquées.

Les modifications optiques irréversibles induites par la lumière au voisinage du gap sont prouvées dans les systèmes As-S et As-Se, elles s'appellent *photonoirçissement*. Le photonoirçissement est accompagné par un changement remarquable de la structure, avec un déplacement de la bande d'absorption vers l'infrarouge. La structure de base du processus de photonoirçissement jusqu'à présent est non comprise.

La transformation photo-structurale réversible causées par la lumière dans les films amorphes recuit au dessus de T_g est dans les verres massifs peuvent être éliminé par le traitement thermique.

Le phénomène réversible contient une augmentation significative de la bande interdite, et le photonoirçissement. Le photonoirçissement réversible est accompagné par une modification réversible de la dureté, la température de fusion, la densité.

II.5.2 Modification induite par d'autres radiations électromagnétiques

Les processus photo simulés dans les éléments chalcogène et les alliages chalcogénures non cristallins sont de grandes variétés et ils sont spécifiques pour l'état amorphe du matériau. Plusieurs recherches ont été effectuées dans le but de voir si d'autres radiations

électromagnétiques comme par exemple les radiations UV, les rayons X et gamma influencent sur les propriétés des verres chalcogénures.

II.5.2.1 Les radiations U.V

Huldermanet et Sanghera [44] [45] ont étudié la modification de la résistance mécanique de fibres exposées à la lumière UV. Ils ont observé une forte dégradation de la matière. L'effet de la dégradation des propriétés mécaniques des fibres irradiées par UV est plus fort dans la présence de l'humidité. Le rayonnement UV détermine également la modification des propriétés rhéologiques comme par exemple la viscosité et l'écoulement du matériau. Popescu et al [46] ont étudié les films chalcogénures amorphes dans le système $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{Se}_{60}$ ($0 < x < 40$). Les modifications induites par les radiations dans l'absorption optique et la mesure de dureté pour ces films ont été étudiées par la diffraction des rayons X. Pendant l'irradiation, la fusion des films est survenue pour $x < 19$.

II.5.2.2 Les rayons X

L'irradiation des chalcogénures amorphes par les rayons X produit un haut état de photoconduction. Seules quelques études ont été réalisées et jusqu'au jour aucun changement dans les autres propriétés des chalcogénures n'a été observé (à l'exception photoconduction), comme conséquence d'irradiation aux rayons X. Seul le rayonnement très intense produit le changement des propriétés optiques.

II.5.2.3 Les rayons gamma

Dans les verres de sélénium, l'irradiation par rayon Gamma de haute énergie conduit à des modifications des propriétés mécaniques. Le module de cisaillement, la microdureté et la friction interne augmentent. La Figure 2. 18 montre que la variation du module de cisaillement est significativement réduite avec l'augmentation de la dose d'irradiation.

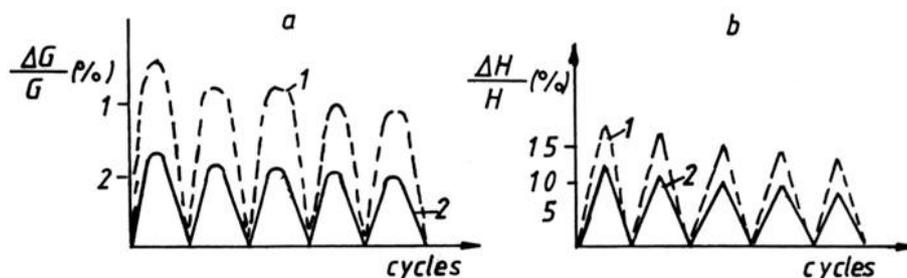


Figure 2. 18 : les modifications du module de cisaillement et la microdureté dans les chalcogénures amorphes durant les cycles d'irradiation par des rayons -chauffage.

Les modifications structurales induites par les rayons Gamma sont souvent réversible et le retour à l'état initial peut être obtenu par un traitement thermique.

II.5.3 Modifications induites par le champ électrique et magnétique

Le problème de l'influence du champ électrique sur la structure et les propriétés des verres chalcogénures a été étudié la première fois par Borisova [47]. L'influence du champ électrique sur le processus de cristallisation des films amorphes de composition $\text{Ge}_{15}\text{Se}_4\text{Te}_{81}$ est étudiée dans l'intervalle de température 60 à 240°C. Les films recuits sous T_g ne se cristallisent pas à l'absence du champ électrique. Si un champ électrique d'intensité 200V/cm est appliqué les films se cristallisent autour de 80°C ($T_g=130^\circ\text{C}$). Sous l'application du même champ, à une température au dessus de T_g , la cristallisation des films augmente par un facteur de 4 par rapport à la cristallisation à l'absence du champ. A 100°C et 80V/cm, la cristallisation complète des films aura lieu en 45secondes tandis à l'absence du champ électrique les films se cristallisent à 240°C dans 45 secondes. Quelques chercheurs ont étudié l'influence du champ électrique sur la sensibilité et la qualité de l'holographie et l'enregistrement optique.

L'influence du champ magnétique est étudiée par Chechetkina et al [48] et Dembovskii. Ils ont étudié les propriétés mécaniques, et optiques (bande d'absorption) des verres Se, As_2Se_3 et As_2S_3 et ses alliages dans l'intervalle de formation des verres sous un champ magnétique. Le champ magnétique appliqué au-dessus de T_g , influe sur la propagation des ondes ultrasonores et la microdureté.

II.5.4 Modifications induites par pression

Le premier effet de la pression sur un solide est la diminution des distances interatomiques avec des effets sur les propriétés physico-chimiques du matériau. Dans les verres chalcogénures les changements produits par la pression sont dramatiques parce que les verres sont principalement des combinaisons moléculaires formées par unité covalente liées par des forces faibles qui sont d'origine de Van Der Waals. Par application de pression, les faibles liaisons sont préférentiellement comprimées tandis que les liaisons covalentes restent inchangées. Ainsi, la pression peut séparer des différentes catégories des liaisons dans les solides. Dans les verres chalcogénures une phase de transition semiconducteur-métal est observée pour une pression de 100Kbar. Plusieurs chercheurs ont étudié l'effet de pression sur la bande d'absorption des chalcogénures. Ils ont observé un déplacement vers le rouge (red shift) significatif de la bande d'absorption (effet photonoircissement). Pour le verre massif As_2S_3 à 293K, un déplacement est produit vers les basses énergie du photon avec 0.11 eV (à $\alpha = 10^3\text{cm}^{-1}$) avec une pression égale 5GPa. Après 5 heures d'exposition à la lumière (à 293K) la densification optique induite par la pression est observé dans le spectre d'absorption, il est partiellement recouvert avec 0.05eV. Après la recuissons à 185°C pour

une heure, l'échantillon est complètement recouvert. La Figure 2. 19 suivante montre le déplacement de limite d'absorption par illumination ($-\Delta E_i$) pour les verres As_2S_3 soumis sous pression. Le déplacement de la bande d'absorption augmente significativement à basse pression. Les effet induits par la pression dans les verres Se, As_2S_3 et GeS_2 ont été récemment étudiés par Tanaka [49]. Tanaka a observé que le paramètre (dE_g/dP) diminue dans les matériaux dans l'ordre suivant : $\text{Se} > \text{As}_2\text{S}_3 > \text{GeS}_2$.

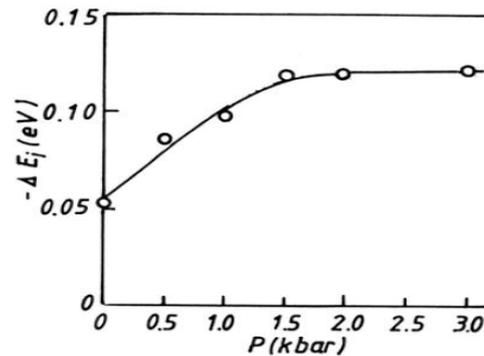


Figure 2. 19 : Le déplacement de la bande d'absorption optique par illumination des verres As_2S_3 sous pression.

II.5.5 Modifications induites par les ultrasons :

L'injection des ondes ultrasons avec une fréquence de $\sim 10^8$ hz dans les échantillons massifs d' As_2S_3 conduit aux modifications dans les propriétés optiques du matériau. Une diminution de la pente de la courbe d'absorption est souvent observée au delà de la région exponentielle de la bande d'absorption laquelle est accompagné par une diminution de la propagation de la vitesse des ultrasons. L'échauffement des échantillons au voisinage de la température de fusion peut éliminer les deux effets. Il est par conséquent probable que ces effets sont conditionnés par les transformations structurales des réseaux vitreux.

II.5.6 Les modification induites thermiquement

Lorsque la chaleur agit sur les alliages chalcogénures amorphes plusieurs types de modifications peuvent se produire: la thermo-cristallisation, les effets thermo-structuraux les effets thermo-dissolution et la décomposition.

II.6 Applications des verres chalcogénures

Les applications des verres de chalcogénures ne s'arrêtent pas au domaine des télécommunications et l'ovonquie. La large plage de transparence de ces verres dans l'infrarouge permet le transport des signaux dans l'infrarouge lointain (entre 2 et 10 μm). Ils sont d'excellents candidats pour le transport de signaux infrarouges de haute puissance utilisés dans le domaine médical. Leur photosensibilité fait que ces matériaux peuvent servir

de photorésine. Il est en effet possible d'enregistrer des patrons holographiques et ensuite de graver des motifs dans ces matériaux.

Les verres Ge-As-Se sont préparés sous la marque IKS-29. Hilton [50] a développé des verres technique de la composition $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{35}$ (trademark Ti20) et $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ (trademark Ti 1173). Ces verres ont des applications dans : la gestion de l'énergie, la thermographie, la surveillance et le control de température, les circuits de détection électrique, technique de laser et spectroscopie infrarouge (une bonne résolution optique) et technique d'imagerie nocturne.

II.6.1 Matériaux ovoniques

Ovonique c'est une branche de l'électronique fondée sur l'utilisation de films constitués par des combinaisons de sels dérivés de l'oxygène, du soufre, du sélénium ou du tellure (chalcogénures) avec le silicium, le germanium, l'arsenic ou l'antimoine

II.6.1.1 Commutateurs changement de phase (phase-change switches)

Parmi les applications importantes de la conduction électrique dans les verres chalcogénure sont les commutateurs avec et sans mémoires. La commutation est établi dans les matériaux polycristallins comme le oxyde de Nickel , le crital GaAs, et dans l'oxyde de soufre et soufre magnétique. Début de 1962, Pearson [51] a remarqué la possibilité d'obtenir l'effets de commutation dans les verres du système As-Te. L'intérêt des phénomènes de commutation dans les matériaux chalcogénures a augmenté considérablement à partir de 1968. La commutation amorphe ovonique est découvert et appliquée par Ovshinsky en 1959, elle est mise en évidence dans les films des alliages non cristallin basés sur As,Te,Ge et Si, préparé par évaporation dans le vide.

L'effet de commutation se consiste en une transition brutale et rapide d'une résistivité élevée à une faible résistivité du matériau lorsqu'un champ électrique assez suffisant est appliqué. La nature de la commutation dans les verres chalcogénures est le sujet de plusieurs recherches.

II.6.1.2 Les transistors hybrides amorphe- cristal :

Petersen et Adler [52] ont développé des dispositifs électronique basés sur les verre chalcogénures avec le propriétés de commutation. Le dispositif typique (transistor) est un film amorphe de composition $\text{Te}_{39}\text{As}_{36}\text{Ge}_7\text{P}_1$ (émetteur) déposé sur une diode de Si ou Ge cristallin.

II.6.1.3 Les thermo-Commutateurs:

Les commutateurs thermiques sont des dispositifs, qui s'opèrent comme les thermistors basant sur la dépendance exponentielle de la conductivité électrique à la température. Des verres ternaires ovoniques avec tellure ont été utilisés pour la préparation des commutateurs en films minces : $\text{Si}_{55}\text{As}_{50}\text{Te}_{35}$, $\text{Ge}_{18}\text{As}_{42}\text{Te}_{40}$, $\text{Si}_{37}\text{As}_{30}\text{Te}_{33}$ et $\text{Si}_{12}\text{As}_{24}\text{Te}_{64}$. une haute thermo-stabilité est obtenue pour le thermo-commutateur basé sur la composition : $\text{Si}_{37}\text{As}_{30}\text{Te}_{33}$.

II.6.2 Xérogaphie et radiographie par rayons X

La xérogaphie est essentiellement basée sur l'utilisation de la photoconduction des matériaux chalcogénures, particulièrement le sélénium amorphe ($\alpha\text{-Se}$). Les matériaux chalcogénures sont convenables à remplacer les cristaux semiconducteurs conventionnels dans la détection des rayons X

II.6.3 Holographie

L'holographie du visible est un procédé de photographie en trois dimensions utilisant les propriétés de la lumière cohérente issue des lasers. La majorité des recherches dans l'holographie basée sur les chalcogénures réalisés en films amorphes comme l'Arsenic sulfure et Arsenic sélénure. Le stockage de l'information holographique en temps réel est parmi les applications les plus importantes des films amorphes As_2S_3 .

L'enregistrement holographique dans les films As_2S_3 est sur les changements structuraux photoinduits, qui est un phénomène unique trouvé seulement dans les chalcogénures non cristallin.

II.6.4 Photo-enregistrement :

Les semiconducteurs amorphes est en particulier les chalcogénures vitreux sont utilisé à avec les films métalliques et les composant organique, comme matériaux photosensible pour l'enregistrement photo-thermique. Pour les expériences de l'enregistrement thermo-plastique les verres chalcogénures comme As_2S_3 , As_2Se_3 et les hétérojonctions et les alliages dans leur base ont été utilisés.

II.6.5 Imagerie thermique :

Une grande partie de l'usage a été constaté pour les verres chalcogénures comme composants optiques IR dans les applications d'imagerie. Dans le passé, le germanium cristallin unique a été principalement utilisé pour produire des composants optiques IR. Toutefois, le germanium est coûteux et nécessite des matériaux pour produire des composants sophistiqués. En revanche, les verres chalcogénures sont moins coûteux et beaucoup plus

facile à se former dans des formes désirées. L'imagerie thermique est utilisée dans les applications de vision de nocturne, prend avantage émission infrarouge pour détecter les êtres humains et autres objets chauds qui autrement ne serait pas détectable en l'absence de la lumière visible, mais elle nécessite et exige une optique transparente dans l'IR pour le faire. La **Figure 2. 20** montre une lentille créée à partir d'un verre chalcogénures, et une photo prise avec une caméra de vision nocturne équipé d'une lentille en verre chalcogénure.



Figure 2. 20 : Image d'une lentille asphérique en verre chalcogénures sur la gauche et une photo prise avec un appareil de vision nocturne équipé d'une lentille en verre chalcogénures sur la droite [53].

Les domaines d'applications des systèmes d'imagerie IR sont notamment les caméras à vision nocturne pour des applications militaires ou l'auto-assistance à la conduite, les dispositifs de surveillance pour les systèmes électriques et l'imagerie médicale utilisées pour détecter les problèmes médicaux vasculaires et autres.

II.6.6 Détection d'infrarouge

Les verres chalcogénures ont également trouvé une utilisation dans les applications de détection d'infrarouge. Des techniques comme la spectroscopie en utilisant des fibres à onde évanescente (FEWS) permettent la détection dans le suivi in situ (temps réel) et à distance des molécules biologiques grâce à l'utilisation d'une fibre optique. La majorité des modes de vibration des molécules biologiques sont situés entre 5 et 16 microns dans une région marquée par la région d'empreintes digitales. Par conséquent, afin de détecter ces vibrations une fibre optique transparente dans l'infrarouge est nécessaire. Exemples des applications de détection en situ et à distance est le monitoring des réactions chimiques ou des processus biologiques, et la détection biomédicale, comme le monitoring non –invasive des glucose et la détection des cancer [54].

Des agents biologiques ont identifiés leurs signatures dans la bande infrarouge et ces signatures sont requises pour être bien connu avant qu'un biocapteur est correctement conçu.

De même, les molécules telles que le CO_2 et H_2O , ainsi que les protéines et les virus montrent une forte absorption dans l'infrarouge. Par conséquent, les techniques de détection infrarouge peuvent être utilisées pour détecter la présence de ces molécules dans différents environnements. L'excellente transparence dans l'infrarouge et la résistance à la dévitrification montrée par les verres chalcogénures a également conduit à s'intéresser à leur utilisation pour le développement de bio-capteurs chimiques infrarouge.

Par exemple la détection des molécules spécifiques dans l'atmosphère d'autres planètes ou de l'approvisionnement de l'eau dans la terre. Récemment, les fibres chalcogénures ont été aussi développées pour la détection à distance du CO_2 et d'autres signatures IR qui représentent des signes possibles de vie en planète extrasolaire (Figure 2. 21) [55],[56].

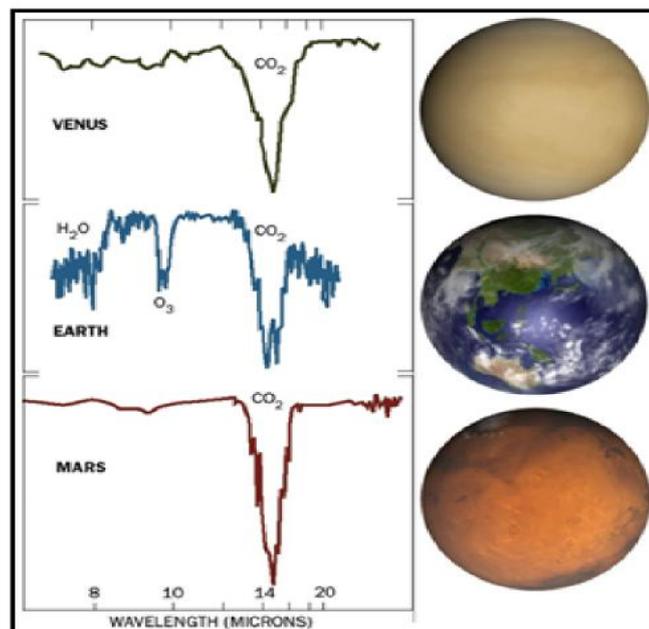


Figure 2. 21: les principal (majeur) signe utilisé dans la recherche de vie dans les planètes extrasolaire [55].

II.6.7 Les verres chalcogénures basé en guide d'onde pour les biocapteurs[57]

L'une des propriétés les plus importantes des verres chalcogénures est leurs hautes transmissions dans la région infrarouge du spectre, ce qui les rend idéal pour divers dispositifs de guide d'onde infrarouge. Les chalcogénure amorphes, en particulier les chalcogénures contenant Ge comme GeSeSb , sont moins toxiques et plus facile à manipuler que la plupart des matériaux semiconducteurs III-V. Ils peuvent être fabriqués à grande surface avec un faible cout de techniques d'évaporation. Afanasyeva et al [58] ont utilisé les capteur de fibre optique a onde évanescente pour la diagnostique du cancer du sein. Bruch et al ont enquêté sur divers moyens d'utiliser les fibre optique moyen-IR [59] en dermatologie.

II.7 Conclusion

Les verres à base de chalcogénures (sélénium, arsenic, tellure...) sont des matériaux originaux tant par leur aspect que par leurs applications potentielles. Ils se présentent en effet sous forme de blocs opaques à la lumière visible, ils absorbent complètement les rayonnements visibles, donc ils sont en revanche transparents dans l'infrarouge dans une gamme qui s'étend de 2 jusqu'à 22 μm en fonction de leur composition. Les domaines d'application sont alors variés: lentille de caméra à vision nocturne, radiomètre, transmission de puissance, senseur en spectroscopie infrarouge.

Références

- [1]: K.Shimakawa, *On the compositional dependence of the optical gap in amorphous semiconducting alloys*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1981. **43**(2): p. 229-244
- [2]: B.Meyer, *Elemental sulfur*. Chemical Reviews, 1976. **76**(3): p. 367–388.
- [3]: G.Zegbe, et al., *X Ray Te moessbauer and optical studies on $S(1-x)Te(x)$* . European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry 1993. **30**: p. 165.
- [4]: W.H.Strehlow and E.L.Cook, *Compilation of energy band gaps in elemental and binary compound semiconductors and insulators*. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1973. **2**: p. 163–199.
- [5]: A.R.Hilton, *Optical properties of chalcogenide glass*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1970. **2**: p. 28-39
- [6]: H.Fritzsche and S.J.Hudgens, *Electronic properties in non-crystalline semiconductors*. International Conference Proceedings on Amorphous and Liquid Semiconductors, 1976. **2**: p. 6.
- [7]: S.O.Kasap, S.Yannacopoulos, and P.Gundappa, *Mechanical properties of the semiconducting glass a-*Se* in the T_g region via thermomicrohardness measurements*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1989. **11**(1): p. 82-90.
- [8]: H.Tsutsu, K.Tamura, and H.Endo, *Photodarkening in glassy As_2S_3 under pressure* Solid State Communications, 1984. **52**(10): p. 877-879
- [9]: M.A.Popescu, *Non-Crystalline Chalcogenides*. Solid-state science and technology library. Vol. 8. 2002: Kluwer Academic Publishers.
- [10]: Calvo, C., R.J.Gillespie, and J. E.Vekris, *Structure of monoclinic sulphur-selenium Se_3S_5* . Acta Crystallographica, 1978. **B34**: p. 911-912.
- [11]. al, D.J.e., *Preparation, structure and optical properties of glasses in the systems selenium-sulphur and tellurium-sulphur*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1987. **90**(1-3): p. 319-322.
- [12]: J.Zarzycki, *Glasses and Amorphous Materials Materials Science and Technology* Vol. 9. 1991 New York.
- [13]: A.D.Pearson, *Lecture at NATO Summer Course on Amorphous Semiconductors*. University of Gen, Belgium, 1969.
- [14]: M.S.Gutenev, *International Conference Proceedings on Amorphous Semiconductors*. 1989. p. 181.

- [15]: L.Price, et al., *The structure of phosphorus-selenium glasses I. Concentration dependence of the short- and intermediate-range order*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1984. **66**(3): p. 443-465.
- [16]: V..Zigheli and G.Orlova, in *International Conference Proceedings on Amorphous and Liquid Semiconductors*. 1974. p. 272.
- [17]: H.Krebs, *Der Einfluss homöopolarer Bindungsanteile auf die Struktur anorganischer Salze. II. Halbleiter und legierungsartige Phasen*. Acta Crystallographica, 1956. **9**(2): p. 95-108.
- [18]: A.R.Hilton, C.E.Jones, and M.Brau, *New high temperature infrared transmitting glasses—III*. Infrared Physics, 1964. **6**(4): p. 183-194.
- [19]: J.A. Savage, S.N., Proc. 7-th Intern. Congress on Glass, Brussel, Belgium, 1965, p. 105.
- [20]: Y.Kawamoto and S.Tsuchihashi, *Glass-Forming Regions and Structure of Glasses in the System Ge-S*. Journal of the American Ceramic Society, 1969. **52**(11): p. 626-627.
- [21]: D. Henderson, J.B.O., *Structural, electronic and optical properties of some polymorphs of germanium and amorphous germanium*. Journal of Physics C: Solid State Physics 1973. **6**: p. 631.
- [22]: U.Senapati and A.K.Varshneya, *Configurational arrangements in chalcogenide glasses: A new perspective on Phillips' constraint theory* Journal of Non-Crystalline Solids, 1995. **185**(3): p. 289-296.
- [23]: J.A.Savage and *Glass formation and D.S.C. data in the Ge---Te and As---Te memory glass systems*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1972. **11**(2): p. 121-130.
- [24]: S.Manéglie-Lacordaire and P.Besançon, *Crystallization of glasses in the germanium-tellurium-sulphur system* Journal of Non-Crystalline Solids, 1975. **18**(3): p. 439-454.
- [25]: D.J.Sarach, J.P.D. Neufville, and W.L.Haworth, *Studies of amorphous Ge---Se---Te alloys (I): Preparation and calorimetric observations* Journal of Non-Crystalline Solids, 1976. **22**(2): p. 245-267.
- [26]: C.S.Seuack, *Diathennansie einer Reihe von Stoffen fur Wame Sehr Geringer Brechbarkeit*. The American Journal of Physics, 1870. **139**: p. 182-87.
- [27]: R.Frerichs, *New optical glasses transparent in the infrared up to 12micromm*. Physical Review, **1950**. **78**(5): p. **643**.
- [28]: C.Kittel, *Introduction to solid state physics*. 1986: John Wiley & Sons
- [29]: D.W.Pohl and F.M.Peter, *Multiphonon Absorption in NaF* Physical Review Letters, 1974. **32**: p. 58-61.

- [30]: J.S. Sanghera, I.D.A., *Development of chalcogenide glass fiber optics at NRL*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1997. **213-214**: p. 63-67.
- [31]: P.N.Kumta, S.H. Rsbud, and . *Review, Rare-earth chalcogenides - an emerging class of optical material*. J. Mater. Sci., 1994. **29**: p. 1135-1158.
- [32]: J.S.Sanghera, V.Q.Nguyen, and D.Aggarwal, *Properties of As(40)S(60-x)Se(x), glasses for IR fiber optics*. Journal of the American Ceramic Society, 1996. **79**: p. 1324-1328.
- [33]: Y.Ohishi, et al., *Fabrication of Pr- doped arsenic sulfide chalcogenide fiber for 1.3 micron m fiber amplifie*. Journal of Applied Physics, 1994. **65**: p. 13-15.
- [34]: Wood, D.L. and J.Tauc, *Weak absorption tails in amorphous semiconductors*. Physical Review B, 1972. **5**: p. 3144 –3151
- [35]: K.Zallen, *The physics of amorphous solids*, ed. J.W.a. Sons. 1983: John Wiley et Sons.
- [36]: Heo, J. and J.D. Mackenzie, *Chalcohalide glasses: I. Synthesis and properties of Ge---S---Br and Ge---S---I glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1989. **111**(1): p. 29-35.
- [37]: A.B.Seddon, *Chalcogenide glasses: a review of their preparation, properties and applications*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1995. **184**: p. 44 -50.
- [38]: S.Surinach, M.D.Baró, and M.T.Clavaguera-Mora, *Glass forming ability and crystallization kinetics of alloys in the GeSe2---GeTe---Sb2Te3 system*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1989. **111**(1): p. 113-119.
- [39]: J.P.deNeufville, *Chemical aspects of glass formation in telluride systems*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1972. **8-10**: p. 85-105.
- [40]: N.Afify, *Crystallization kinetics of overlapping phases in Se0.6Ge0.2Sb0.2 chalcogenide glass*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1990. **126**(1-2): p. 130-140.
- [41]: E.Sleecx, et al., *Thermally and photo-induced irreversible changes in the optical properties of amorphous GexSe100-x films*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1996. **198-200**: p. 723-727.
- [42]: K.Murayama, *Time-resolved photoluminescence in chalcogenide glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1983. **59 -60**: p. 983 - 990.
- [43]: T.Nang and M.Okuda, *Composition dependence of the refractive index and its photo-induced variation in the binary glass systems: Ge1-xSex and As1-xSex*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1979. **33**(3): p. 311-323.
- [44]: F. Hulderman, J.S.S., J.D. Mackenzie, *The effect of UV radiation on the mechanical strength of As2Se3 glass fibers*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1991. **127**(3): p. 312-322.

- [45]: J.S.Sanghera, J.D.Mackenzie, and F.Hulderman, *Uv radiation damage of As₂Se₃ glass fibers*. Materials Letters, 1989. **8**(10): p. 409 - 414.
- [46]: M.Popescu, *Proc. 10th Int School on Condensed Matter Physics, in Proc 10th Int School on Condensed Matter Physics, Thin film materials and devices - Developments in Science and Technology, Eds J M Marshall, N Kirov, A Vavrek, J M Maud (World Scientific) 1998* p. 101.
- [47]: Z.U.Borisova, M.D. Mihailov, and T.S.Rikova, International Conference Proceedings on Amorphous and Liquid Semiconductors, 1976. **76**: p. 349.
- [48]: E.A.Chechetkina, et al., International Conference Proceedings on Amorphous Semiconductors, 1984. **84**: p. 88.
- [49]: Ke.Tanaka, *Pressure-structural and optical studies of glassy chalcogenides*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1987. **90**(1 - 3): p. 363-370.
- [50]: A.R.Hilton and D.J.Hayes, *The interdependence of physical parameters for infrared transmitting glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1975. **17**(3): p. 339 - 348.
- [51]: A.D.Pearson, et al., *Advances in Glass Technology*, ed. M.e.G.E. Rindone. 1963: Plenum Press.
- [52]: K.E.Petersen and D.Adler, *Structure and Properties of Non-Crystalline Semiconductors*. 1976.
- [53]: B.Bureau, et al., *Recent advances in chalcogenide glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004. **345 - 346**: p. 276–283.
- [54]: P.Lucas, et al., *Advances in chalcogenide fiber evanescent wave biochemical sensing*. Analytical Biochemistry, 2006. **351**: p. 1-10.
- [55]: Darwin Overview. (2006, N.R.M., 2009, from and http://www.esa.int/esaSC/120382_index_0_m.html).
- [56]: D.Marais, et al., *Biosignatures and Planetary Properties to be Investigated by the TPF Mission*. National Aeronautics and Space Administration. Jet Propulsion Laboratory., 2002.
- [57]: R.Song, *Thèse de doctorat::Fingerprinting Biological Materials Based on Fourier Transform Infrared Spectroscopy à Lehigh University*. 2009.
- [58]: N.I.Afanasyeva, et al., *Minimally invasive and ex-vivo diagnostics of breast cancer tissues by fiber optic evanescent-wave Fourier transform IR (FEW-FTIR) spectroscopy*. Proceedings of SPIE, 1998. **3250**: p. 140.
- [59]: F.B.Reinhard and N. I.Afanasyeva, *Various new applications of fiber optic infrared Fourier transform spectroscopy for dermatology*. Proceedings of SPIE : Medical

Applications of Lasers in Dermatology, Cardiology, Ophthalmology, and Dentistry II,
1998. **3564**: p. 42-51.

La nanoindentation

Sommaire

III.2 Propriétés mécaniques des matériaux.....	90
III.3 Historique de l'essai d'indentation.....	96
III.4 Présentation de la nanoindentation.....	97
III.5 Principe.....	98
III.6 Description d'appareillage.....	100
III.7 Détermination de la dureté et le modules de Young.....	108
III.8 Précautions.....	117
III.9 Conclusion.....	118
Références.....	119

Résumé

Ce chapitre présente un recueil bibliographique sur la nanoindentation ; nous exposons en premier lieu les différentes propriétés mécaniques des matériaux. Ensuite une présentation de la nanoindentation et son principe de fonctionnement. Nous détaillons également la description d'appareillage (le nanoindenteur), puis les différentes méthodes utilisées pour le calcul des modules de Young et la dureté. Ainsi, nous présentons quelques précautions d'utilisation qui doivent être considérées.

III.1 Introduction

Il existe un grand nombre d'applications pour lesquelles la connaissance du comportement mécanique des matériaux est nécessaire. Cela ne concerne pas seulement les applications directement liées à la résistance des matériaux, mais aussi celles pour lesquelles les propriétés mécaniques peuvent être un facteur limitant pour d'autres propriétés. Un exemple classique est celui des couches déposées sur un substrat. Des comportements mécaniques conjoints des deux matériaux, peuvent apparaître des phénomènes de biréfringence, adhérence, fissuration, etc.... Si il est facile de caractériser un échantillon d'épaisseur millimétrique (ou plus), la tâche est beaucoup plus complexe pour des couches dont l'épaisseur n'est que de quelques microns. La technique actuellement la plus performante est la nanoindentation. Au début utilisée seulement pour caractériser les propriétés mécaniques classiques (dureté et module d'Young), elle s'étend depuis peu aux propriétés de résistance à la rupture (ténacité). L'objectif de ce chapitre porte donc sur la description de cette technique en relation avec les propriétés mécaniques des matériaux élastoplastiques.

III.2 Propriétés mécaniques des matériaux

Un simple essai de traction permet de mettre en évidence le comportement d'un matériau élastoplastique en relation avec trois propriétés fondamentales : élasticité, plasticité et ténacité (Figure 3. 1).

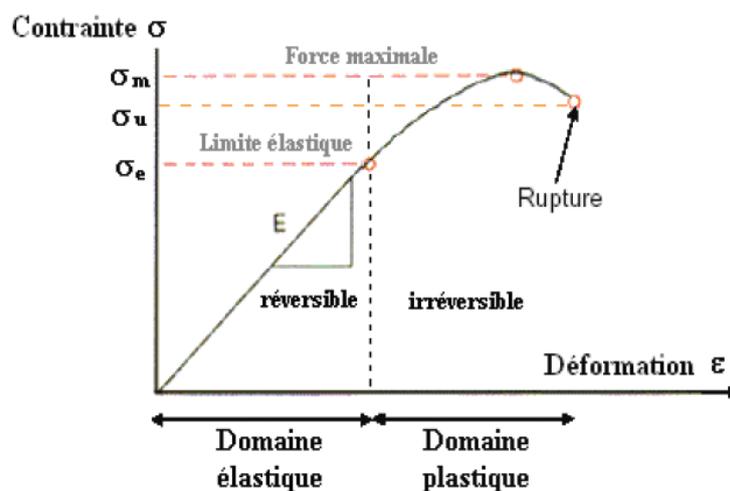


Figure 3. 1: Courbe de traction d'un matériau élastoplastique.

Lorsque le matériau est sollicité, il commence par se déformer de façon réversible : c'est le domaine dit élastique. Si l'on augmente la contrainte, la déformation subie par le

matériau devient irréversible : c'est le domaine dit plastique. Enfin, au-delà d'un certain effort, le matériau casse, il a atteint sa limite de rupture dont la propriété intrinsèque est la ténacité. Le domaine plastique peut être plus ou moins important. Dans le cas particulier extrême où il n'existe pas, on parle de matériau dit à rupture fragile.

III.2.1 Le domaine élastique

Dans un premier temps, la déformation du matériau est réversible et proportionnelle à la contrainte subie, on parle de comportement élastique linéaire. la relation entre la contrainte appliquée, σ , et la déformation ε subie par le matériau dépend alors exclusivement de deux paramètres intrinsèques du matériau, le module de Young (module d'élasticité), E , et le coefficient de Poisson, ν , compris entre -1 et 0.5, par le biais de la loi de Hooke :

$$\sigma = \varepsilon E \quad (1)$$

Celle-ci dépend à la fois de la nature et de la densité des liaisons chimiques constituant le matériau.

Pour mettre en évidence la déformation du matériau dans les trois directions de l'espace, on utilise le coefficient de Poisson ν qui décrit le rapport entre la contraction latérale et l'allongement longitudinal quand le matériau est étiré élastiquement par traction ou compression uniaxiale. Si la sollicitation est de type scission, on rend compte de la réponse mécanique plutôt par le module de cisaillement G . Dans le cas d'un effort hydrostatique entraînant une déformation volumique, on utilise le module dit de compression volumique K . Ces différents paramètres sont liés. A partir de deux, il est possible de déduire les deux autres[1]:

$$\nu = \frac{E}{2G} - 1 = \frac{3K - E}{6K} \quad (2)$$

III.2.2 Le domaine plastique

L'entrée dans le domaine plastique intervient au-delà d'une valeur de contrainte appelée limite d'élasticité σ_e et ce sont les défauts du matériau qui contrôlent ce phénomène. Il s'agit par exemple du mouvement des dislocations dans les cristaux. Si leur déplacement est aisé, la déformation plastique peut être importante (métaux). Dans le cas contraire, elle est faible voire nulle (verres, céramiques)[1],[2].

Afin de caractériser les matériaux dans le domaine plastique, une propriété mécanique particulière a été introduite : la dureté H . Elle exprime la résistance d'un matériau soumis à

une déformation plastique localisée : l'indentation. Elle se calcule à l'aide de la relation suivante :

$$H = \frac{F}{A_p} \quad (3)$$

F est la force appliquée et A_p l'aire projetée de l'empreinte laissée après le test d'indentation.

III.2.3 La rupture des matériaux

Lorsque la contrainte atteint une valeur critique σ_u , le matériau se rompt. σ_u est la contrainte limite à la rupture. L'amplitude de déformation plastique pour laquelle se produit le phénomène correspond à la ductilité. La rupture est dite fragile si elle intervient dans le domaine élastique et elle est dite ductile si elle intervient dans le domaine plastique.

III.2.3.1 Concentration des contraintes

La résistance à la rupture d'un matériau solide est fonction des liaisons interatomiques. Elle peut donc être théoriquement calculée. Cependant, l'expérience montre que la résistance à la rupture expérimentale est généralement 10 à 1000 fois plus faible que la valeur théorique. Ce résultat est dû à l'existence des fissures ou défauts microscopiques existant à la surface ou à l'intérieur du matériau et qui jouent le rôle de concentrateurs de contrainte.

Lorsqu'une fissure a une forme elliptique et que son orientation est perpendiculaire à la contrainte appliquée, la valeur de la contrainte maximale σ_{\max} à l'extrémité de la fissure s'obtient à l'aide de la relation suivante :

$$\sigma_{\max} = \sigma_0 \left(1 + \left(\frac{2a}{r} \right)^{1/2} \right) \quad (4)$$

σ_0 est la contrainte extérieure exercée, r est le rayon de courbure à l'extrémité de la fissure et a est la longueur d'une fissure de surface ou la moitié de la longueur d'une fissure interne (Figure 3. 2)

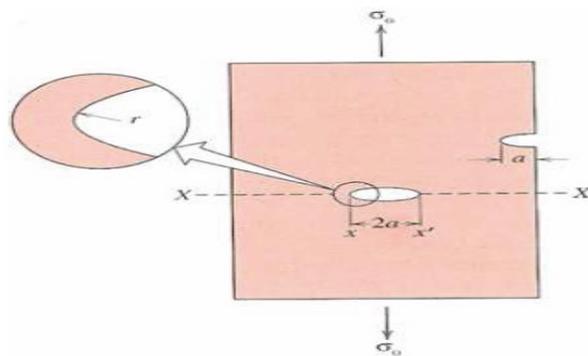


Figure 3. 2 : Représentation schématique d'une fissure elliptique interne ou de surface.

III.2.3.2 Critère énergétique de propagation

Sur cette base, Griffith [3] a établi un critère relatif à la propagation d'une fissure elliptique dans un matériau à rupture fragile en effectuant un bilan entre l'énergie de déformation élastique libérée et l'énergie de surface créée :

$$\sigma_c = \left(\frac{2E\gamma_s}{\pi a} \right)^{1/2} \quad (5)$$

Où E = module élastique, γ_s = énergie de surface.

Dans le cas général d'un matériau élastoplastique, la propagation des fissures ne donne pas uniquement lieu à une augmentation de l'énergie de surface mais aussi à une dissipation d'énergie lors de la déformation plastique γ_p :

$$\sigma_c = \left(\frac{2E(\gamma_s + \gamma_p)}{\pi a} \right)^{1/2} \quad (6)$$

Irwin [4] a appelé taux critique de libération de l'énergie de déformation, G_c l'expression suivante :

$$nG_c = 2(\gamma_s + \gamma_p) \quad (7)$$

Il en résulte que $G_c = \frac{\pi a \sigma_c^2}{E}$ est le critère énergétique de propagation d'une fissure. G_c est aussi appelé énergie de fracture.

III.2.3.4 Facteur d'intensité de contrainte critique K_c

La propagation d'un défaut dans un matériau peut se faire selon trois modes différents (Figure 3. 3) [5, 6]:

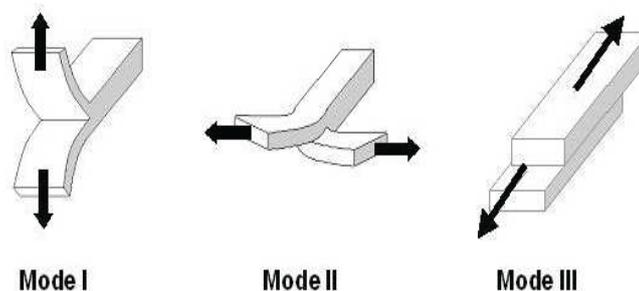


Figure 3. 3 : Les trois modes de propagation de fissures.

- ▶ *Mode I : ouverture* : les surfaces rompues se propagent perpendiculairement à la fissure.
- ▶ *Mode II : glissement droit* : les surfaces rompues se propagent dans le même plan et dans une direction perpendiculaire à celle du front de fissure.

- *Mode III : glissement vis* : les surfaces rompues se propagent dans le même plan et dans une direction parallèle à celle du front de fissure.

Lorsqu'une fissure est présentée dans un matériau, la contrainte locale en fond de fissure est plus importante que la contrainte moyenne appliquée par la sollicitation extérieure. Plus un point est proche de l'extrémité de la fissure, plus la contrainte locale est élevée. Le tenseur de contrainte σ_{ij} suivant décrit l'état des contraintes en un point M d'un matériau contenant une fissure de taille $2a$.

$$\sigma_{ij} = \frac{K}{\sqrt{2\pi r}} f_{ij}(\theta) \quad (8)$$

θ est la position angulaire d'un point M par rapport à la fissure, f_{ij} est une fonction polynomiale de θ et r représente la distance du point M par rapport à la fissure (Figure 3. 4).

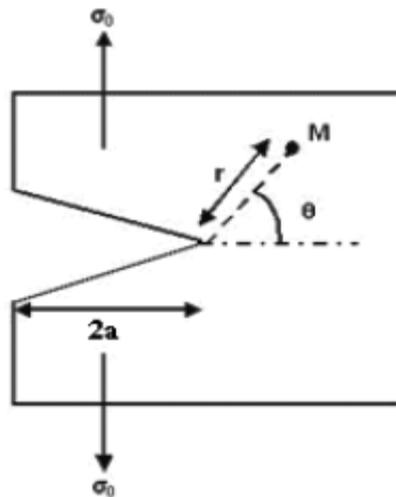


Figure 3. 4 : Etat de contraintes en un point M d'une plaque de longueur infinie présentant un défaut de longueur $2a$.

K ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) représente le facteur d'intensité de contrainte. Il décrit l'état de contrainte autour d'une fissure ou d'un défaut du matériau:

$$K = \sigma Y \sqrt{\pi a} \quad (9)$$

Où Y est un paramètre sans dimension qui varie en fonction de la taille et de la géométrie de la fissure, et du matériau.

De façon analogue à l'analyse énergétique précédente, il existe une valeur critique de K que l'on appelle facteur d'intensité de contrainte critique ou ténacité K_c et pour laquelle il y aura rupture du matériau :

$$K_c = \sigma_c Y \sqrt{\pi a} \quad (10)$$

Si l'on se place dans le cas où a est très inférieure aux dimensions du matériau, Y tend vers 1 et l'on montre qu'il existe une relation entre la ténacité et l'énergie de fracture :

$$G_c = \frac{\pi \sigma_c a}{E} = \frac{K_c^2}{E} \quad (11)$$

La ténacité traduit donc la compétition entre le relâchement d'énergie élastique (qui, pour une contrainte donnée, varie à l'inverse de E et la dissipation d'énergie liée à la propagation.

III.2.3.5 Adhérence

Le phénomène d'adhérence intervient lorsqu'il y a contact entre deux corps. Il est caractérisé généralement par la force ou énergie d'adhésion nécessaire pour séparer les deux corps.

Depuis le développement des modifications de surfaces à l'aide des couches fonctionnelles [6], l'étude de cette propriété d'adhérence, aussi bien d'un point de vue fondamental qu'appliqué, constitue un axe de recherche de très grand intérêt. Il est désormais bien établi que le phénomène de l'adhésion entre deux surfaces est contrôlé fondamentalement par deux contributions : la première concerne les propriétés de surface (rugosité, élasticité, viscoélasticité, ...) des matériaux en contact. La seconde concerne les forces d'interactions entre les deux surfaces. Ces forces sont décrites par trois contributions fondamentales : forces de Van der Waals, capillaires et électrostatiques (cette dernière dans le cas des surfaces chargées) [7]. En plus de ces trois contributions, dans le cas de matériaux contenant au moins un groupe réactif, l'adhérence des couches est aussi assurée par des liaisons chimiques de type covalentes.

Malgré la difficulté à appréhender de façon théorique l'adhésion, son étude expérimentale passe par des essais de décohésion de l'interface. C'est la raison pour laquelle, tout comme dans le cadre de la rupture des matériaux, il a été introduit la propriété de ténacité de l'interface K_{int} . Elle correspond au facteur d'intensité de contrainte critique pour laquelle il y a une rupture de l'interface. De façon analogue au lien établi entre le facteur KIC et l'énergie de fracture du matériau, on peut lier K_{int} au taux de restitution de l'énergie d'adhésion ou énergie de fracture de l'interface, G_{int} :

$$K_{int} = \sqrt{E_{int} G_{int}} \quad (12)$$

Où E_{int} correspond au module élastique du système et il est fonction des modules élastiques des deux corps.

III.3 Historique de l'essai d'indentation

La nanoindentation est un essai mécanique dérivé de l'essai de dureté classique [8] consistant à enfoncer une pointe dure dans un matériau afin d'en mesurer certaines propriétés mécaniques. L'essai de dureté ou d'indentation normale « macroscopique » a été inventé par Johan August Brinell en 1900. Le principe de l'essai consiste à faire pénétrer avec une force P_{max} normale à la surface de l'échantillon (supposée plane) une bille quasi indéformable dans un matériau et à mesurer le diamètre D de l'empreinte résiduelle. La dureté du matériau définie par Meyer est la pression moyenne de contact, soit le rapport entre la force appliquée P_{max} et l'aire projetée de l'empreinte résiduelle A :

$$H = \frac{P_{max}}{A} \text{ avec } A = \frac{\pi}{4} D^2 \quad (13)$$

La mesure de la dureté par indentation est un essai quasi non destructif qui représente bien souvent le seul moyen de mesure des propriétés mécaniques à une échelle locale, ou dans le cas d'échantillons de petite taille.

L'essai Vickers inventé en 1925 a considérablement étendu les capacités de l'essai de dureté, en permettant notamment l'application de très faibles forces et donc la mesure sur des films minces. Cet essai utilise un indenteur pyramidal à base carrée dont la géométrie présente l'avantage de pouvoir être obtenue avec une bonne précision par taille et polissage d'un diamant, ce qui est essentiel pour un travail à très petite échelle. La longueur des diagonales de l'empreinte carrée laissée par l'indenteur est mesurée par microscopie optique pour déterminer, comme dans le cas de l'essai Brinell, la dureté de l'échantillon.

L'accroissement de l'utilisation des couches minces dans de nombreux domaines tels que l'optique, la microélectronique ou les outils de coupe, a conduit, au cours des années 1980, à un nouveau développement de cet essai à l'échelle nanométrique, appelé d'abord indentation instrumentée et désormais nanoindentation. La mesure directe de la taille de l'empreinte résiduelle par microscopie n'étant plus possible en deçà de quelques microns, la solution fut d'instrumenter l'appareil d'indentation afin de mesurer l'évolution de la force avec la pénétration de l'indenteur. On définit alors la dureté par l'équation (13) en prenant pour A l'aire de la surface de contact entre l'indenteur et le matériau, projetée sur la surface de l'échantillon ; A peut alors être calculée à partir de la courbe force-pénétration et de la fonction d'aire de l'indenteur.

La réalisation d'un cycle complet de charge et de décharge permet également d'extraire des courbes force-pénétration les propriétés élastiques de l'échantillon, ce qui n'était pas possible avec l'essai de dureté classique, et d'affiner l'estimation de l'aire A . La courbe de

décharge est supposée purement élastique et sa pente initiale, appelée aussi raideur de contact S , peut être reliée au module de Young E de l'échantillon.

Que ce soit pour la mesure de la dureté ou du module de Young, l'aire de contact entre l'indenteur et le matériau est la grandeur clé de l'analyse mécanique de l'essai. L'indenteur le plus utilisé en nanoindentation est l'indenteur pyramidal à base triangulaire de type Berkovich. L'avantage de cet indenteur à trois faces est qu'il peut être taillé avec beaucoup plus de précision qu'un indenteur Vickers.

III.4 Présentation de la nanoindentation

L'essai d'indentation consiste, comme dans le cas de la mesure de dureté, à faire pénétrer une pointe supposée indéformable et de géométrie connue dans un matériau pour en déduire des propriétés mécaniques. L'évolution de la force appliquée sur la pointe d'indentation et son enfoncement dans le matériau sont mesurés en continu. Dans le cas de l'essai de dureté, les forces varient entre quelques dizaines et centaines de newtons, ce qui limite cet essai à la caractérisation mécanique des matériaux massifs. Face à la nécessité de caractériser des zones localisées et à l'utilisation croissante de films minces, l'analyse des propriétés mécaniques à des profondeurs d'enfoncement faibles devient de plus en plus indispensable. La solution existe grâce aux progrès réalisés ces dernières années dans le domaine de l'indentation instrumentée. Celle-ci permet d'appliquer des forces de l'ordre de la dizaine de micronewtons à quelques centaines de millinewtons pour des profondeurs comprises entre quelques dizaines de nanomètres et quelques micromètres. Dans ce cas, le terme de nanoindentation est communément employé [9].

La nanoindentation est la méthode habituellement utilisée pour déterminer les propriétés mécaniques locales des matériaux massifs et des films minces déposés sur un substrat. Actuellement, elle est l'unique méthode pouvant générer des déformations locales. Cette méthode permet d'évaluer des grandeurs comme le module élastique, ainsi que d'accéder au comportement à la rupture des matériaux par formations des fissures (évaluation de la ténacité), de mesurer l'adhérence entre des films minces (évaluation du taux critique de restitution d'énergie). Les propriétés mécaniques sont évaluées à partir de charges ponctuelles et de mesures de profondeur de pénétration de l'indenteur.

Pour les couches épaisses (quelques centaines de μm), il est parfois possible de détacher la couche du substrat et de mesurer les propriétés mécaniques de façon classique. Mais avec la réduction de l'épaisseur, cette démarche devient impossible. Ainsi, la technique d'indentation, par sa simplicité de mise en œuvre, s'est répandue de plus en plus pour la mesure des

propriétés mécaniques de couches minces. Pour ce type de structure film mince sur substrat, l'essai est rapide et ne nécessite aucune préparation spéciale de l'échantillon car la rugosité des dépôts est généralement de l'ordre du nanomètre.

De plus, avec l'augmentation des performances technologiques, des profondeurs nanométriques sont possibles à atteindre. On parle maintenant de nanoindentation. Cette technique a été utilisée en premier lieu pour caractériser les matériaux massifs. Ensuite, elle a été étendue aux films minces.

III.5 Principe

L'essai d'indentation consiste à appliquer une force sur la surface d'un matériau à l'aide d'un indenteur en diamant qui peut avoir différentes formes géométriques, comme pour les essais de dureté (Figure 3.5).

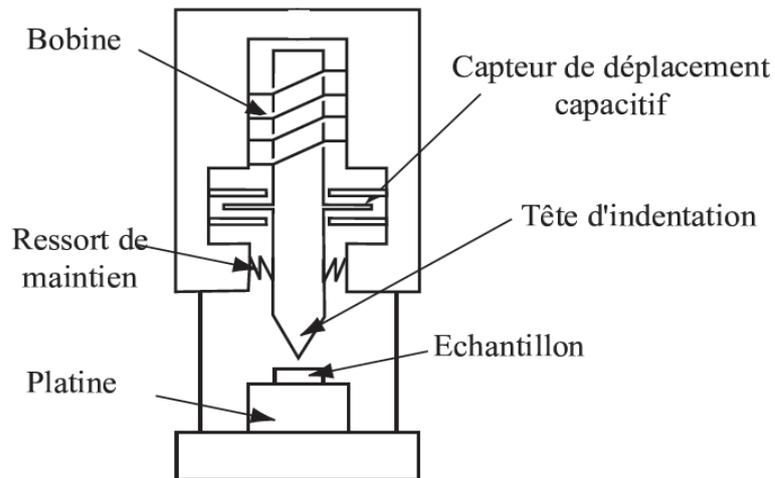


Figure 3.5 : Principe de montage d'un nanoindenteur.

Pendant le test d'indentation, la force appliquée est enregistrée en fonction de la profondeur d'indentation [10]. La géométrie d'indenteur la plus répandue est la pointe de type Berkovich, c'est-à-dire, pyramidale à base triangulaire. Son intérêt provient de la possibilité d'avoir un rayon de courbure très petit (50 à 100nm) du fait de l'existence de seulement trois arêtes.

Il existe deux modes de fonctionnement d'une expérience d'indentation : en contrôle de force ou en contrôle de déplacement. Le choix dépend du comportement mécanique du matériau.

La courbe de charge-décharge la plus couramment observée sur un matériau élastoplastique est représentée ci-dessous.

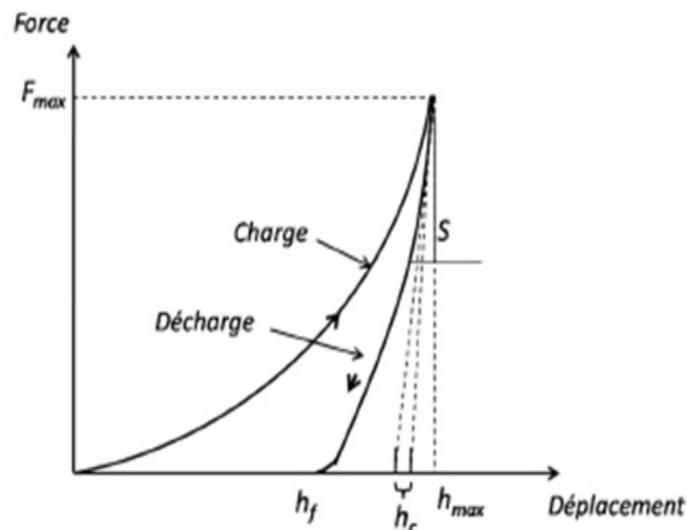


Figure 3. 6 : Courbe théorique d'indentation d'un matériau élastoplastique (charge – décharge)[11].

La courbe de charge présente une allure parabolique. Elle représente à la fois les contributions élastique et plastique et ne peut donc pas être exploitée directement pour, par exemple, le calcul de la dureté.

Puisque le matériau subit une déformation plastique, la courbe de décharge est différente de celle de charge. La force s'annule pour une profondeur de pénétration non nulle, caractéristique de la présence d'une empreinte permanente due à la déformation plastique. De plus, cette courbe ne comprend que la restitution élastique du matériau.

Trois paramètres importants sont à retenir dans l'analyse d'indentation, la force maximale atteinte F_{max} pour la profondeur maximale h_{max} et la profondeur finale résiduelle h_f .

D'un point de vue énergétique, on définit le travail d'indentation au cours d'un cycle charge/décharge comme la somme des contributions élastique (réversible) et plastique (irréversible). A cette somme devrait s'ajouter l'énergie thermique due au frottement sur le matériau. Mais l'expérience montre que l'échauffement du matériau peut être négligé au cours de l'indentation. On définit donc le travail total d'indentation par :

$$W_{tot} = W_{élastique} + W_{plastique} = W_{réversible} + W_{irréversible} \quad (14)$$

Ces deux travaux peuvent donc se calculer facilement par intégration. Si la force exercée dépasse le seuil d'endommagement du matériau, des accidents sont observés sur la courbe de charge. Ils correspondent à l'apparition de fissures dont l'étude peut fournir des informations sur les propriétés de rupture du matériau.

Malheureusement, si le principe de base de la mesure est simple, l'exploitation des résultats expérimentaux en termes de paramètres physiques intrinsèques se révèle ardue et nécessite des modèles mécaniques complexes.

III.6 Description d'appareillage

III.6.1 Le nanoindentateur

La mesure par nano-indentation nécessite un appareillage très précis. Il doit être en mesure d'appliquer et de contrôler des gammes de forces aussi faibles que quelques dizaines de micro-newtons et pouvant aller jusqu'à quelques centaines de milli-newtons, avec une précision de l'ordre du micro-newton. Par ailleurs, il doit être capable de mesurer des profondeurs de pénétration, de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres avec une résolution inférieure au nanomètre.

Le schéma de principe de l'appareil est présenté dans la [figure 3.5](#). La pointe d'indentation est maintenue sur une colonne supportée par des ressorts de maintien. Le pilotage de la machine s'effectue en imposant la force, et non le déplacement du pénétrateur. La force appliquée grâce à un système électromagnétique incluant une bobine et un aimant, est directement proportionnelle au courant passant dans la bobine.

La résolution que l'on peut attendre d'un tel dispositif est théoriquement de quelques nano Newtons, mais en pratique la précision est de l'ordre du micro Newton.

Le déplacement vertical est mesuré par un capteur de déplacement capacitif composé de trois plaques parallèles soumises à un champ électrique. La résolution théorique de quelques picomètres se traduit en pratique par une précision de 0,1 nanomètres environ, en conditions optimales d'essai.

L'indenteur est monté sur une colonne suspendue par des ressorts flexibles calibrés qui transmettent l'effort. Le déplacement de l'indenteur est mesuré par un capteur de capacité. Grâce à un applicateur de force inductif, une large gamme de force (de 0,1 à 5.10³ ~~μN~~) est exploitable en conservant une bonne résolution (par rapport aux systèmes de type électrostatique ou piézoélectrique où la force varie de 5.10⁻² à 5.10³ μN)

Les données de force et de déplacement brutes recueillies par la machine, notées respectivement F et z , doivent être corrigées pour tenir compte de la raideur des ressorts de maintien K_s et de la raideur de la colonne K_f dont les valeurs sont calibrées par le constructeur. Le bâti est lui considéré comme parfaitement rigide, mais un facteur correctif peut être introduit si nécessaire. Pour calculer la force réelle appliquée à l'échantillon P il faut donc retrancher à F la force imposée par les ressorts de maintien. P est défini comme suit :

$$P = F - zK_s \quad (14)$$

Le déplacement h de l'indenteur dans l'échantillon est obtenu en retranchant à z , le cédage élastique de la colonne sous charge ainsi que le déplacement éventuel de la surface dû à la dilatation thermique:

$$h = z - \frac{F}{K_s} - Vt \quad (15)$$

Où V est la vitesse de déplacement de la surface de l'échantillon due à la dérive thermique et la durée totale de l'essai.

L'encreinte du nanoindenteur n'étant pas contrôlée en température, la dérive thermique est systématiquement mesurée au début et à la fin de l'essai. Une valeur maximale de dérive thermique, au-delà de laquelle l'essai ne démarre pas, doit être fixée pour chaque série de mesure. Cette valeur est couramment choisie égale à 0,05 nm/s. La dérive thermique mesurée à la fin de l'essai est utilisée pour corriger les valeurs de pénétration suivant l'équation 15 Les courbes force-déplacement sont construites à partir de ces valeurs corrigées P et h .

III.6.2 Géométrie des indenteurs

Il s'agit généralement de pointes en diamant dont le module d'Young et le coefficient de Poisson sont respectivement $E_d = 1141$ GPa et $\nu_d = 0,07$. Certaines pointes, comme les pointes sphériques, peuvent être en saphir.

On définit dans un premier temps A_r comme étant l'aire de contact réelle entre la pointe et l'échantillon. L'aire de contact projetée A est la projection de A_r sur la surface initiale de l'échantillon. Afin d'estimer l'aire de contact projetée A_p indispensable au calcul des propriétés mécaniques, il faut connaître sa relation en fonction de la profondeur de pénétration (notée h) ; en effet, on estime ici être dans le cas idéal (pointe parfaite et matériau non élastique). La relation entre A_p et h ainsi qu'entre A_r et h dépend de la géométrie de la pointe.

On distingue deux types de pointe :

- ▶ les pointes de symétrie axiale : pointes coniques de révolution et sphériques;
- ▶ les pointes de type « cône pyramidal » : pyramides à trois faces (Berkovich ,Coincube), pyramides à quatre faces : Vickers et Knoop.

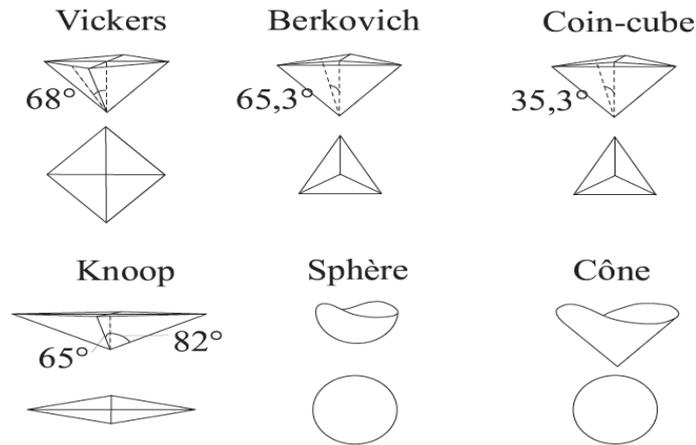


Figure 3. 7 : Les différentes pointes d'indentations normalisées.

Les pointes pyramidales sont caractérisées par leur demi-angle de cône équivalent, ce qui simplifie les calculs en théorie du contact de Hertz [11]. On définit α comme le demi-angle du cône qui aurait le même rapport A_p/h^2 que la pyramide.

Dans la suite nous déterminerons dans le cas de pointes parfaites A_r , A_p , α et V , le volume de matière déplacée. Ces indicateurs doivent s'exprimer en fonction de la profondeur de pénétration h . En réalité, ces calculs ne sont valables qu'en première approximation. Il faudra prendre en considération le rayon de courbure des pointes ainsi que les défauts de fabrication et de fissure.

III.6.2.1 Indenteurs à symétrie axiale

Parmi les indenteurs à symétrie axiale, on distingue le cône de révolution et la sphère qui laissent tous les deux une empreinte en forme de disque. Les pointes coniques possèdent une partie inférieure que l'on considère sphérique. De même, les pointes sphériques ont une partie supérieure conique. Leur symétrie axiale les rend très appréciées dans le cadre d'essais mécaniques où une dimension autre que z est privilégiée, comme la nanorayure ou encore les tests d'usure. En effet, dans ce cas, on peut s'affranchir du sens de déplacement, contrairement aux pointes pyramidales.

III.6.2.1.1 Cône de révolution

Les cônes de révolution sont définis par leur angle total ou leur demi-angle α (Figure 3. 8).

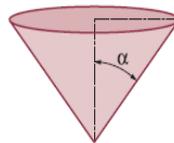


Figure 3. 8 : Cône de révolution.

L'aire de contact réelle, c'est-à-dire la surface latérale du cône, est donnée par :

$$A_r = \pi \frac{\tan \alpha}{\cos \alpha} h^2 \quad (16)$$

L'aire de contact projetée, c'est-à-dire la surface de la base du cône, est définie par :

$$A_p = \pi \tan^2 \alpha h^2 \quad (17)$$

Le volume de matière déplacée V est :

$$V = \frac{\pi \tan^2 \alpha}{3} h^3 \quad (18)$$

L'empreinte résultante (Figure 3. 9) est un disque de diamètre :

$$\Delta = 2h \tan \alpha \quad (19)$$

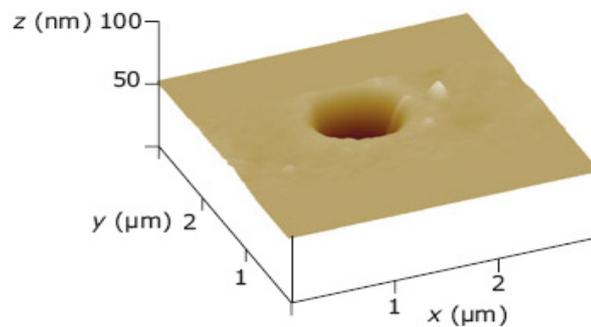


Figure 3. 9 : Empreinte résultant d'un indenteur sur silice fondue à $F_{zmax} = 10 \text{ mN}$ avec une pointe conique à 90° , vue en 3D.

Les pointes coniques sont vendues avec un rayon de courbure donné, allant de quelques centaines de nanomètres jusqu'à quelques dizaines de microns.

III.6.2.1.2 Indenteur sphérique

En règle générale, on utilise un indenteur sphérique de façon à pouvoir négliger en première approximation la profondeur d'indentation h devant son rayon de courbure R . Il peut être ainsi classé parmi les indenteurs plats, par opposition aux indenteurs coniques qui sont généralement dits « pointus ». Cependant, pour de fortes charges et de faibles rayons de courbure, un indenteur sphérique doit être considéré comme pointu, mais utilisé de cette façon, il présente peu d'intérêt.

Les pointes sphériques peuvent être façonnées avec des rayons de courbure R allant de moins d'un micron jusqu'à plusieurs centaines de microns. On choisit généralement de grands rayons de courbure pour des échantillons très mous.

L'aire de contact réelle est donnée par :

$$A_r = 2\pi R h \quad (20)$$

L'aire de contact projetée est définie par :

$$A_p = -\pi h^2 + 2\pi R h \quad (21)$$

Contrairement aux pointes coniques, dans le cas d'une pointe sphérique, les contraintes dépendent de la profondeur d'indentation. Ainsi, la transition entre la réponse élastique et la réponse élasto-plastique est graduelle, ce qui est particulièrement souhaitable dans le cas d'échantillons mous.

III.6.2.2 Pointes pyramidales

III.6.2.2.1 Pyramides à trois faces

Les pointes pyramidales à trois faces (Figure 3. 11) se résument essentiellement aux indenteurs Berkovich et Coin-cube (Tableau 3. 1).

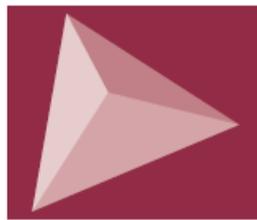


Figure 3. 10 : Représentation d'un indenteur à base triangulaire.

On les différencie par l'angle θ entre la verticale et la hauteur d'une des faces de la pyramide, passant par son sommet (Figure 3. 13). L'angle ω entre la verticale et l'une des arêtes de la pyramide est lié à θ par la relation suivante :

$$\tan \omega = 2 \tan \theta \quad (22)$$

L'aire de contact réelle A_r , c'est-à-dire la somme des surfaces des trois faces latérales, est donnée par :

$$A_r = 3\sqrt{3} \frac{\tan \theta}{\cos \theta} h^2 \quad (23)$$

L'aire de contact projetée A_p , c'est-à-dire la surface de la base de la pyramide, est donnée par :

$$A_p = 3\sqrt{3} \tan^2 \theta h^2 \quad (24)$$

Le demi-angle du cône équivalent α est donné par

$$\alpha = \arctan \sqrt{\frac{A_p}{\pi h^2}} \quad (25)$$

On peut également déterminer le volume de matière déplacée V par :

$$V = \sqrt{3} \tan^2 \theta h^3 \quad (26)$$

L'empreinte résiduelle laissée par l'indenteur est un triangle équilatéral de côté Δ :

$$\Delta = 2\sqrt{3} \tan \theta h \quad (27)$$

Les pointes pyramidales à trois faces sont plus abordables que celles à quatre faces (Vickers, Knoop) car trois plans passent forcément par un même point, ce qui les rend plus facile à façonner et permet d'obtenir des rayons de courbure inférieurs.

Tableau 3. 1 : Paramètres géométriques du contact pour les pyramides à base triangulaire.

	θ	ω	$\theta + \omega$	Aire de contact réelle	Aire de contact projeté	Demi-angle de cône équivalent	volume	Taille de l'empreinte
berkovich	65.03°	76.89°	141.92°	26.385h ²	23.919 h ²	70.08°	7.973 h ³	7.44H
Coin-tube	35.26°	54.74°	90.00°	4.500h ²	2.598h ²	42.28°	0.866h ³	2.45h

III.6.2.2.1.1 Indenteur Berkovich

L'indenteur Berkovich (figure) est le plus communément utilisé en nano-indentation

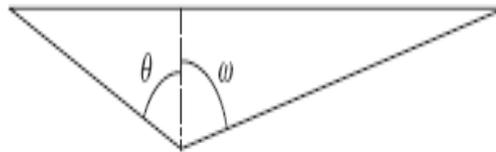


Figure 3. 11 : Profil d'un indenteur Berkovich.

Il est apprécié dans le cas d'échantillons massifs ou de couches minces d'épaisseur supérieure à 100 nm. Il s'agit d'une pointe très plate, ce qui implique un champ de contraintes plus étendu en surface et moins profond que celui de la pointe Coin-cube. Le rayon de courbure typique d'une pointe Berkovich varie entre 50 et 150 nm (Figure 3. 12).

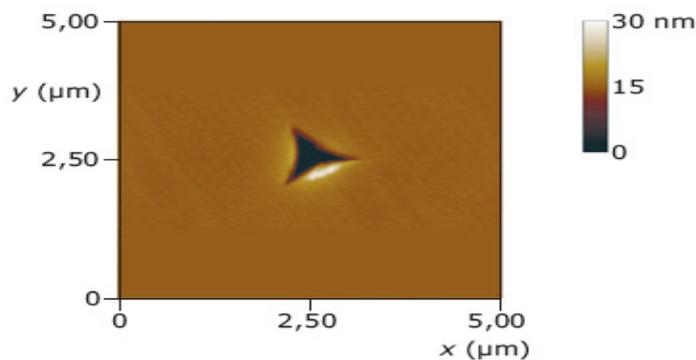


Figure 3. 12 : Empreinte résultant d'un indenteur sur silicium à $F_{zmax} = 10$ mN avec une pointe Berkovich.

III.6.2.2.1.2 Indenteur Coin-cube

Comme son nom l'indique, cette pointe représente tout simplement le coin d'un cube.

Elle possède un angle total de 90°, avec $\theta \approx 35,26^\circ$ et $\omega \approx 54,74^\circ$ (Figure 3. 13).

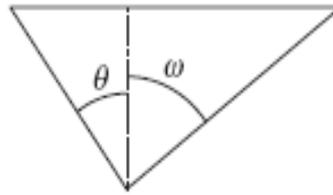


Figure 3. 13 : Profil d'un indenteur Coin-cube.

Son caractère pointu permet de façonner la pointe Coin-cube avec un petit rayon de courbure, entre 30 et 100 nm. Elle est utilisée généralement dans le cas de couches ultraminces. Elle doit être manipulée avec précaution, notamment avec de faibles charges, en raison de sa fragilité. En outre, suivant le type d'échantillon, elle peut facilement générer des fissures.

III.6.2.2.2 Pyramides à quatre faces

III.6.2.2.2.1 Pointe Vickers

L'indenteur Vickers est historiquement la première pointe d'indentation et reste aujourd'hui standard pour la micro-indentation et la macroindentation. Elle est utilisée en nano-indentation avec de grandes charges de façon à obtenir des résultats comparables à ceux de micro-indentation.

Il s'agit d'une pyramide à quatre faces à base carrée définie par l'angle $\theta = 68^\circ$ entre la verticale passant par son sommet et la hauteur d'une des faces, soit un angle total entre deux faces de 136° .

L'empreinte résultante est donc un carré d'arête a et de diagonale b telles que :

$$a = 2 \tan 68^\circ h \quad (28)$$

$$b = 2 \sqrt{2} \tan 68^\circ h \quad (29)$$

Cela donne directement l'aire de contact projetée A_p :

$$A_p = 4 \tan^2 68^\circ h^2 \quad (30)$$

L'aire de contact réelle A_r est donnée par :

$$A_r = \frac{4 \tan 68^\circ}{\cos 68^\circ} h^2 \quad (31)$$

Le volume de matière déplacée V est :

$$V = \frac{4}{3} \tan^2 68^\circ h^3 \quad (32)$$

Enfin, le demi-angle de cône équivalent α , correspondant au même rapport A_p/h^2 est :

$$\alpha = \arctan \sqrt{\frac{A_p}{\pi h^2}} \quad (33)$$

Il est à noter que le rapport A_p/h^2 de la pointe Vickers est très semblable à celui de la pointe Berkovich. C'est d'ailleurs pour cette raison que l'angle d'ouverture de la pointe Berkovich ($65,03^\circ$) a été choisi.

L'empreinte d'un indenteur Vickers résultante est représentée sur la figure suivante

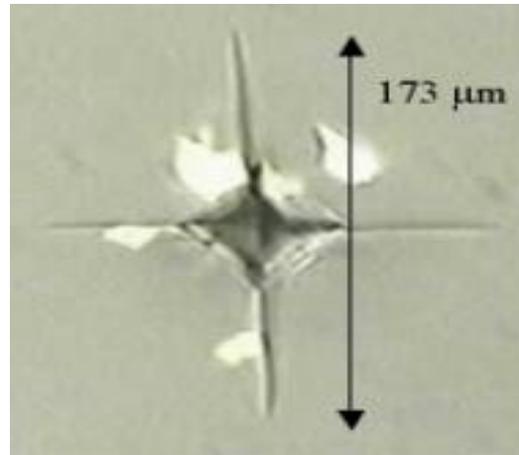


Figure 3. 14 : *Empreinte Vickers vue dessus.*

En raison de leurs quatre faces, les pointes Vickers utilisées en nano-indentation ont typiquement des rayons de courbure supérieurs à 500 nm, ce qui les rend peu appropriées dans le cas de profondeurs h inférieures à 200 nm. On utilise donc les pointes Vickers à de fortes forces (supérieures à 10 mN) afin de faire le lien avec la micro-indentation.

Le tableau suivant représente les différents paramètres géométriques du contact pour une pointe Vickers.

Tableau 3. 2 : *Paramètres géométriques du contact pour la pointe Vickers.*

	θ	ω	Aire de contact réelle	Aire de contact projetée	Demi-angle de cône équivalent	volume
Vickers	68°	74.339°	$26.429h^2$	$24.504 h^2$	70.300°	$8.168h^3$

III.6.2.2.2.2 Pointe Knoop

L'indenteur Knoop est une pyramide à quatre faces à base losange. Il est donc défini par deux angles différents ω_1 et ω_2 . On définit ω_1 l'angle entre la verticale et une des deux arêtes opposées. De même, ω_2 est l'angle entre la verticale et une des deux autres arêtes opposées.

L'empreinte résiduelle est donc un losange dont on peut mesurer les diagonales b_1 et b_2 dépendant de la profondeur de pénétration :

$$b_1 = 2 \tan \omega_1 h \quad (34)$$

$$b_2 = 2 \tan \omega_2 h \quad (35)$$

L'aire de contact projetée A_p est donnée par :

$$A_p = 2 \tan \omega_1 \tan \omega_2 h^2 \quad (36)$$

L'angle de cône équivalent α se calcule de la même façon que pour les autres indentateurs pyramidaux :

$$\alpha = \arctan \sqrt{\frac{A_p}{\pi h^2}} \quad (37)$$

Le volume de matière déplacée V est :

$$V = \frac{2}{3} \tan \omega_1 \tan \omega_2 h^3 \quad (38)$$

L'indenteur Knoop a l'avantage de proposer une grande diagonale résiduelle par rapport à la profondeur d'indentation. L'indenteur Knoop peut être notamment utilisé pour des échantillons anisotropes, comme par exemple dans le cas de fibres orientées de polymères.

III.6.3 Le choix du type de pointe

Le choix du type de pointe est essentiel ; il doit dépendre strictement de l'utilisation que l'on veut en faire. La pointe Berkovich est la plus utilisée en nano-indentation. Les trois raisons principales sont :

- le caractère « plat » de cette pointe qui offre une surface de contact importante entre l'échantillon et l'indentateur ;
- une aire de contact projetée identique à celle de la pointe Vickers très utilisée en micro- et macroindentation;
- ses trois faces qui facilitent son usinage par rapport à une pyramide à quatre faces et permettent un petit rayon de courbure.

En nano-indentation, la dureté est définie à partir de l'aire de contact projetée A_p . En fonction de la nature de l'échantillon et de la profondeur d'indentation choisie, le choix de la géométrie de la pointe devra être considéré. En effet, ces pointes sont conçues pour une gamme de profondeurs données. L'analyse de la courbe de force-pénétration a été réalisée uniquement pour des pointes usuelles, c'est-à-dire pour les pointes coniques : cônes de révolution et pyramides.

III.7 Détermination de la dureté et le module de Young

III.7.1 Mesure de la dureté et du module d'élasticité

La dureté H des matériaux est définie comme étant le rapport entre la force maximale appliquée F_{\max} et l'aire de contact projetée à force maximale A_c [12]:

$$H = \frac{F_{max}}{A_c} \quad (39)$$

Pour les métaux, la dureté peut être associée à la limite d'élasticité. En effet, pour des profondeurs d'indentation suffisantes, il existe une relation empirique reliant la dureté et la limite d'élasticité σ_y [13] :

$$H = 3\sigma_y \quad (40)$$

Le module de Young est donné par la relation [14]

$$E_{mat} = (1 - \nu_{mat}^2) \left[\frac{1}{E_{eff}} - \frac{1 - \nu_{ind}^2}{E_{ind}} \right]^{-1} \quad (41)$$

E_{ind} et E_{mat} sont respectivement les modules de Young de la pointe d'indentation et du matériau, tandis que ν_{ind} et ν_{mat} sont leurs coefficients de Poisson. Le module effectif E_{eff} est donné par une expression issue des travaux de Bulychev et il s'écrit :

$$E_{eff} = \frac{1}{\beta} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A_c}} \quad (42)$$

Avec S la raideur de contact, β étant un facteur correctif prenant en compte la forme réelle de la pointe d'indentation. La valeur de β est égale à 1 pour une symétrie de révolution, 1,034 pour une symétrie triangulaire et 1,012 pour une symétrie carrée [15]. Les équations ci-dessus montrent que pour déterminer la dureté H et le module de Young E_{mat} , il est indispensable de connaître les deux paramètres qui sont la raideur de contact S et l'aire de contact projetée A_c . Pour déterminer S et A_c , plusieurs modèles basés sur la théorie de l'élasticité ont été développés. Ces modèles s'appuient sur l'exploitation de la courbe d'indentation.

La courbe classique d'indentation comme l'illustre la [figure 3. 6](#) représente l'évolution de la force appliquée sur la pointe d'indentation en fonction de son déplacement dans le matériau. Elle présente deux parties distinctes. Une première partie de charge correspondant à l'enfoncement de la pointe d'indentation jusqu'au déplacement maximal h_{max} . Une deuxième partie de décharge symbolisant le retrait de la pointe d'indentation avec la présence d'une empreinte résiduelle h_f . Le paramètre h_c est appelé profondeur de contact, il désigne la profondeur le long de laquelle la pointe d'indentation et le matériau sont en contact. Concernant h_s , il représente le déplacement de la surface du matériau lors de l'indentation. La représentation de ces paramètres est décrite sur [figure 3. 15](#). La courbe de charge représente le comportement élastoplastique du matériau. Quant à la décharge, elle exprime, dans un cas idéal de matériau élastoplastique, le comportement purement élastique de l'échantillon [16]. La raideur de contact est égale à la pente au début de la décharge ($S=dF/dh$). Ce qui permet l'utilisation de la théorie d'élasticité pour extraire les propriétés mécaniques.

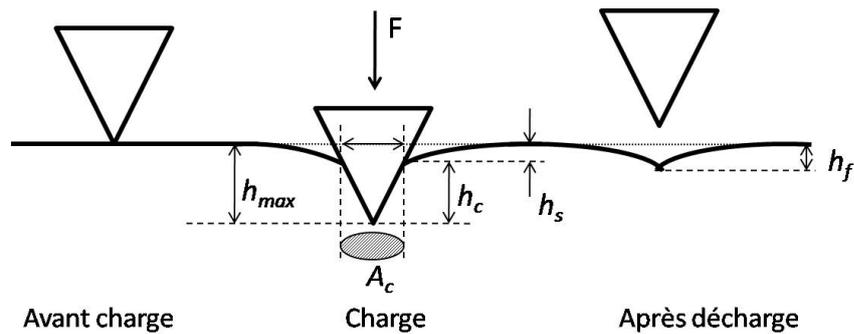


Figure 3. 15 : *La évolution de la surface d'un matériau lors de l'indentation.*

III.7.2 Modèle de Oliver et Pharr

Les premiers modèles du contact élastique ont été développés à la fin du 19eme siècle par Boussinesq et Hertz [17]. Boussinesq [18] étudie les contraintes et les déplacements d'un contact élastique entre une pointe d'indentation rigide axisymétrique et un corps élastique grâce à la théorie du potentiel. Quant à Hertz il analyse le contact élastique entre deux sphères de rayons différents et de modules de Young différents. C'est seulement bien plus tard, au début des années 50, que [19] développe un modèle permettant l'analyse des propriétés mécaniques des matériaux à partir des courbes d'indentation. Son modèle permet d'établir la relation entre la force appliquée et la profondeur d'enfoncement lors de l'indentation :

$$F = \alpha h^m \quad (43)$$

F étant la force appliquée sur la pointe d'indentation, h est son déplacement total, α est une constante qui dépend du matériau et m est aussi une constante qui est fonction de la géométrie de la pointe d'indentation. Les valeurs de m pour les pointes d'indentation habituelles sont : m=1 pour un cylindre plat, m=1,5 pour une sphère ou un paraboloïde et m=2 pour un cône.

A partir des années 80 plusieurs modèles basés sur la théorie élastique de Sneddon ont été proposés pour calculer H (la dureté) et E_{mat} (modules de Young du matériau) [20].

Le modèle le plus récent et le plus utilisé est celui de Oliver et Pharr. Ces derniers proposent en 1992 une remise en cause de l'approche de Doerner et Nix établie six ans plus tôt. Après plusieurs expériences sur plusieurs métaux, Doerner et Nix [21] considèrent l'hypothèse selon laquelle l'aire de contact entre une pointe d'indentation axisymétrique et le matériau testé est constante au début de la décharge. Ce qui revient à considérer le début de la décharge comme linéaire. Le début de la décharge est décrit par les mêmes équations que la décharge d'un cylindre plat de même aire de contact. La pente de cette partie linéaire permet de déterminer la raideur de contact S à partir de la formule de Sneddon [15]:

$$S = 2\alpha E_{eff} \quad (44)$$

Où a est le rayon de contact, E_{eff} est module de Young effectif. Le modèle de Doerner et Nix n'est pas exempt d'imperfections, c'est ce que vont montrer Oliver et Pharr.

A partir d'expériences d'indentation réalisées sur six matériaux différents, Oliver et Pharr [17] montrent que l'hypothèse de la linéarité du début de la courbe de décharge n'est pas satisfaite. Par conséquent ils suggèrent l'utilisation d'une fonction puissance pour mieux représenter la courbe de décharge et déterminer ainsi la valeur de S . Elle est inspirée de la théorie de Sneddon (voir équation(44)). A la décharge, la force est reliée à l'enfoncement par :

$$F = \beta(h - h_f)^m \quad (45)$$

Où h est le déplacement élastique de la pointe d'indentation, β , m et h_f sont des constantes déterminées par ajustement. L'exposant m varie entre 1,2 et 1,6. Connaissant ces paramètres, il est facile de déduire la raideur de contact en calculant la dérivée de la force à la profondeur h_{max} :

$$S = \frac{DF}{dh} = m\beta (h_{\text{max}} - h_f)^{m-1} \quad (46)$$

Concernant l'aire de contact, sa détermination nécessite la connaissance de la géométrie de la pointe d'indentation (voir partie géométrie d'indentateur) et de la profondeur de contact h_c . Pour une pointe de type Berkovich parfaite (pyramide à trois faces), A_c s'écrit [9] :

$$A_c = 3\sqrt{3} h_c^2 \tan^2 \theta \quad (47)$$

Où θ représente le demi-angle au sommet de la pointe d'indentation. En général, est égal à $65,27^\circ$, ce qui permet de réécrire l'équation ci-dessus sous la forme :

$$A_c = 24.5 h_c^2 \quad (48)$$

Pour déterminer A_c , il est donc indispensable de connaître h_c . Doerner et Nix, à partir de leur modèle, ont proposé d'extrapoler la pente initiale de la décharge à force nulle. Cette méthode présente des imprécisions selon Oliver et Pharr puisque le début de la décharge n'est pas linéaire. De ce fait, ces derniers déterminent h_c à partir de la courbe d'indentation par la relation suivante :

$$h_c = h_{\text{max}} - h_s \quad (49)$$

Où h_{max} est donné par la courbe d'indentation et h_s est fonction de la force maximale, de la raideur de contact et de la géométrie de la pointe d'indentation :

$$h_s = \epsilon \frac{F_{\text{max}}}{S} \quad (50)$$

$\epsilon = 1$ pour un cylindre plat.

$\epsilon = 0,75$ pour un paraboloïde de révolution.

$\epsilon=0,72$ pour un cône.

Pour une pointe d'indentation réelle, il est tenu compte de l'imperfection de la géométrie de la pointe et l'équation (48) devient :

$$A_c = 24.5 h_c^2 + C_1 h_c + C_2 h_c^{1/2} + \dots + C_8 H_1^{1/128} \quad (51)$$

Les coefficients $C_1 \dots C_8$ sont déterminés par une calibration à partir d'une série d'expériences d'indentation réalisée sur un matériau (généralement la silice fondue).

La dureté mesurée par Oliver et Pharr peut différer de la dureté déterminée par mesure directe de l'empreinte résiduelle. L'empreinte résiduelle qui ne prend en compte que les déformations plastiques peut être légèrement plus petite que l'aire de contact projetée calculée sous force maximale.

La [figure 3. 16](#) présente la géométrie du contact vue en coupe ainsi que les dimensions utilisées dans le modèle Oliver et Pharr.

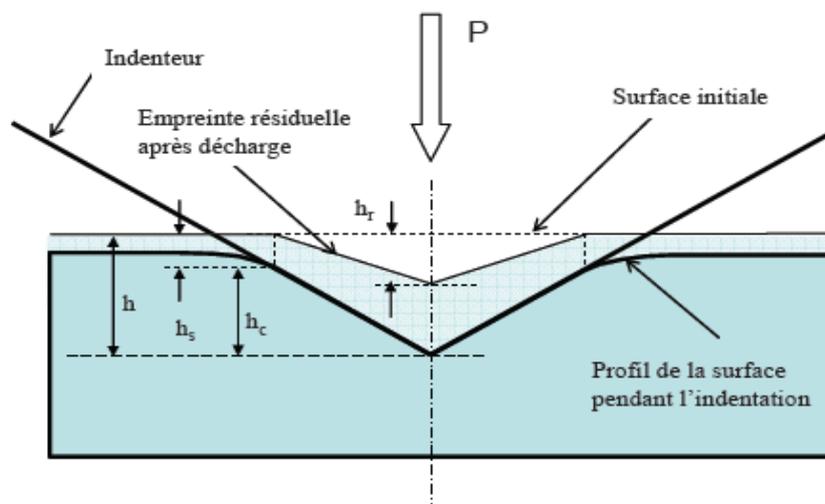


Figure 3. 16 : Description de la géométrie du contact utilisée dans l'analyse Oliver et Pharr.

III.7.3 Limites du modèle de Oliver et Pharr

Pour calculer l'aire de contact, Oliver et Pharr considèrent un effondrement de matière lors de l'indentation ; ce phénomène est appelée sink-in. Or, certains matériaux, lorsqu'ils sont indentés, révèlent une accumulation de matière sur les bords de l'empreinte (bourelet) : c'est le phénomène de pile-up. Ces deux phénomènes sont représentés à la [figure 3. 17](#). Quand le phénomène de pile-up se produit, l'aire réelle de contact est plus grande que celle prédite par la méthode de Oliver et Pharr ([Figure 3. 17](#)). Il en résulte une surestimation de la dureté d'après l'équation 39 et du module de Young d'après les équations 40 et 41 qui peut atteindre 50% [22] [12].

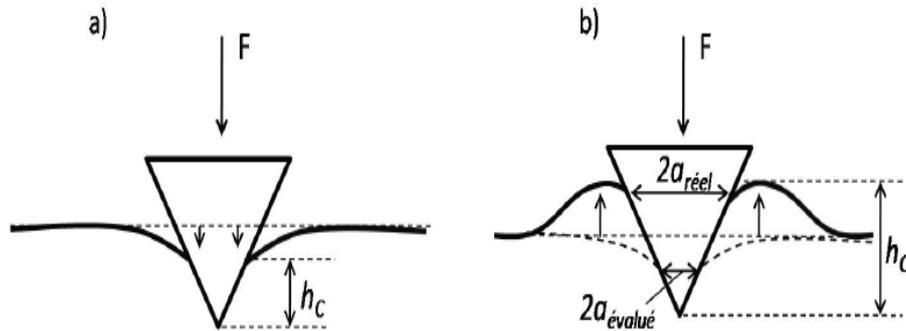


Figure 3.17 : Représentation schématique des comportements de type a) sink-in et b) pile-up.

En introduisant le facteur β dans l'équation (42), il est tenu compte du fait que les pointes d'indentation pyramidales ne sont pas idéalement axisymétriques. Les valeurs utilisées par Oliver et Pharr sont issues de travaux préalables [15] où elles sont évaluées au moyen de simulations par éléments finis. Depuis, de nombreux auteurs se sont intéressés à l'évaluation de β pour une meilleure estimation de la dureté et du module de Young. Leurs travaux ont montré une dépendance de β avec le demi angle au sommet de la pointe, et le coefficient de Poisson du matériau indenté selon la formule :

$$\beta = \pi \frac{\left[\frac{\pi}{4} + 0.1548 \cot \phi \frac{(1-2\nu)}{4(1-\nu)} \right]}{\left[\frac{\pi}{2} + 0.08312 \cot \phi \frac{(1-2\nu)}{4(1-\nu)} \right]^2} \quad (52)$$

Dans le cas d'une pointe de type Berkovich, β varie entre 1,02 et 1,08.

Lors de l'essai d'indentation, certains métaux et les polymères présentent un effet de fluage. Ce dernier est mis en évidence sur la courbe d'indentation (Figure 3.18) comme étant une augmentation du déplacement pour une diminution de la force lors du début de la décharge [23]. Le fluage au début de la décharge entraîne des erreurs sur l'estimation des propriétés mécaniques puisque la raideur de contact est, comme explicité ci-dessus, calculée à partir du début de la décharge. Pour éviter des erreurs de plus 20% sur le calcul de H et E_{mat} , Chadoba et Richter proposent de maintenir la force maximale pendant une période de 10 à 60 secondes avant la décharge afin de limiter l'influence du fluage.

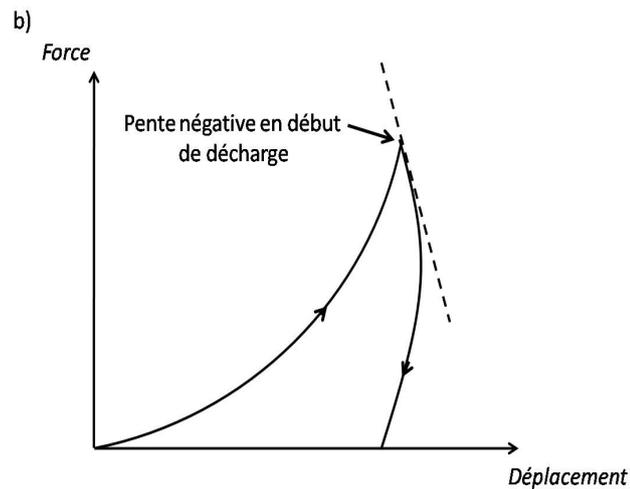


Figure 3. 18 : Représentation du fluage en début de décharge.

III.7.4 Ténacité et les contraintes résiduelles pour un matériau massif

Lorsqu'un indenteur est appliqué sur la surface d'un matériau avec une force suffisamment élevée, plusieurs modes de fissuration peuvent se produire en fonction de la géométrie et de l'intensité de la force.

Le cas qui a été le plus étudié est celui de l'indenteur de type Vickers, dont le système de fissures qui se développe est complexe (Figure 3. 19) :

- ▶ *Fissures radiales* : elles s'étendent sous forme de demi-disque dans les deux plans perpendiculaires à la surface et passant par les diagonales de l'empreinte
- ▶ *Fissures médianes* : elles débutent de la pointe de l'indenteur et s'étendent en profondeur.
- ▶ *Fissures latérales* : elles s'étendent parallèlement à la surface et sont responsables du phénomène d'écaillage.
- ▶ *Fissures "Half-penny"* : elles sont issues de la combinaison entre les fissures radiales et médianes.

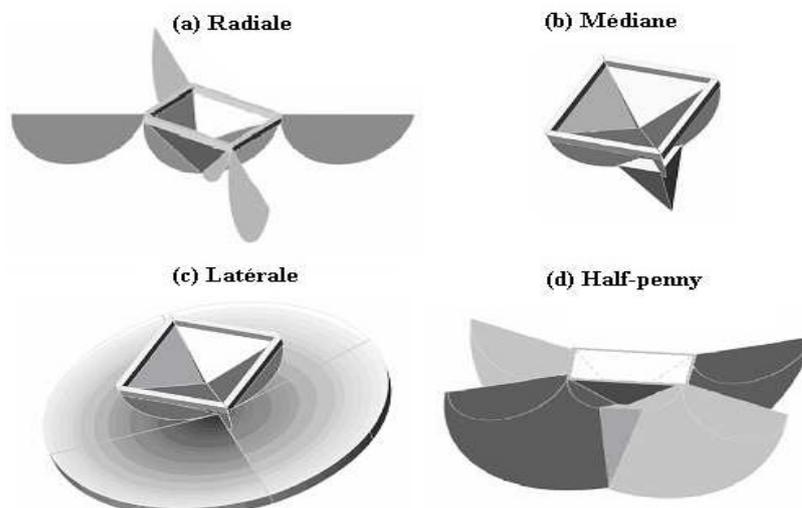


Figure 3. 19 : Configurations de fissures sous un indenteur Vickers.

Dans le cas d'un indenteur de type Berkovich, seules les fissures radiales et latérales sont observées (Figure 3. 20).

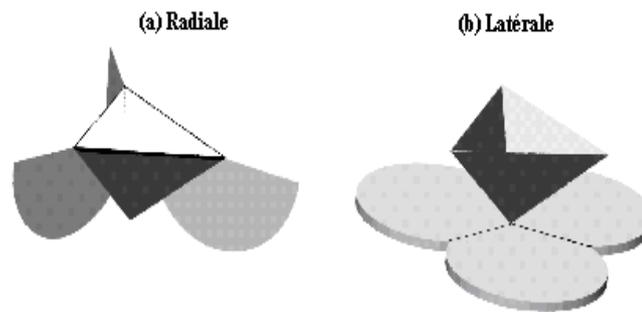


Figure 3. 20 : Configuration des fissures sous un indenteur Berkovich.

En outre, le rôle de la décharge n'est pas tout à fait clair : elle peut soit provoquer la formation de fissures, soit augmenter leur longueur.

III.7.5 La ténacité, les contraintes résiduelles et l'adhésion d'une couche supportée

Dans le cas de matériaux en couches, pour une forte profondeur d'indentation, la courbe de charge d'un test d'indentation présente deux zones distinctes (figure 3.21) :

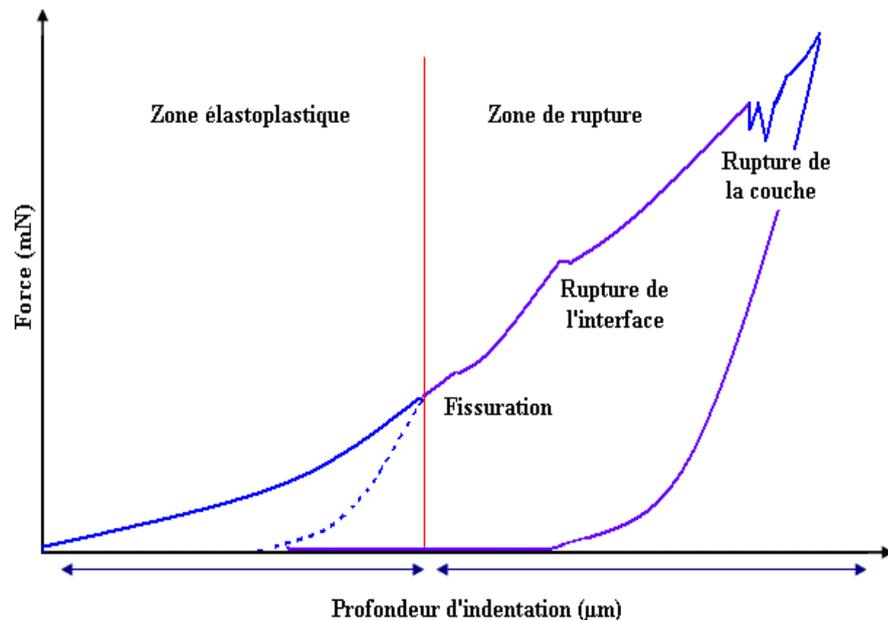


Figure 3. 21 : Courbe d'indentation obtenue pour de fortes profondeurs d'indentation.

- **Zone élastoplastique** : la dureté H_c et le module élastique E_c de la couche sont déterminés directement à partir de la courbe Force-Profondeur d'indentation en analysant la courbe de décharge (traits en pointillés sur la figure 3.21).

- *Zone de rupture* : la ténacité de la couche et de l'interface ainsi que les contraintes résiduelles sont déterminées à partir des courbes Force-Profondeur d'indentation, des empreintes causées par l'indenteur et de l'analyse de l'énergie dissipée au cours de l'indentation. Sur la courbe de charge, plusieurs accidents apparaissent. Chacun correspond à un endommagement spécifique.

Dans le cas d'un diamant de type Berkovitch, et dans l'ordre croissant de la force appliquée, on distingue trois étapes d'endommagement de la couche (Figure 3. 22) :

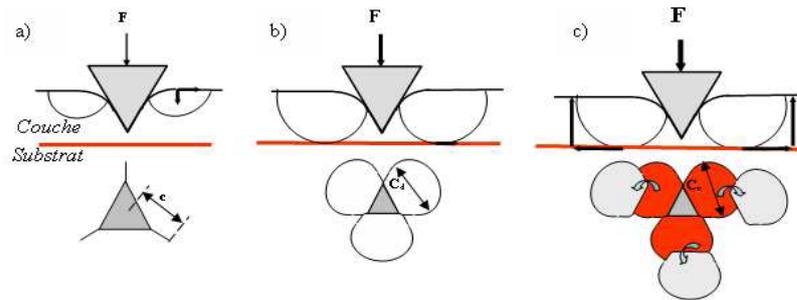


Figure 3. 22 : Différentes étapes de détérioration de la couche, (a) fissuration, (b) délamination et (c) écaillage.

- *Fissuration* : il y a propagation des fissures radiales aux trois coins de la pyramide en direction de la force appliquée. Ceci se traduit par un premier changement de pente au début de la zone de rupture.
- *Délamination* : les fissures s'incurvent et se rejoignent au niveau de l'interface. Elles se propagent latéralement mais continuent également à se propager en surface et en profondeur jusqu'à ce qu'elles se rejoignent en formant un contour de disque complet. Cette étape de rupture de l'interface se traduit par un deuxième accident sur la courbe de charge.
- *Ecaillage* : lorsque la force appliquée continue d'augmenter, les fissures remontent à la surface et des fragments de la couche sont décollés du substrat. C'est la phase d'écaillage, marquée par un dernier accident sur la courbe de charge.

Pour obtenir les ténacités de la couche et de l'interface ainsi que les contraintes résiduelles, deux analyses sont possibles :

Méthode géométrique : Elle est basée sur l'analyse de la longueur des fissures radiales provoquées par l'indenteur.

Méthode énergétique : Une seconde approche basée sur la dissipation de l'énergie au cours de l'indentation permet de calculer les valeurs des ténacités de la couche et de l'interface.

III.8 Précautions

La nano-indentation est une technique simple pour déterminer les propriétés mécaniques de revêtements. Néanmoins, quelques précautions d'utilisation doivent être considérées.

La dérive thermique des appareils doit être déterminée et contrôlée avec précision car c'est un paramètre qui influence considérablement la mesure. Pour cela, l'appareil doit être placé dans un endroit où les variations de température sont limitées. Selon le type de capteur de déplacement et de force, la dérive thermique peut être mesurée immédiatement avant la mesure ou faire l'objet d'une consigne avant que ne démarre la mesure.

Compte tenu des forces et des déplacements appliqués, le niveau sonore de la pièce doit être limité et l'appareil doit être installé sur un système qui amortit les basses fréquences.

Les échantillons utilisés doivent être peu rugueux au regard des profondeurs de pénétration souhaitées. L'empreinte créée ne doit présenter aucune fissuration. La présence de ces dernières est visible sur la courbe de charge-pénétration ou directement par visualisation de l'empreinte grâce aux techniques appropriées (microscopies à force atomique ou électronique à balayage).

L'utilisateur devra être attentif à la forme de l'empreinte et à la présence d'éventuels bourrelets qui pourraient fausser la détermination de l'aire de contact projetée.

Si le matériau présente des propriétés viscoélastiques non négligeables, l'utilisateur devra se tourner vers une indentation dynamique, c'est-à-dire avec une force modulée en fréquence.

III.9 Conclusion

La nanoindentation est une technique de caractérisation mécanique permettant d'analyser les matériaux à des profondeurs faibles. Les propriétés mécaniques les plus étudiées demeurent la dureté et le module de Young. Pour les matériaux massifs, la méthode d'Oliver et Pharr a fortement contribué au développement de cette technique. Cependant la méthode d'Oliver et Pharr présente des limites de deux ordres. La première est liée à l'estimation de l'aire de contact, qui, pour certains matériaux est faussée par la présence de bourrelet au bord de l'empreinte. La deuxième limite concerne la détermination de la raideur de contact au début de la décharge donc au maximum d'enfoncement, ce qui empêche la caractérisation de film d'épaisseur inférieure au micromètre.

Concernant la caractérisation des films minces, la difficulté concerne la séparation des propriétés du film et du substrat [24] surtout lorsque l'épaisseur du film est inférieure au micron. En ce sens, plusieurs modèles empiriques ont été proposés. Ces derniers nécessitent la connaissance des caractéristiques du substrat.

Une nouvelle fonctionnalité est apparue grâce aux progrès effectués sur les appareils de nanoindentation, appelée mesure de la raideur en continu ou Continuous Stiffness Measurement (CSM). La mesure de la raideur en continu, dont Oliver et Pharr faisaient déjà état dans leur publication en 1992, est aujourd'hui intégrée dans la plupart des dispositifs de nanoindentation. Cette fonctionnalité repose sur le principe de la rhéologie fréquentielle : une petite oscillation harmonique d'une amplitude de quelques nanomètres est appliquée à l'indenteur durant toute la phase de chargement. La raideur de contact est alors obtenue en mesurant le déphasage et l'amplitude des signaux de force et de déplacement. Les forces mises en jeu pendant l'oscillation sont suffisamment faibles pour ne pas influencer le processus de déformation du matériau. La CSM offre de nombreux avantages dont le principal est de rendre possible le calcul de l'aire de contact et donc de la dureté et du module tout au long de la phase de pénétration. La détection de la surface et la calibration de la fonction d'aire de l'indenteur s'en trouvent également largement facilitées. Le calcul de S par CSM nécessite la connaissance précise de l'appareillage utilisé. De nos jours, cette méthode est la plus utilisée pour les films minces. Toutefois, cette technique est étendue à la caractérisation de micro-objets.

Références

- [1]: M.Ohring, *Materials Science of Thin Films*. 2 ed. 2001: Academic Press. 704.
- [2]: M.F.Ashby and D.R.Jones, *Propriétés et applications*. 1998: Dunod
- [3]: A.A.Griffith, *The phenomena of rupture and flows in solids*. Philosophical Transactions of the Royal Society, 1920: p. 163–198.
- [4]: G.R.Irwin, *Fracture mechanics applied to adhesive systems*. Journal Applied. Mechanics, 1957. **24**: p. 361.
- [5]: V.Busignies, *Thèse de doctorat: Université Paris 6* . 2005.
- [6]: Wang and J.M.S.Wilkes, *Novel hybrid inorganic-organic abrasion-resistant coating prepared by a sol-gel process*. Pure and Applied Chemistry. **31**: p. 249.
- [7]: E.P.Plueddemann, *Silane Coupling Agents* 1982: Plenum Press New York.
- [8]: D.Tabor, *The hardness of metals*, ed. O.C.T.i.t.P. Sciences. 1951: Clarendon Press.
- [9]: A.C.Fischer, *Nanoindentation*. 2 ed, ed. M.E. Series. 2004: Springer.
- [10]: J.L.Loubet, et al., *Vickers indentation curves of magnesium oxide (MgO)*. Journal of Tribology, 1984. **106**: p. 43–48.
- [11]: H.Hertz, *On the contact of elastic solids*. Miscellaneous Papers, 1881. **92**: p. 156.
- [12]: W.C.Oliver and G.M.Pharr, *Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation : Advances in understanding and refinements to methodology* Journal of Materials Research, 2004. **19**(1): p. 3 - 20.
- [13]: R.Frerichs, *New Optical Glasses with Good Transparency in the Infrared*. Optical Society of America, 1953. **43**(12): p. 1 153- 1 157.
- [14]: W.C.Oliver, G.M.Pharr, and F.R.Brotzen, *On the generality of the relationship among contact stiffness, contact area and elastic modulus during indentation*. Journal of Materials Research, 1992. **7**(3): p. 613 - 617.
- [15]: R.B.King, *Elastic analysis of some punch problems for a layered medium*. International Journal of Solids and Structures, 1987. **23**(23): p. 1657 - 1664.
- [16]: D.Tabor, *A simple theory of static and dynamic hardness*. Proceedings of the Royal Society, 1948. **192**: p. 247 - 274.
- [17]: W.C.Oliver and G.M.Pharr, *An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments*. Journal of Materials Research, 1992. **7**: p. 1564 -1582.
- [18]: J.Boussinesq, *Applications des potentiels à l'étude de l'équilibre et du mouvement des solides élastiques*. Gauthiers-villars ed. 1885.
- [19]: J.N.Sneddon, *Fourier Transforms*. Mcgraw-hill book company ed. 1951.

- [20]: S.M.Myers, et al., *Finite-element modeling of nanoindentation*. Journal of Applied Physics, 1998. **85**: p. 1460 -1474.
- [21]: M.F.Doerner and W.D.Nix, *A method for interpreting the data from depthsensing indentation instruments*. Journal of Materials Research, 1986: p. 601 - 609.
- [22]: X.Zhou, Z.Jiang, and H.Wang, *Investigation on methods for dealing with pile-up errors in evaluating the mechanical properties of thin metal films at sub-micron scale on hard substrates by nanoindentation technique*. Materials Science and Engineering, 2008. **488**: p. 318 - 332.
- [23]: J.J.Vlassak and W.D.Nix, *Measuring the elastic properties of anisotropic materials by means of indentation experiments*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 1994. **42**(8): p. 1223 -1245
- [24]: K.Rahmoun, et al., *A multilayer model for describing hardness variations of aged porous silicon low-dielectric-constant thin films*. Thin Solid Films, 2009. **518**(1): p. 213-221.

Techniques expérimentales et résultats

Sommaire

IV.1 Introduction.....	122
IV.2 Procédure de fabrication des verres chalcogénure	123
IV.3 Mesure des propriétés mécaniques du $\text{Ge}_{10}\text{Se}_{90}$	126
IV.4 Influence du laser sur les verres chalcogénures $\text{Ge}_{10}\text{Se}_{90}$	146
IV.5. Influence des ultraviolets sur $\text{Ge}_{10}\text{Se}_{90}$	160
IV.6. Influence des ultraviolets sur $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$	161
IV.7 Conclusion	171
Références	172

Résumé

Ce chapitre présente l'intégralité du travail réalisé au LARMAUR pour tenter d'étudier le comportement mécanique des verres chalcogénures sous influence de la lumière. La première partie présente les démarches suivies pour l'obtention des verres chalcogénure et leur préparation. La seconde partie regroupe les différentes expériences de microindentation faites sur les verres des systèmes GeSe et AsSe avant et après irradiation par la lumière infrarouge et la lumières des ultraviolets.

IV.1 Introduction

Les verres chalcogénures sont des matériaux transparents dans l'infrarouge mais d'un autre côté ils exhibent des changements sous la lumière. Sous irradiation, pour des énergies proches ou inférieures à leur énergie des gaps l'ensemble des propriétés physiques des chalcogénures change. Cela passe du photodarkening (augmentation de l'absorption), au photobleaching, à la photoexpansion, la photocontraction, la photocristallisation, la photoamorphisation, le changement d'indice de réfraction, la diminution de modules élastiques, la photorelaxation, ou encore la photofluidité. Ces effets couplant des modifications électroniques à des modifications structurales, sont encore très mal compris et très mal maîtrisés. Néanmoins, ils sont déjà exploités pour leurs applications en optoélectronique, pour la fabrication de guides d'onde par exemple. La photoexpansion peut être utilisée pour la mise en forme de micro-objets (microlentilles) et la photofluidité pour la mise en forme des fibres[1].

Cependant, il n'existe pas encore, à l'heure actuelle, de grand modèle qui ait fait consensus permettant de comprendre l'état photoinduit et la relation entre cet état et les propriétés physiques qui en découlent : propriétés optiques, viscosité, modules élastiques ou tout simplement volume. Les difficultés pour mettre en relations l'état photoinduit et ses propriétés ne proviennent pas simplement du fait qu'il est difficile de connaître la structure d'un verre irradié, mais généralement bien entendu du fait que les relations entre structures et propriétés d'un verre, même non irradié, ne sont pas toujours bien définies.

Les propriétés optiques et physico-chimiques de ces verres ont été étudiées de façon assez exhaustive à en juger par le nombre important d'articles publiés à leur sujet à ce jour. Il est bien connu que les propriétés physiques des verres de séléniures, comme celles des verres à base de soufre et de tellure, dépendent de la composition chimique. Par contre la littérature est pauvre en termes de recherche expérimentale sur le changement des propriétés mécaniques en fonction de la lumière qui est le but de notre travail réalisé au LARMAUR (Laboratoire de Recherche en Mécanique Appliquée de l'université Rennes 1).

Ce laboratoire a lancé dernièrement des projets de recherche sur les chalcogénures (verres et fibres) et leur comportement en fonction de la lumière en collaboration avec l'université d'Arizona (Pierre Lucas Université d'Arizona, Tucson, USA) ou les chercheurs travaillent sur les changements des propriétés optiques sous laser et sur la photorelaxation des verres chalcogénures. Le LARMAUR travaille aussi en collaboration avec le laboratoire de sciences chimiques de Rennes1 (équipe verres et céramiques) d'où proviennent nos échantillons.

Ce chapitre se décompose de la façon suivante :

Section 3 : Nous allons étudier les propriétés mécaniques (module de Young, dureté) des verres chalcogénures $\text{Ge}_{10}\text{Se}_{90}$.

Section 4 : Nous allons mettre en évidence les phénomènes de photorelaxation, photo expansion, photooxydation, dans le système $\text{Ge}_{10}\text{Se}_{90}$, causés par l'irradiation par un laser de longueur d'onde 800 nm.

Section 5 : Nous examinons les modifications induites par les ultraviolets sur des verres $\text{Ge}_{10}\text{Se}_{90}$

Section 6 : Nous nous intéressons ensuite aux verres des systèmes $\text{As}_x\text{Se}_{100-x}$, pour démontrer qu'il ya des changements au niveau des propriétés mécaniques causées par les ultraviolets.

IV.2 Procédure de fabrication des verres chalcogénure [2]

Les verres que nous avons étudiés sont tous des verres de chalcogénures, ces verres spéciaux contiennent un élément chalcogène, le sélénium Se, associés avec d'autres éléments comme les pseudo-chalcogènes comme dans notre étude l'Arsenic As, ou bien encore des éléments tels que le germanium Ge. Ainsi, les verres de chalcogénures obtenus à la base dans des systèmes binaires tels que, As-Se, Ge-Se ont évolué vers des systèmes plus complexes en s'associant à d'autres éléments, ce qui a permis d'en améliorer progressivement les différentes propriétés. Notons dès maintenant que les seuls éléments pouvant vitrifier isolément sont situés dans les groupes VA et VAI de la classification périodique ; il s'agit du phosphore, du soufre et du sélénium. Ces éléments, et plus particulièrement le sélénium, seront donc d'excellents formateurs de réseau vitreux lors de leur association dans des systèmes plus complexes.

Depuis plus de trente ans, le développement des verres de chalcogénures, en tant que matériaux transparents à l'infrarouge, a été stimulé par les besoins croissants en matériaux optiques pour des applications dans la troisième fenêtre atmosphérique, c'est-à-dire entre 8 et $12\mu\text{m}$. De façon générale, ces verres sont noirs (i.e. ils absorbent la totalité des ondes électromagnétiques du domaine visible et ont donc un gap électronique inférieur à 1,6eV soit 0,75) et présentent un éclat métallique très réfléchissant, à l'exception toutefois de certaines compositions de systèmes qui possèdent une gamme de couleurs allant du jaune (comme GeSe_2) au rouge (comme As_2S_3), en passant par l'orange. Ainsi, certains verres des systèmes Te-Cl-S, Ga-Ge-Sb-S ou Ge-Ga-S présentent de telles gammes de couleurs. Leur domaine de transmission s'étend depuis le proche infrarouge ($\approx 1\mu\text{m}$) jusqu'au moyen ou lointain infrarouge selon les systèmes vitreux. Ainsi, pour une épaisseur de quelques millimètres, la longueur maximale de transmission en infrarouge atteint environ $12\mu\text{m}$ pour le sulfure, $15\mu\text{m}$ pour les séléniures et $20\mu\text{m}$ pour les tellures.

Après avoir présenté les principaux verres étudiés, nous allons maintenant examiner la façon de les obtenir.

IV.2.1 Produits de départ utilisés

Les verres du système GeSe_9 et du système $\text{As}_x\text{Se}_{100-x}$ ont été préparés au laboratoire « verres et céramiques » en 2008 (UMR 6222) de l'université de Rennes1.

Les éléments entrant dans la composition de ces verres sont présentés ci-dessus :

- *Arsenic (As)*: élément de la famille des pseudo-chalcogènes (groupe VA du tableau périodique), de masse atomique $M_{\text{As}}=74,92\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. L'Arsenic se présente sous différentes variétés allotropiques.

- *Germanium (Ge)* : élément du groupe IIIA du tableau périodique, de masse atomique $M_{\text{Ge}}=69,72\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

- *Sélénium (Se)* : élément de la famille des chalcogène (groupe VIA du tableau périodique), de masse atomique $M_{\text{Se}}=78,96\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

La pureté, la forme (géométrique) commerciale ainsi que la provenance de tous ces produits de départ sont présentées dans le [tableau 4.1](#) :

Tableau 4.1 : Pureté, forme et provenance commerciales des produits de départ utilisés.

Produit (élément)	Pureté	Forme commerciale	fournisseur
Arsenic As	5N	morceaux	ALFA
Germanium Ge	5N	lingot	Sogemet (Union Minière)
Sélénium Se	5N	Billes ($\Phi \approx 3\text{mm}$)	Sogemet (Union Minière)

Tous les éléments utilisés pour la synthèse des verres sont d'une grande pureté (5N). Cependant, certains d'entre eux-notamment As, Se s'oxydent facilement en surface, ce qui implique de les stocker en boîte sèche sous atmosphère neutre (Argon) ou bien de les purifier ultérieurement par chauffage ou par décapage (etching).

Comme nous l'avons déjà évoqué (dans le chapitre 2), l'absorption extrinsèque constitue un problème délicat pour les verres de chalcogénures ; en particulier, la teneur en oxygène (impureté) doit être maintenue en-dessus d'un seuil maximal acceptable (<1ppm en poids) dans le produit final pour éviter une absorption excessive autour de $1,2\mu\text{m}$ (vibration de la liaison Ge-O).

IV.2.2 Synthèse

Les chalcogènes sont des éléments possédant de fortes pressions de vapeur, ce qui implique que nous sommes confrontés à un problème de volatilité des éléments, tendance qui s'accroît avec la montée en température. Ceci nécessite l'utilisation de tubes scellés pour

réaliser les synthèses. De plus, la synthèse sous vide permet d'éviter la contamination des produits de départ par l'oxygène de l'air ou par des particules en suspension dans l'air ambiant.

Les verres des systèmes $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$, $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$ ont été synthétisés à partir d'éléments Ge, As, Se de haute pureté (5N) comme indiqué dans le [tableau 4.1](#), de façon normalisée selon la procédure suivante :

- la masse totale des éléments de départ est de 160g.
- les éléments de départ sont placés sous vide primaire pendant environ 15 minutes, puis sous vide secondaire pendant 6 heures minimum.
- le profil thermique suivi pour chacun des verres comprend un palier d'homogénéisation à haute température d'une durée de 24 heures minimum.

La température d'homogénéisation varie selon les compositions mais elle reste toujours inférieure à 950°C . Par la suite, pour éviter notamment la formation de bulles au sein du massif, la température du four est abaissée, et le four placé en position verticale ; ensuite, l'ampoule de silice contenant le verre à l'état liquide est sortie du four pour faire subir une trempe à l'air (pendant environ 30 secondes), puis à l'air comprimé (jusqu'à un complet décollement du verre de chalcogénures de la paroi de l'ampoule de silice). Le verre peut alors être recuit à une température proche de T_g (température de transition).

Les barreaux de verre obtenus ([Figure 4.1](#)) sont découpés en éprouvettes de différentes géométries selon les mesures effectués. Chaque échantillon est poli mécaniquement à l'aide de disques au carbure de silicium SiC de différents grains (typiquement, depuis 300-800 jusqu'à 400), puis à l'aide de tapis et de poudre d'alumine Al_2O_3 depuis 2 à $3\mu\text{m}$ jusqu'à $1\mu\text{m}$ voir $0.5\mu\text{m}$, selon la qualité finale désirée du polissage. Il convient de veiller à ce que les deux faces de l'échantillon cylindrique soient parfaitement parallèles et planes, de façon à réaliser correctement les mesures optiques, mécaniques..., les échantillons sont polis pour corriger les défauts de planéité dus à l'usinage.



Figure 4.1- Les barreaux verres de chalcogénures.

Les verres chalcogénures sont peu tenaces et sont très sensibles aux chocs thermiques. Une grande précaution a été prise quant aux choix des paramètres d'usinages (faible vitesse de rotation, faible vitesse d'avance). La lubrification (ici de l'eau) est également d'une grande importance. Pour ce type de verre elle permet d'abaisser la température du point de contact verre-disque, minimisant ainsi l'échauffement local, générateur de contraintes mécaniques et d'un changement de comportement (élastique /Fragile vers visqueux/ductile), ainsi le polissage de nos verres se révèle particulièrement délicat puisque ce sont des verres qualifiés de « mous » ou « tendres ».

IV.3 Mesure des propriétés mécaniques du $\text{Ge}_{10}\text{Se}_{90}$

IV.3.1 Mesure des modules de Young par l'échographie ultrasonore

IV.3.1.1 Mesure de densité, et température de transition :

Nous allons utiliser dans ce qui va suivre les mesures faites au laboratoire (LARMAUR) par J.P Guin [3] et qui sont représentées dans le [tableau 4.2](#), pour le calcul des caractéristiques mécaniques:

Tableau 4. 2 : *Masse volumique, température de transition vitreuse du système $\text{Ge}_{10}\text{Se}_{90}$ [3].*

	Se	$\text{Ge}_{10}\text{Se}_{90}$
$\langle r \rangle$	2	2,2
ρ (g/cm ³)	4.28	4,34
T_g (°C)	41	92

$\langle r \rangle$: est le nombre de coordination moyen de la composition.

IV.3.1.2 Mesure du modules de Young

Les mesures du module de Young (E, GPa) et du module de cisaillement (G, GPa) sont effectuées par échographies ultrasonore en utilisant la méthode pulse-echo. Le principe est basé sur la mesure de vitesse de propagation d'ondes dans le matériau étudié. Ces ondes sont de deux types : longitudinales (ondes de compression) ou transversales (ondes de cisaillement). Elles sont transmises au matériau par l'intermédiaire de transducteurs piézo-électriques (10MHz) (un pour chaque type d'onde) qui sont excités par un générateur d'impulsions ([Figure 4. 2](#)). L'onde se propage alors au sein de l'échantillon et va se réfléchir sur la face opposée de l'échantillon. Le signal réfléchi est récupéré et transmis après amplification à un oscilloscope numérique dont la base de temps est synchronisée avec le pulse de départ. Le signal observé est donc constitué du pulse de départ (du pulse envoyé au transducteur) suivi

de plusieurs échos dont le nombre dépend de la qualité de la jonction transducteur/matériau qui va amortir l'amplitude des échos suivant une loi sensiblement exponentielle.

Compte tenu du principe de mesure et de taille des transducteurs piezo ($\Phi = 8\text{mm}$), trois paramètres sont importants :

- l'épaisseur de l'échantillon (il faut éviter que deux échos successifs ne se superposent).
- les dimensions transverses de l'échantillon qui doivent être supérieures à celles des transducteurs pour limiter les effets de bords.
- le parallélisme et l'état de surface des deux faces servant à la mesure.

L'épaisseur des verres chalcogénures est entre 4-10mm avec une incertitude de mesure de $\pm 0.02\text{mm}$.

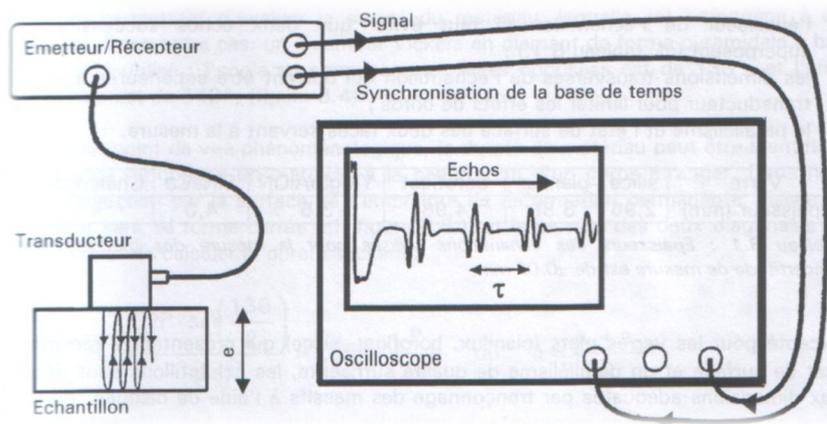


Figure 4. 2-Chaîne de mesure des modules élastiques par échographie ultrasonore.

Connaissant l'épaisseur (e) de l'échantillon testé, il suffit de mesurer l'intervalle de temps séparant deux échos successifs pour calculer la vitesse de propagation de l'onde dans le matériau. Elle s'écrit :

$$v = \frac{2 \cdot e}{\tau} \quad (1)$$

Remarque : pour améliorer la précision de la mesure, il est conseillé de mesurer τ sur plusieurs échos.

Pour un matériau isotrope, de masse volumique ρ dont l'épaisseur est grande devant la longueur d'onde du signal, E , G et v s'expriment de la manière suivante en fonction de ρ , V_L , V_T où V_L vitesse longitudinale et V_T vitesse transversale.

$$G = \rho \cdot V_T^2 \quad (2)$$

$$E = \rho \cdot \left(\frac{3V_L^2 - 4V_T^2}{\left(\frac{V_L^2}{V_T^2}\right) - 1} \right) \quad (3)$$

$$\nu = \frac{E}{2G} - 1 \quad (4)$$

Où ρ est en Kg/m^3 , V_L et V_T en m/s , G et E en Pa

Les résultats obtenus pour nos échantillons sont rassemblés dans le [tableau 4.3](#)

Tableau 4.3- Les modules élastiques et le coefficient de Poisson pour le système $\text{Ge}_{10}\text{Se}_{90}$.

	$\text{Ge}_{10}\text{Se}_{90}$
$\langle r \rangle$	2,2
E(GPa)	12,8
ΔE (GPa)	0,5
G(GPa)	4,90
ΔG (GPa)	0,08
ν	0,306 [3]
$\Delta \nu$	0,015 [3]

IV.3.2 Mesure des propriétés mécaniques par microindentation

IV.3.2.1. Principe

Nous avons réalisé les essais de microindentation sur les échantillons de verres chalcogénures de type GeSe_9 à l'aide de microindenteur Fisherscope H100 XYp ([figure 4.3](#)) du LARMAUR de l'université de Rennes 1.



Figure 4.3- Microindenteur Fisherscope H100 XYp.

C'est une mesure non destructive, rapide, qui s'effectue à température ambiante sur le matériau (voir chapitre 3 pour plus de détails). L'indenteur en diamant est de type Vickers, piloté par un microscope (X 40) ; l'échantillon étant placé sur une table X, Y. la machine est pilotée par ordinateur.

IV.3.2.2. Paramètre de mesure

- Charge appliquée à l'indenteur : 0.4mN à 1N, la résolution en charge est de 0.02mN, celle de la profondeur est égale à 2nm.
- Vitesse d'application de la charge maximale est égale à 120 secondes.
- Temps de fluage inférieur à 60seconde.

IV.3.2.3. Grandeurs accessibles

- HIT (dureté Meyer), HM (dureté Martens), H_V (dureté Vickers).
- Profondeur de pénétration (h).
- Module d'élasticité réduit E_r ($E_{IT}/(1 - \nu^2)$).
- W_t (travail total), W_e (travail élastique), W_r (travail réversible).

IV.3.2.4 Mesure de la microdureté et le module d'élasticité réduit

Nous avons fait des essais de microindentation sur un échantillon de verre chalcogène de type Ge₁₀Se₉₀ pour des charges appliquées en profondeur de 30 à 1000 mN, quatre indentations par chaque charge, afin de déterminer le comportement mécanique de ce verre.

➤ Pour une charge de 1000mN :

Les résultats que nous avons obtenus à partir du test de microindentation pour une charge de 1000mN sont reportés dans le tableau suivant :

Tableau 4. 4- *Microduretés et module d'élasticité réduit $E_{IT}/(1 - \nu^2)$ pour l'échantillon de verre chalcogène de type Ge₁₀Se₉₀ pour une charge de 1000mN.*

	HM (N/mm ²)	HV (kgf/mm ²)	HIT (N/mm ²)	$E_{IT}/(1 - \nu^2)$ (GPa)	hmax (nm)	Wt (nJ)	We/Wt	Wr/Wt
X	546	84	894	10,88	8353	2909	0,57	0,43
ΔX	9	0,74	7	0,32	70	25	0,04	0.01

X, ΔX sont respectivement la valeur moyenne et l'erreur commise pendant la mesure par l'appareil (1kgf/mm² = 10N/mm² = 10² GPa).

La courbe d'indentation illustrée sur la figure 4.4 représente l'évolution de la force appliquée sur la pointe d'indentation en fonction de son déplacement dans le matériau. Deux

parties distinctes sont présentées. Une première partie de charge correspondant à l'enfoncement de la pointe d'indentation jusqu'au déplacement maximal $h_{\max} = 8,35\mu\text{m}$, et une deuxième partie de décharge symbolisant le retrait de la pointe d'indentation.

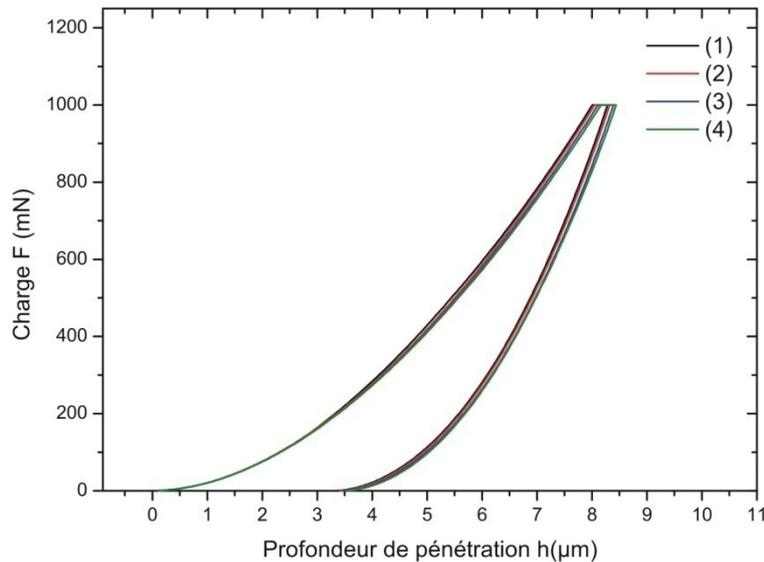


Figure 4. 4- Réponse charge/profondeur de pénétration avec une charge maximale de 1000mN sur l'échantillon $\text{Ge}_{10}\text{Se}_{90}$.

L'empreinte correspondant à la charge 1000mN est donnée par le microscope optique (x40) (Figure 4. 5). La diagonale de cette empreinte est égale à $50,30\mu\text{m}$. Pour cette charge on remarque bien la formation de fissures latérales sur 3 coins de l'empreinte.



Figure 4. 5- Observation au microscope optique (x40) de la trace d'une indentation de 1N sur l'échantillon de GeSe_9 .

Etant donné que l'apparition de microfissure suppose la dissipation d'une partie de l'énergie apportée, il est important de se poser la question de l'influence de ce phénomène sur la mesure de la dureté du matériau. Des essais effectués sur plusieurs verres de chalcogénures n'ont pas mis en évidence l'influence de la présence du système de fissuration, sur les valeurs

de dureté. Par ailleurs, dans certains cas, si la charge appliquée est trop importante, ces fissures peuvent fausser la mesure des diagonales de l'indentation[3].

La courbe d'indentation est divisée en deux secteurs, un secteur charge génère un travail total W_t (2,9 mJ) et un secteur décharge génère un travail réversible qui représente la partie du travail total élastique restituée lors de la décharge. Le travail irréversible est la partie du travail total dissipée ou stockée sous forme de contraintes résiduelles lors de la phase de charge.

➤ Pour une charge de 500mN :

Nous avons refait la même expérience pour la charge 500mN, les résultats obtenus sont reportés dans le [tableau 4.5](#) :

Tableau 4. 5- Microduretés et module d'élasticité réduit $E_{IT}/(1 - \nu^2)$ pour l'échantillon de verre chalcogénure de type GeSe9 pour une charge de 500mN.

	HM (N/mm ²)	H _V (kgf/mm ²)	HIT (N/mm ²)	$E_{IT}/(1 - \nu^2)$ (GPa)	h _{max} (nm)	W _t (nJ)	W _e /W _t	W _r /W _t
X	567	85,73	907,19	11,66	5762	990	0,59	0,57
ΔX	1	0,02	0,22	0,07	5	1	0,05	0,02

La courbe donnant l'évolution de la charge en fonction de la profondeur de pénétration est représentée par la [figure 4.6](#) avec une charge maximale de 500 mN, l'empreinte correspondante est représentée sur la [figure 4.7](#)

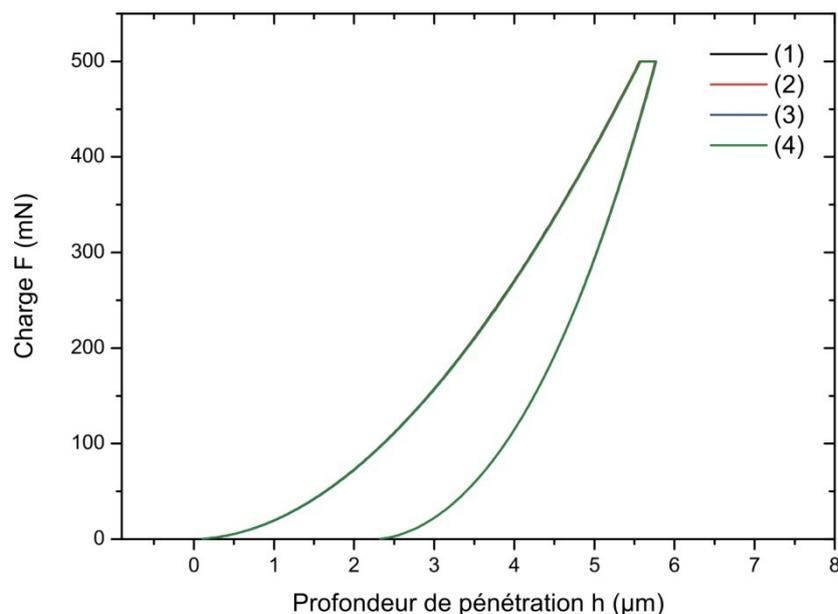


Figure 4. 6- Réponse charge/profondeur de pénétration avec une charge maximale de 500mN sur l'échantillon Ge₁₀Se₉₀.

Pour une charge de 500mN, les fissures latérales n'apparaissent pas pour notre échantillon au microscope optique (Figure 4. 7) contrairement à ce qui apparaît pour des échantillons Ge10Se90 pour 500mN dans les travaux de J.P Guin [3].

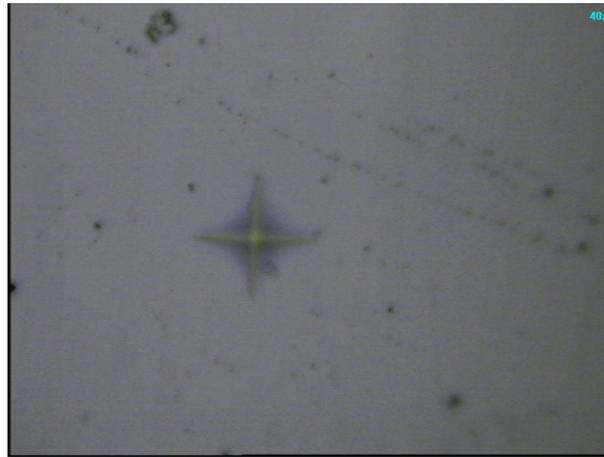


Figure 4. 7- Observation au microscope optique (x40) de la trace d'une indentation de 500mN sur l'échantillon de GeSe₉.

➤ Pour une charge de 300mN :

La courbe donnant l'évolution de la charge en fonction de la profondeur est représentée par la figure 4. 8 avec une charge maximale de 300mN ainsi que l'empreinte lui correspondant et qui est donnée par le microscope optique (x40) (Figure 4. 9). Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 4.6.

Tableau 4. 6- Microduretés et module d'élasticité réduit $E_{IT}/(1 - \nu^2)$ pour l'échantillon de verre chalcogénure de type GeSe₉ pour une charge de 300mN.

	HM (N/mm ²)	HV (kgf/mm ²)	HIT (N/mm ²)	$E_{IT}/(1 - \nu^2)$ (GPa)	h_{max} (nm)	W_t (nJ)	W_e/W_t	W_r/W_t
X	583	86,52	915	12,32	4380	450,40	0,57	0,43
ΔX	2	0,63	6	0,06	11	0,12	0,01	0,06

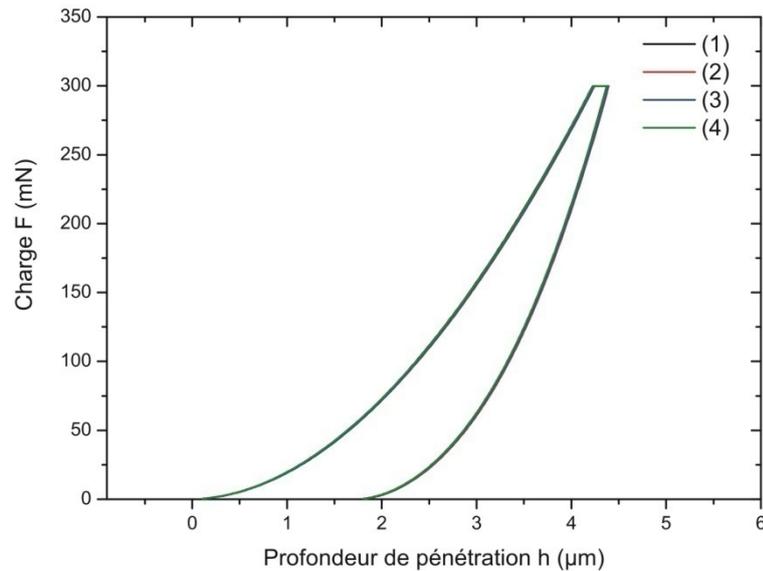


Figure 4. 8- Réponse charge/profondeur de pénétration avec une charge maximale de 300mN sur l'échantillon Ge₁₀Se₉₀.

Les réponses charge/profondeur de pénétration sont superposées ce qui signifie que la surface de notre échantillon est plane et propre (pas de contaminations à la surface).

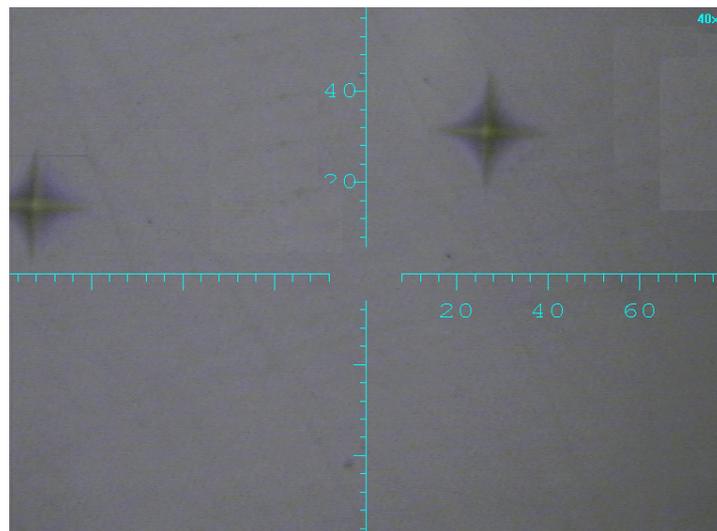


Figure 4. 9- Observation au microscope optique (x40) de la trace d'une indentation de 300mN sur l'échantillon de GeSe₉.

Nous avons pris pendant tous nos mesures le soin de respecter la distance entre une indentation et une autre, qui doit être largement supérieure à la taille de l'empreinte, pour éviter l'effet d'une empreinte sur l'autre.

➤ Pour une charge de 100mN

Pour une charge de 100mN, la profondeur maximale atteinte par l'indenteur est $h_{\max}=2461,1\pm 8,38$ (nm), si nous la comparons avec l'épaisseur de notre échantillon qui est égale à 5mm, l'indenteur est sur la surface de l'échantillon ; alors cette technique de

microindentation nous permet donc de faire une caractérisation mécanique de la surface l'échantillon.

Tableau 4. 7- *Microduretés et module d'élasticité réduit $E_{IT}/(1 - \nu^2)$ pour l'échantillon de verre chalcogénure de type GeSe9 pour une charge de 100mN.*

	HM (N/mm ²)	H _V (kgf/mm ²)	HIT (N/mm ²)	$E_{IT}/(1 - \nu^2)$ (GPa)	h _{max} (nm)	W _t (nJ)	W _e /W _t	W _r /W _t
X	599	86,81	918	13,17	2461	84,77	0,57	0,44
ΔX	4	0,72	7	0,05	8	0,20	0,01	0,02

La courbe donnant l'évolution de la charge en fonction de la profondeur est représentée par la **figure 4.10** avec une charge maximale de 100mN

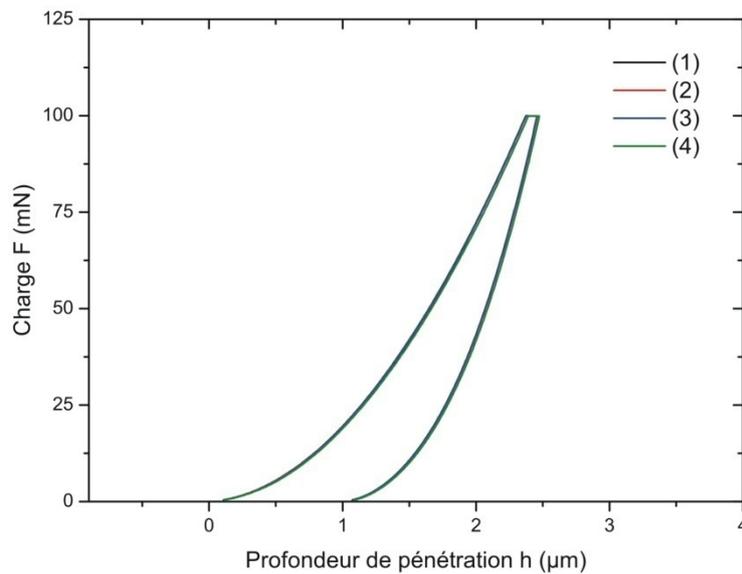


Figure 4. 10- *Réponse charge/profondeur de pénétration avec une charge maximale de 100mN sur l'échantillon Ge₁₀Se₉₀.*

La taille de l'empreinte varie en fonction de la charge appliquée, pour 100mN la diagonale de l'empreinte est inférieure à 10µm (**Figure 4.11**), tandis que pour une charge égale à 1000mN la diagonale de l'empreinte est supérieure à 50µm.

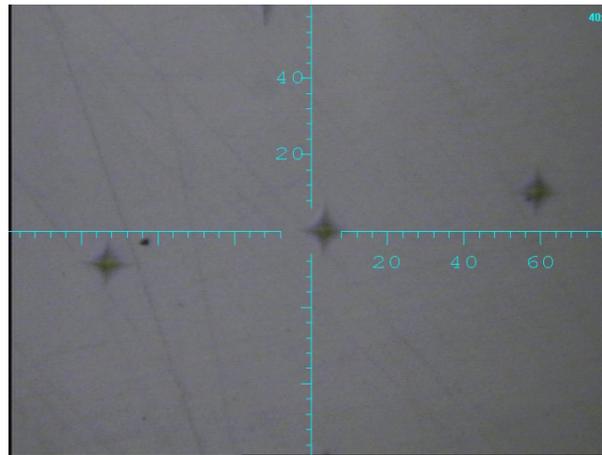


Figure 4. 11- Observation au microscope optique (x40) de la trace d'une indentation de 100mN sur l'échantillon de GeSe₉.

➤ Pour une charge de 50mN

Pour une charge de 50mN, la profondeur atteinte est de 1,6μm (Tableau 4. 8) ce qui permet de nous donner des informations sur l'état de surface. La courbe représentant l'évolution de la charge en fonction de la profondeur est représentée sur la figure 4.12.

Tableau 4. 8- - Microduretés et module d'élasticité réduit $E_{IT}/(1 - \nu^2)$ pour l'échantillon de verre chalcogénure de type GeSe₉ pour une charge de 50mN.

	HM (N/mm ²)	HV (kgf/mm ²)	HIT (N/mm ²)	$E_{IT}/(1 - \nu^2)$ (GPa)	h_{max} (nm)	W_t (nJ)	W_e/W_t	W_r/W_t
X	619	90	955	13,54	1691	29,49	0,56	0,44
ΔX	7	1	14	0,07	10	0,13	0,02	0,01

En partant vers les petites charges, l'indenteur n'atteint une grande profondeur (1,6μm), et puisque c'est un microindenteur, nous n'espérons pas avoir de bons résultats pour les petites charges, et dans ce cas il est conseillé d'utiliser un nano-indenteur.

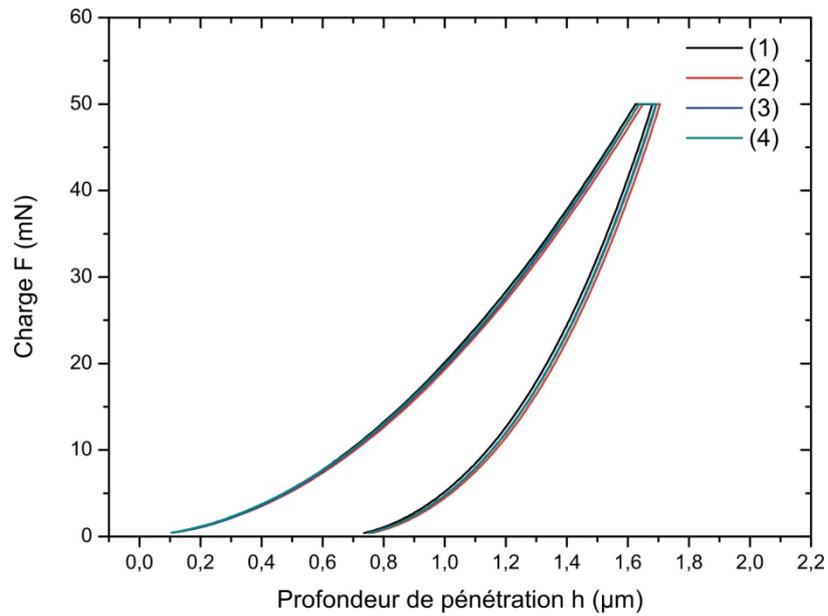


Figure 4. 12- Réponse charge/profondeur de pénétration avec une charge maximale de 50mN sur l'échantillon $Ge_{10}Se_{90}$.

La figure 4.13, montre trois empreintes pour la charge 50mN, leurs diagonales ne dépassent pas 8 μm .

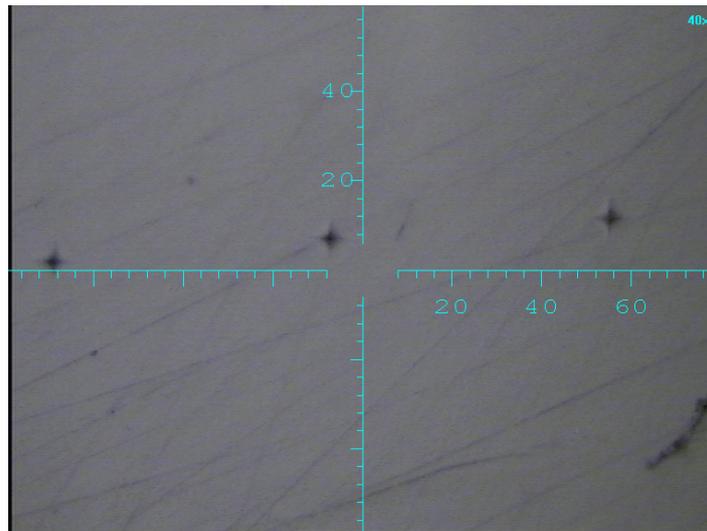


Figure 4. 13- Observation au microscope optique (x40) de la trace d'une indentation de 50mN sur l'échantillon de $GeSe_9$.

➤ Pour une charge de 30 mN

Les résultats obtenus pour cette charge sont reportés dans le **tableau 4.9** :

Tableau 4. 9- *Microduretés et module d'élasticité réduit $E_{IT}/(1 - \nu^2)$ pour l'échantillon de verre chalcogénure de type GeSe9 pour une charge de 30mN.*

	HM (N/mm ²)	HV (kgf/mm ²)	HIT (N/mm ²)	$E_{IT}/(1 - \nu^2)$ (GPa)	h_{max} (nm)	W_t (nJ)	W_e/W_t	W_r/W_t
X	708	87,71	928	13,65	1308	13,78	0,55	0,45
ΔX	4	0,78	8	0,04	4	0,03	0,01	0,03

La **figure 4.14** représente la variation de la charge en fonction de la profondeur pour une charge maximale de 30mN.

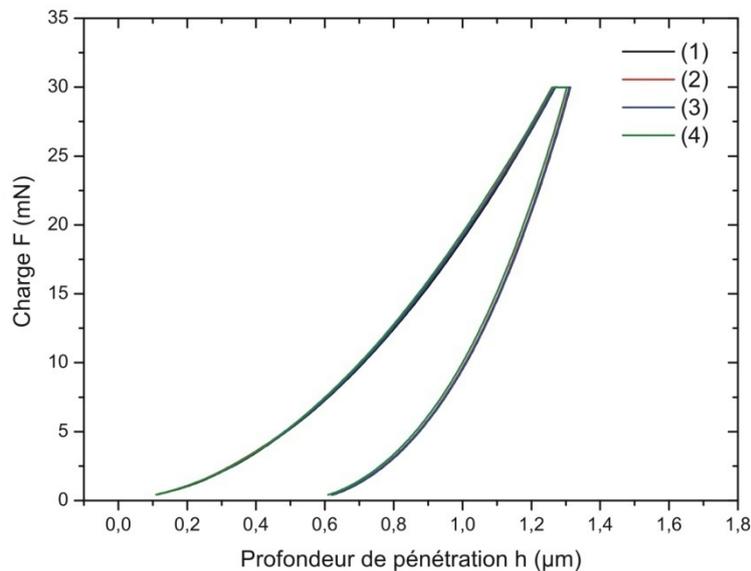


Figure 4. 14- *Réponse charge/profondeur de pénétration avec une charge maximale de 30mN sur l'échantillon Ge₁₀Se₉₀.*

Plus les charges diminuent et plus les empreintes sont petites ; pour 30 mN, les diagonales sont inférieures à 5μm.

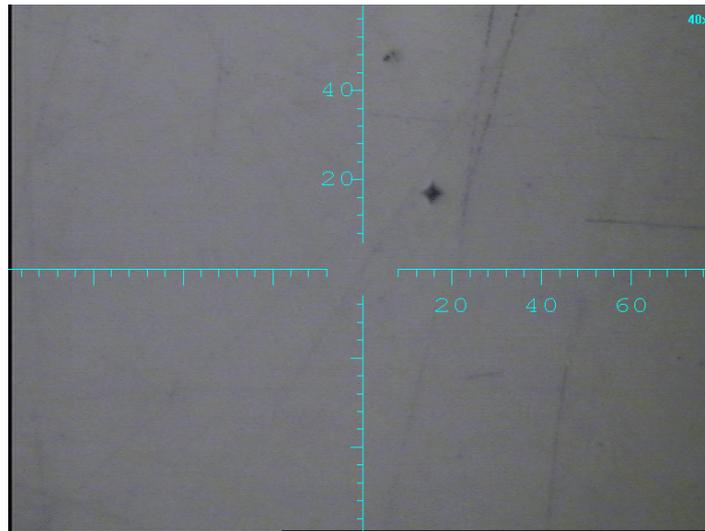


Figure 4. 15- Observation au microscope optique (x40) de la trace d'une indentation de 30mN sur l'échantillon de GeSe₉.

En conclusion, plus les charges augmentent et plus les caractéristiques diminuent en effet pour les charges de 1000 mN des fissurations sont observées montrant l'endommagement en surface du matériau allant jusqu'à 8,35 μ m de profondeur dépassant ainsi la zone d'élasticité.

IV.3.2.5 Variation des propriétés mécaniques en fonction de la charge appliquée

IV.3.2.5.1 Module d'élasticité réduit E_r en fonction de la charge

Remarque : le module réduit donné par microindenteur est donné par :

$$E_r = \frac{E}{(1 - \nu^2)} \quad (5)$$

Où E est le module d'élasticité du matériau (module de Young), et ν : le coefficient de Poisson du matériau.

Le **tableau 4.10** représente les valeurs du module d'élasticité réduit en fonction de la charge.

Tableau 4. 10- E_r en fonction de la charge.

F(mN)	30	50	100	300	500	1000
E_r (GPa)	13,65	13,54	13,17	12,32	11,66	10,88
ΔE_r (GPa)	0,04	0,07	0,051	0,06	0,07	0,32

Le module réduit décroît avec l'augmentation de la charge justifiant les fissurations que nous avons observé pour $F=1000$ mN (**Figure 4. 16**).

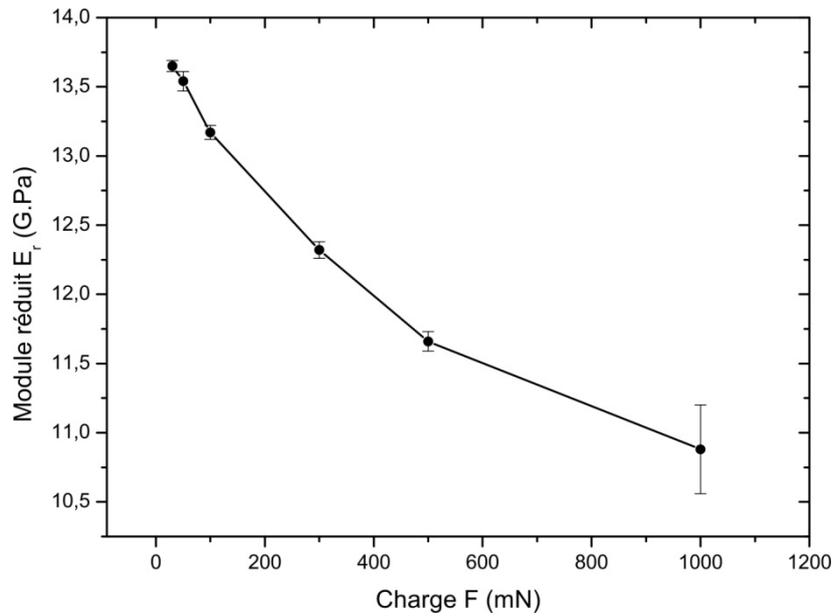


Figure 4. 16- Module d'élasticité réduit en fonction de la charge appliquée.

Le **tableau 4.11** regroupe les valeurs du module de Young calculé à partir de la relation (5).

Tableau 4. 11- Module de Young E.

F(mN)	30	50	100	300	500	1000
E(GPa)	12,37	12,27	11,94	11,17	10,56	9,86

Le module de Young calculé à partir de la relation (5) et le module de Young obtenu par les ultrasons ($E=12,8 \pm 0.5$ GPa) sont comparables pour les charge 30 mN, 50mN, 100 mN.

IV.3.2.5.2 Dureté Meyer en fonction de la charge

La dureté Meyer « indentation Hardness » est définie comme le rapport de la force maximale appliquée à l'aire du contact projetée estimée par l'enfoncement et la méthode d'Oliver et Pharr (chapitre 3), elle peut être estimée par la mesure de l'empreinte résiduelle après décharge.

Le **tableau 4. 12** regroupe les différentes valeurs de dureté Meyer, que nous avons obtenus.

Tableau 4. 12- HIT en fonction de la charge

F(mN)	30	50	100	300	500	1000
HIT(N/mm ²)	928	955	918	915	907,19	894
ΔH IT(N/mm ²)	8	14	7	6	0,22	7

En traçant la dureté Meyer en fonction de la charge appliquée, nous remarquons bien une décroissance de cette dureté avec la charge (**Figure 4. 17**).

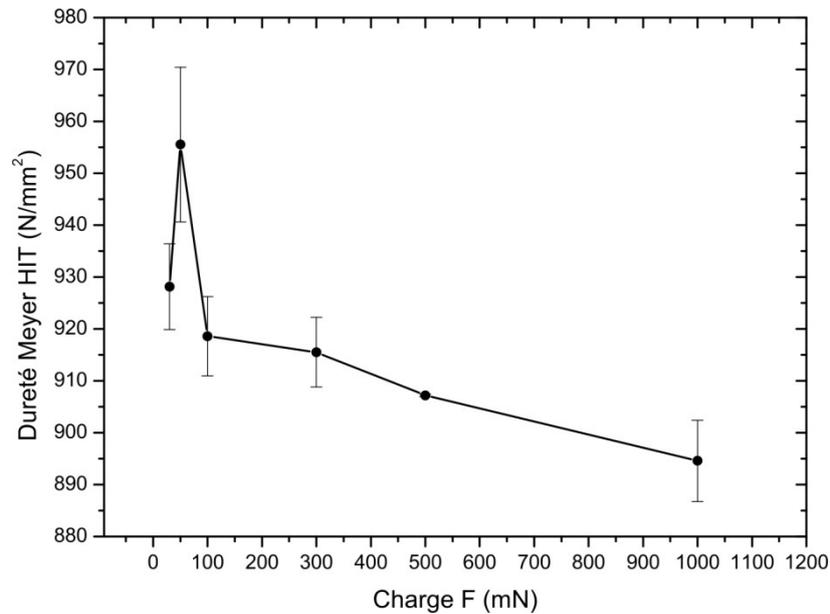


Figure 4. 17- Dureté Meyer en fonction de la charge appliquée.

IV.3.2.5.3 Dureté Vickers en fonction de la charge

La dureté Vickers ou dureté réelle est définie comme étant le rapport de la force maximale par rapport à la surface projetée de contact estimée par mesure de l’empreinte résiduelle après décharge. Le microindenteur Fischer nous donne seulement une estimation de cette valeur. Le [tableau 4. 13](#) regroupe les valeurs moyennes de la dureté Vickers que nous avons obtenues en fonction de la charge.

Tableau 4. 13- HV en fonction de la charge

F(mN)	30	50	100	300	500	1000
HV(kgf/mm ²)	87,71	90,30	86,81	86,52	85,73	84,54
Δ HV(kgf/mm ²)	0,78	1,41	0,72	0,63	0,02	0,74

Nous remarquons aussi une décroissance de la dureté Vickers avec la charge. La tenue mécanique diminue en fonction de la charge ([Figure 4. 18](#)).

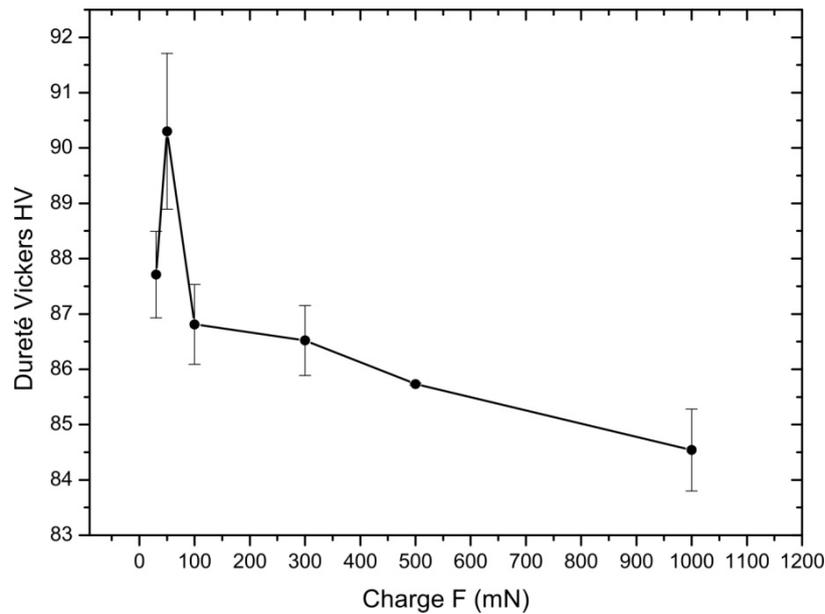


Figure 4. 18- Dureté Vickers en fonction de la charge appliquée.

La dureté Meyer et la dureté Vickers sont théoriquement proportionnelles (voir la relation (6) et (7)), on remarque bien cette proportionnalité dans les courbes représentatives de ces duretés (figure 4. 17et figure 4. 18).

IV.3.2.5.4 Dureté Martens en fonction de la charge

La dureté Martens est la seule dureté estimée à partir de la profondeur de pénétration h correspondant à la charge maximale appliquée ; cette dureté ne tient pas compte de l'affaissement. Le tableau 4. 14, donne les valeurs de la dureté Martens pour les différentes charges appliquées

Tableau 4. 14- HM en fonction de la charge.

F(mN)	30	50	100	300	500	1000
HM(N/mm ²)	708,18	619,82	599,91	583,41	567,91	546,41
Δ HM(N/mm ²)	4,91	7,07	4,42	2,99	1,24	9,24

La dureté Martens atteint sa valeur maximale $HM=708,18\pm 4,91$ (N/mm²) pour la charge 30mN. En augmentant la charge, la dureté Martens diminue. L'allure de la courbe représentative de la dureté Martens HM (Figure 4. 19) en fonction de la charge est différente de celle de la dureté Vickers et la dureté Meyer.

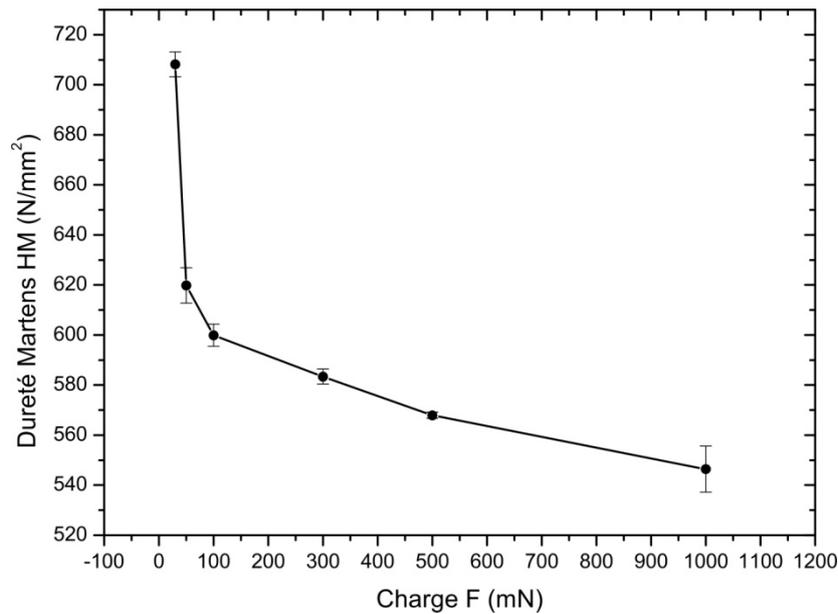


Figure 4. 19- Dureté Martens en fonction de la charge appliquée.

Nous concluons que les verres chalcogénures $\text{Ge}_{10}\text{Se}_{90}$ sont caractérisés par des propriétés mécaniques assez faibles, des faibles modules élastiques ($11,3 \pm 2,5$ GPa) si on les compare aux autres types de verres, citons par exemple les verres métalliques ZrCuAlNi avec des modules de Young plus élevés (84.4 ± 0.8 GPa) [4].

IV.3.3 Mesure de La dureté à partir des empreintes

IV.3.3.1 Principe

Le but de cette partie est de faire une comparaison entre les duretés données par le Fischer et celles mesurées par les essais de dureté classiques, en commençant par une brève définition de la dureté.

La dureté d'un matériau définit la résistance qu'oppose une surface de l'échantillon à la pénétration d'un corps plus dur ($H = F/A_p$, F est la force appliquée et A_p l'aire projetée de l'empreinte laissée après le test d'indentation). La mesure de dureté par pénétration intense est un des essais les plus couramment pratiqués. Le principe est simple : un pénétrateur indéformable de géométrie connue laisse une empreinte dans le matériau à tester. On mesure les dimensions de l'empreinte et on en déduit la dureté. Il existe une grande variété d'essais de dureté possibles : Brinell (HB), Rockwell (HR), Vickers (HV)...., etc.

On profite des empreintes laissées par le microindenteur pour mesurer la dureté. Dans notre cas un indenteur Vickers en diamant de forme pyramidale à base carré a été utilisé ; l'angle au sommet entre faces opposées est de 136° , et l'angle entre arêtes est de 148° . Dans le cas d'un indenteur Vickers la projection sur la surface de l'empreinte de déformation permanente sera de forme carrée et la mesure du diagonales $2a$ (Figure 4. 20) permet de calculer la dureté Vickers [3] :

$$H_V = \frac{2P \cdot \sin\left(\frac{136}{2}\right)}{(a)^2} \approx \frac{0.4636P}{(a)^2} \quad (6)$$

Avec P en Newton, et a en mètres.

H_V est en fait le rapport de la charge appliquée à la surface de contact indenteur/matériau. Elle s'exprime en GPa ou en unité H_V .

Toutefois, une mesure plus fondamentale de la dureté est obtenue en prenant la valeur de la pression moyenne au contact, c'est-à-dire le rapport de la charge appliquée à la surface projetée. On définit alors la dureté Meyer[3]

$$H = HIT = \frac{P}{2a^2} \quad (7)$$

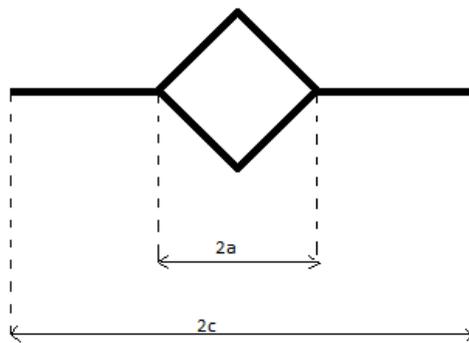


Figure 4. 20- Schéma de principe d'une indentation Vickers, a : rayon de l'empreinte, c : demi longueur de la fissure.

IV.3.3.2 Comparaison entre les duretés calculées par le Fischer et mesurées à partir de l'empreinte :

Sur un autre échantillon, nous avons refait les tests de microindentation pour des charges allant de 100mN à 1000mN avec un pas de 100mN, nous avons appliqué les relations (6) et (7), les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 4.12, avec H_V , HIT , sont respectivement dureté Vickers et Meyer mesurées par le Fischer et H_{V_m} et HIT_m sont les duretés calculées à partir des relation (6) et (7).

Tableau 4. 15- Les valeurs des duretés Vickers et Meyer données par les Fischer et mesurées à partir des empreintes laissées par l'indenteur.

F (mN)	HV (kgf/mm ²)	Δ HV (kgf/mm ²)	HV _m (kgf/mm ²)	Δ HV _m (kgf/mm ²)	HIT (N/mm ²)	Δ HIT (N/mm ²)	HIT _m (N/mm ²)	Δ HIT _m (N/mm ²)
100	86	21	119	3	916	225	1280	39
200	93	1	183	5	987	12	1978	62
300	91	1	307	32	973	15	3307	343
400	90	1	106	1	956	12	1140	13
450	90	0,83	87	6	957	9	9423	69
500	90	0,86	78	17	954	9	843	181
600	84	13	90	10	891	142	967	109
700	89	0,74	84	5	948	8	906	50
800	82	15	76	0,4	875	158	825	4
900	81	14	76	5	861	152	824	52
1000	87	1,	73	0,5	921	14	791,42	5

Sur la [figure 4. 21](#) et la [figure 4. 22](#) l'écart entre les valeurs données par le Fisher et mesurées à partir des empreintes, correspond aux erreurs dues à la mesure (microscope optique).

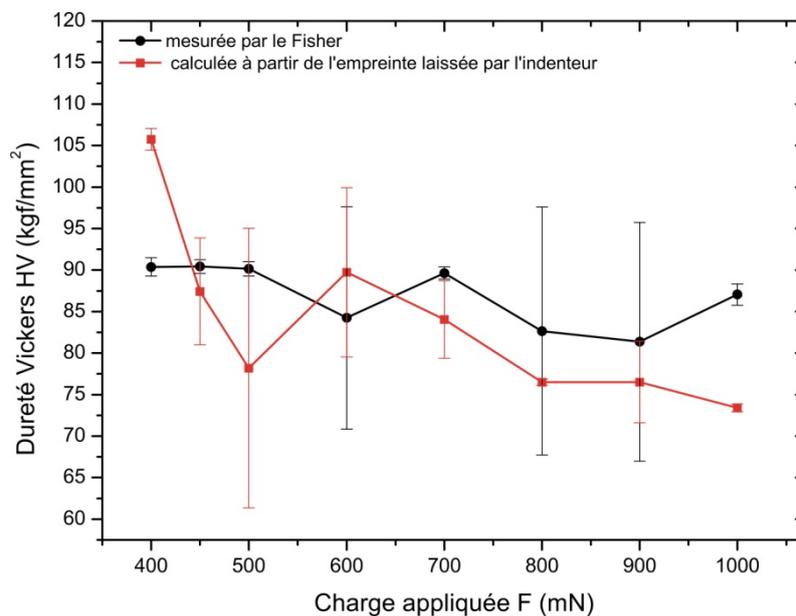


Figure 4. 21- Comparaison entre la dureté Vickers donnée par le Fischer et la dureté mesurée à partir des empreintes.

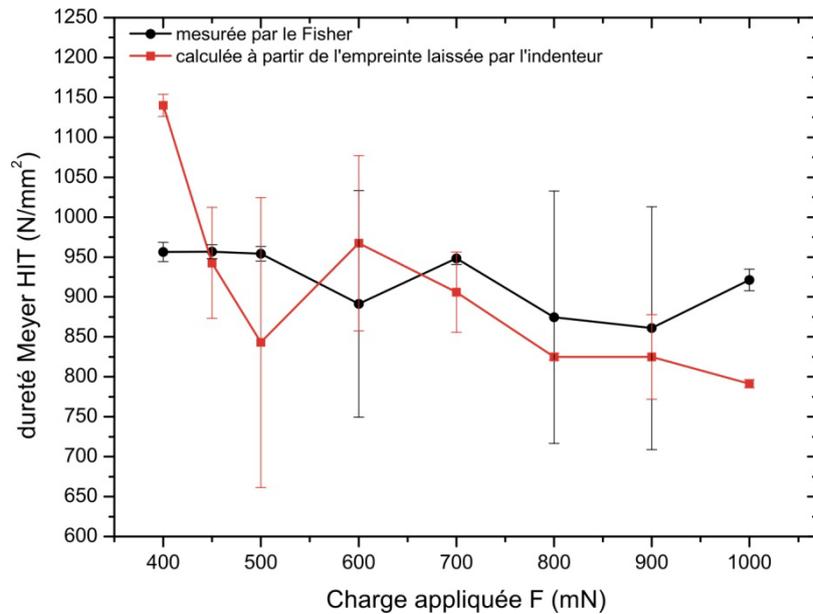


Figure 4. 22- Comparaison entre la dureté Meyer donnée par le Fischer et la dureté mesurée à partir des empreintes.

Les mesures effectuées par J.P. Guin[3] sur la gamme 0.5N-10N n'ont pas montré d'effet de charge ni sur les compositions verrières à base de silice, ni sur les verres de chalcogénures (variation maximale de quelques pour-cent), et dans cette expérience nous avons obtenu aussi des variations des propriétés mesurées en fonction de la charge ce qui signifie que la charge appliquée sur l'indenteur influe sur les valeurs des modules réduits et la duretés . Nous n'avons pas travaillé avec des charges plus de 1000mN pour éviter les problèmes de fissuration et écaillage.

Dans la suite de document nous n'allons présenter que la dureté Martens car les valeurs données par le Fischer de la dureté Vickers et Meyer ne sont pas exactement suffisantes, parce que le Fisher présente certaines limites lors de l'estimation de l'aire de contact.

IV.4 Influence du laser sur les verres chalcogénures $\text{Ge}_{10}\text{Se}_{90}$

Les verres chalcogénures montrent différents changements électroniques et structurales, lorsqu'on les expose à une source d'irradiation; dans cette section nous allons étudier l'influence des énergies de subband-gap sur les propriétés mécaniques des verres.

Selon Tanaka, nous pouvons distinguer deux états distincts :

L'état post irradiation : il s'agit de l'état de verre après avoir été irradié ; le verre n'est plus irradié, mais ses propriétés ont été affectées par sa période d'irradiation.

L'état irradié : il s'agit de l'état sous irradiation, les propriétés du verre ont été affectées depuis l'instant où l'irradiation a commencé, mais sont toujours influencées par l'irradiation présente.

Nous allons étudier les propriétés mécaniques dans l'état post irradiation. Dans un premier temps nous allons décrire les conditions d'irradiation, et dans un seconde temps décrire l'essai mécanique. Nous discuterons ensuite les résultats et leur interprétation.

Dans le cadre des phénomènes photoinduits, les propriétés mécaniques sont sensibles à différentes paramètres : intensité de la source d'irradiation, longueur d'onde, dimensions du verre ou encore distance entre l'échantillon et la source d'irradiation (le laser), une augmentation de cette distance produit une baisse d'intensité du faisceau laser car ce dernier était très dispersif du fait du montage utilisé.

Nous avons irradié l'échantillon de verre chalcogénures avec un laser continu, avec une longueur d'onde $\lambda = 800\text{nm}$ ($E=1.54\text{eV}$), Les verres sont irradiés dans le domaine de subband-gap la puissance de sortie du faisceau est de 400mW. L'intensité du laser est calculée comme étant le rapport $P_L/\pi R_s^2$ [5] où P_L est la puissance émise par le laser et R_s le rayon du spot, donc pour une puissance émise par le laser égale à 400mW et un rayon de spot égale à 1mm, l'intensité est égale à $12,74 \text{ W/cm}^2$.

IV.4.1 Faible intensité du laser

Pour obtenir une faible intensité du laser, la distance utilisée entre la source laser est l'échantillon est 5cm. Nous avons irradié le verre pendant 20minute ensuite 30minute dans les mêmes conditions.

Afin de mesurer les propriétés mécaniques après irradiation, le verre $\text{Ge}_{10}\text{Se}_{90}$ est soumis à un essai de microindentation, selon le même principe que dans la section 3.2. Le test est réalisé sous température ambiante (22°C), sur la zone où le spot du faisceau laser a été focalisé. Notons que les mesures du modules de Young et dureté, se font immédiatement après irradiation, on accède donc aux propriétés après irradiation et non sous irradiation.

IV.4.1.1 Après 20minute d'irradiation par laser

Les mesures sont faites pour les charges appliquées de 30mN à 300mN. Les valeurs du module de Young réduit, et de la dureté sont données dans les tableaux 4.16 et 4.17 :

Tableau 4. 16- *Le module d'élasticité réduit en fonction de la charge après 20minute d'irradiation.*

F(mN)	30	300
E_r (GPa)	14,28	14,10
ΔE_r (GPa)	0,20	0,06

Tableau 4. 17- *La dureté Martens en fonction de la charge après 20minute d'irradiation.*

F(mN)	30	300
HM (N /mm ²)	630	625
Δ HM (N /mm ²)	7	2

IV.4.1.2 Après 30 minutes d'irradiation

Nous avons refait le test de microindentation sur le même échantillon après 30 minutes d'irradiation, pour des charges appliquées de 30mN, 300mN et 1000mN. Les résultats obtenus sont les suivants:

- Pour une charge de 1000 mN

	HM (N/mm ²)	$E_{IT}/(1 - \nu^2)$ (GPa)	Wt (nJ)	We (nJ)	Wr (nJ)
X	616	13,71	2656	1423	1233
ΔX	6	0,16	22	33	56

- Pour une charge de 300 mN

	HM (N/mm ²)	$E_{IT}/(1 - \nu^2)$ (GPa)	Wt (nJ)	We (nJ)	Wr (nJ)
X	627	14,16	428,93	233,54	195,39
ΔX	5	0,19	0,95	1,34	0,82

- Pour une charge de 30 mN

	HM (N/mm ²)	$E_{IT}/(1 - \nu^2)$ (GPa)	Wt (nJ)	We (nJ)	Wr (nJ)
X	638	14,45	13,45	7,36	6,09
ΔX	6	0,06	0,06	0,03	0,08

Le module d'élasticité réduit et la dureté Martens sont données dans les tableaux 4.18 et 4.19.

Tableau 4. 18- *Le module d'élasticité réduit en fonction de la charge après 30minute d'irradiation.*

F(mN)	30	300	1000
E (GPa)	14,45	14,16	13,71
ΔE_r (GPa)	0,06	0,19	0,16

Tableau 4. 19- *La dureté Martens en fonction de la charge après 30minute d'irradiation.*

F(mN)	30	300	1000
HM(N /mm ²)	638	627	616
Δ HM (N /mm ²)	6	5	6,

IV.4.1.3. Après 48heures sans irradiation

Nous avons laissé le même échantillon, après avoir été irradié, sous une lumière ambiante, sans aucune exposition au laser pendant plus de 48heures, les résultats sont reportés dans les tableaux suivants

- Pour une charge de 1000 mN

	HM (N/mm ²)	$E_{IT}/(1 - \nu^2)$ (GPa)	Wt (nJ)	We (nJ)	Wr (nJ)
X	614	13,45	2644	1413	1230
ΔX	7	0,07	13	46	43

- Pour une charge de 300 mN

	HM (N/mm ²)	$E_{IT}/(1 - \nu^2)$ (GPa)	Wt (nJ)	We (nJ)	Wr (nJ)
X	632	14,08	427,35	237,30	190
ΔX	2	0,06	0,59	0,99	1

Les tableaux 4.20 et 4.21 représentent les modules réduits obtenus et les duretés Martens.

Tableau 4. 20- *Le module d'élasticité réduit en fonction de la charge après 48heures sans irradiation.*

F(mN)	300	1000
E (GPa)	14,08	13,45
ΔE_r (GPa)	0,06	0,07

Tableau 4. 21- *La dureté Martens en fonction de la charge après 48heures sans irradiation.*

F(mN)	300	1000
HM(N /mm ²)	632	614
Δ HM(N /mm ²)	2	7

La comparaison entre l'énergie avant irradiation et après 30 minutes d'irradiation, montre que les changements photoinduits dans les verres chalcogénures se produisent avec une faible énergie dissipée (21nJ, 47 nJ).

IV.4.1.4 Comparaison entre les différentes courbes charge /profondeur de pénétration avant et après irradiation

➤ Pour une charge de 1000 mN

Une différence entre les réponses charge/profondeur avant et après irradiation est visible. Les réponses après 30 minutes d'irradiation et après 48heures sont superposées. Nous remarquons aussi une réduction de la profondeur de pénétration par 8% après irradiation.

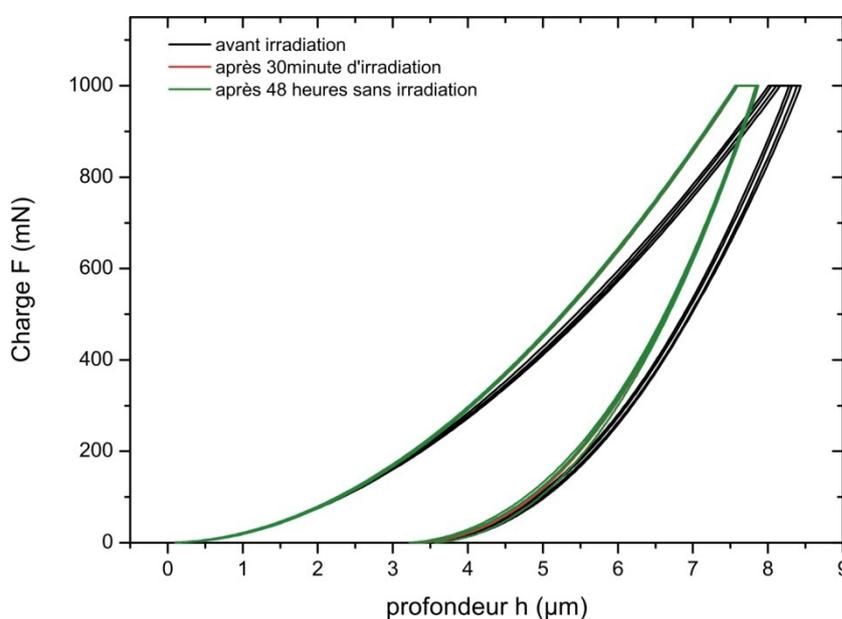


Figure 4. 23- Réponse charge/profondeur de pénétration avec une charge maximale de 1000mN sur l'échantillon Ge₁₀Se₉₀ avant et après irradiation par laser.

➤ Pour une charge de 300 mN

La profondeur de pénétration maximale pour une charge appliquée de 300mN change de 4380,3 nm avant irradiation à 4232,06 nm après irradiation ; nous pensons que ce changement est dû à la formation d'une couche d'oxyde causée par la lumière du laser « photooxydation », puisque pour des charge faibles (10 mN, 30mN, 50mN) les valeurs de dureté et module d'élasticité réduits avant et après irradiation sont proches (Figure 4. 26), mais pour des grandes charges la différence entre ces valeurs est grande, alors nous concluons que le matériau est devenu plus dur grâce à la formation d'une couche d'oxyde.

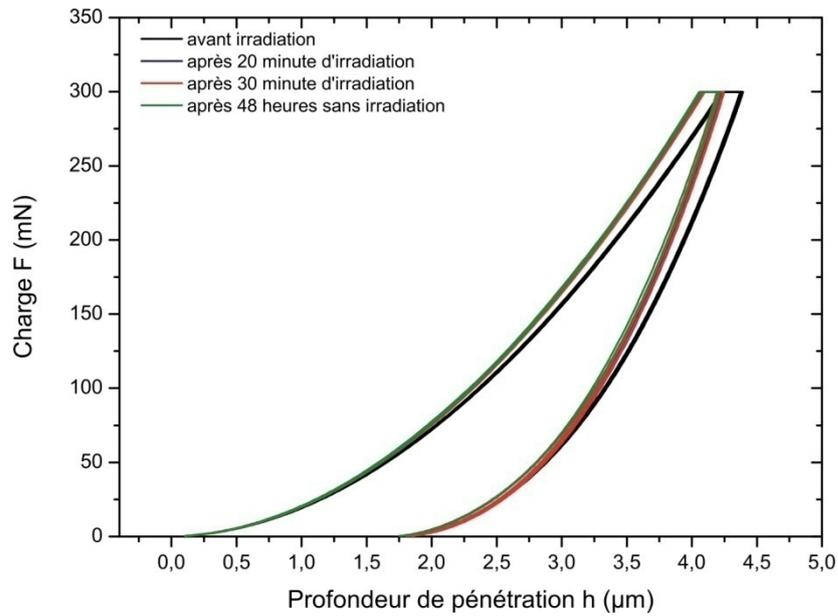


Figure 4. 24- Réponse charge/profondeur de pénétration avec une charge maximale de 300mN sur l'échantillon $Ge_{10}Se_{90}$ avant et après irradiation par laser.

➤ Pour une charge de 30 mN

Pour toutes les charges nous remarquons le même changement au niveau des réponses charge/profondeur

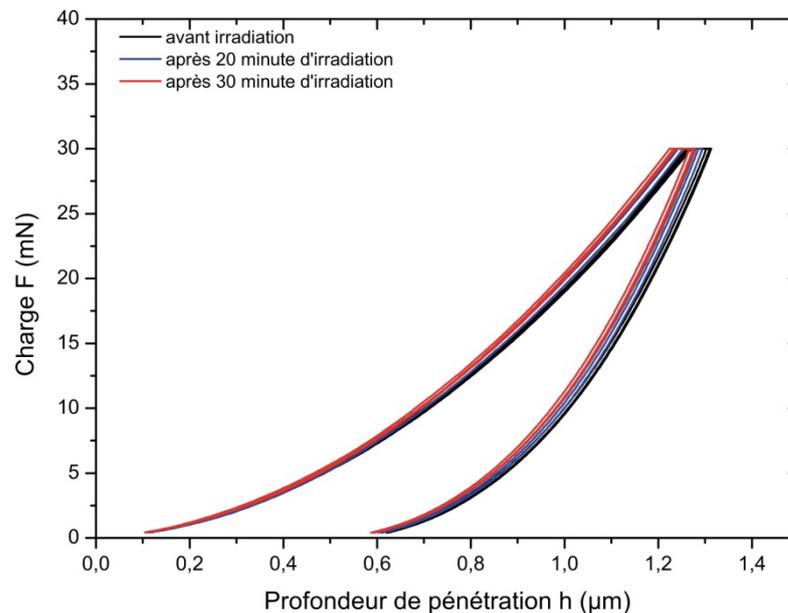


Figure 4. 25- Réponse charge/profondeur de pénétration avec une charge maximale de 30mN sur l'échantillon $Ge_{10}Se_{90}$ avant et après irradiation par laser.

IV.4.1.5 Comparaison entre les différentes propriétés mécaniques avant et après irradiation

La figure 4. 26 montre le module réduit en fonction de la charge appliquée dans les quatre situations : avant irradiation, après 20 minutes irradiation, après 30 minutes irradiation, et

après 48 heures sans aucune exposition au laser. Une augmentation importante du module après 20 minutes d'irradiation est constatée. Après 30 minutes, le module augmente encore mais avec un faible pourcentage si on compare les valeurs avec celle de la première irradiation. Après 48 heures sans aucune exposition au laser, nous remarquons qu'il n'y a pratiquement pas un changement significatif, une faible diminution du module réduit par rapport aux valeurs données après 30 minutes d'irradiation, ce qui signifie que le verre est relaxé après les 48 heures sans irradiation. Nous concluons que les changements photoinduits dans les propriétés mécaniques qui se produisent dans les verres de chalcogénure sous illumination par la lumière de subband-gap sont accompagnés par des relaxations structurelles.

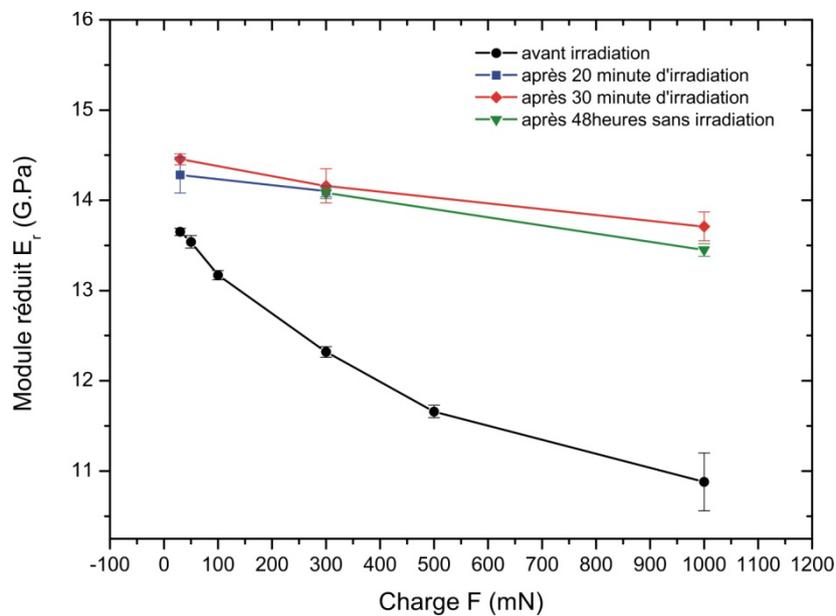


Figure 4. 26- *Variation du module d'élasticité réduit E_r en fonction de la charge, avant et après irradiation.*

Pour la dureté Martens (Figure 4.27), nous remarquons le même phénomène, une augmentation de la dureté après chaque irradiation est observée.

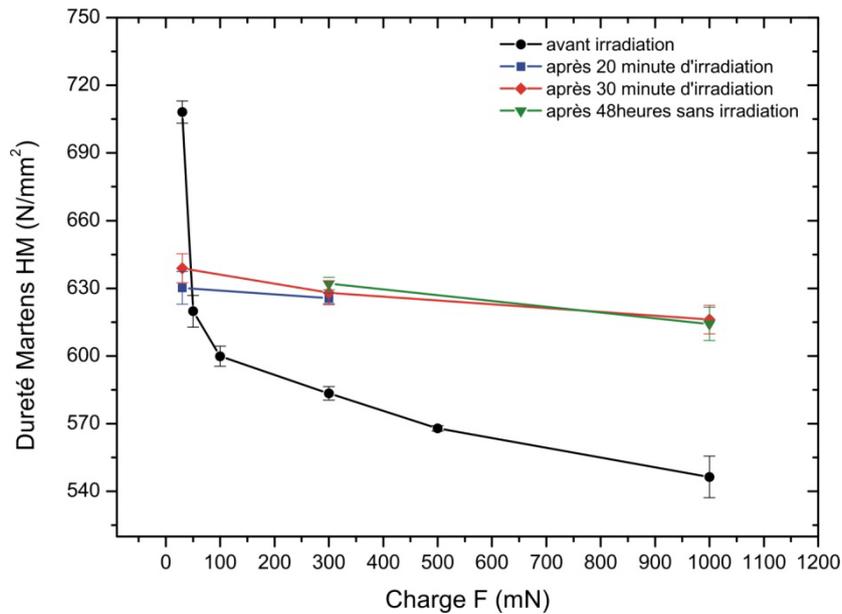


Figure 4. 27- *Variation de la dureté Martens en fonction de la charge, avant et après irradiation.*

Après l'irradiation, les résultats donnés par la microindentation montrent une augmentation du module de Young et aussi de la dureté Martens après 20 et 30 minutes d'irradiation. Nous concluons que les propriétés mécaniques montrent une augmentation en fonction du temps d'irradiation. Cette augmentation des propriétés mécaniques signifie que le matériau devient ductile sous irradiation : c'est le phénomène « effet photo-plastique positive PPE ».

Concernant le module de Young, les valeurs sont en accord avec les travaux de Trunov [6], mais pour la dureté ce n'est pas le cas, tous les travaux de Trunov montrent une diminution dans la valeur de la dureté (nanodureté) après irradiation.

IV.4.1.6 Relaxation

Les systèmes binaires $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ ont été étudiés par calorimétrie, en particulier par l'équipe de P.Lucas, ce qui permet de comprendre quelques points fondamentaux concernant les phénomènes photoinduits dans ces systèmes. P.Lucas et al ont analysé la photorelaxation par MDSC dans différents systèmes [7]. Suite à la trempe, un verre sous sa T_g , est un solide hors équilibre qui possède un excédent d'entropie et de volume, par rapport à son équilibre thermodynamique ; cet excédent est d'autant plus important que la trempe est sévère. La relaxation structurale, phénomène thermiquement activée, et le processus isotherme qui conduit le verre à diminuer son volume ou son entropie pour atteindre l'équilibre thermodynamique : le verre relaxe son volume/entropie. Lorsqu'un verre hors équilibre est irradié, il se produit une relaxation structurale caractérisée par une cinétique excessivement rapide par rapport à la relaxation thermiquement activée, c'est le phénomène de « photorelaxation ». Il se produit sans aucune contribution thermique du laser [5].

L'absorption de photons par les verres chalcogénures, la création d'excitons et leur recombinaison non-radiatives contribuent à la relaxation structurale en accélérant le processus. Le verre Ge₁₀Se₉₀ possède par exemple un temps de relaxation d'enthalpie de l'ordre de 4 à 6 ans à 20 °C qui, sous irradiation laser avec des énergies de photons inférieures au band gap, est réduit à quelques minutes[8].

Si la photorelaxation permet d'accélérer le processus de relaxation, elle ne permet pas une relaxation complète jusqu'à l'équilibre thermodynamique ; lorsque le verre est déjà relaxé thermiquement l'essentiel de son excès d'entropie, l'irradiation ne contribue pas à réduire cet excès, au contraire, elle provoque une augmentation[9] : un verre hors équilibre va relaxer sous irradiation mais seulement jusqu'à un certain seuil, sans atteindre l'équilibre thermodynamique. A l'opposé, un verre déjà relaxé thermiquement va accroître son entropie sous irradiation jusqu'à atteindre ce même seuil.

La relaxation est donc fortement assistée par irradiation, et l'équilibre dynamique est le résultat de deux phénomènes antagonistes ayant la même origine [5].

En résumé, augmenter la puissance du laser accélère la photorelaxation mais décroît l'enthalpie relaxable à très long terme ; réduire la puissance ralentit le processus de photorelaxation mais augmente l'enthalpie relaxable.

IV.4.1.7 Conclusion

Le verre Ge₁₀Se₉₀ présentait clairement une augmentation du module de Young et de la dureté après irradiation par une énergie $E=1.54\text{eV}$ inférieure à son énergie de gap $E=1.95\text{eV}$ (énergie subband-gap), marqué par une stabilité après certain temps sous une lumière ambiante (lumière du laboratoire), après certains temps sans irradiation, le verre rétablit ses propriétés élastiques avant irradiation, et cette étape dépend de la méthode et la façon avec laquelle nous avons irradié le verre, alors le processus est réversible. Aucune variation de température n'était enregistrée, et aucune modification de la surface de l'échantillon n'était observée.

IV.4.2 Forte intensité laser

Dans cette deuxième expérience, nous avons travaillé avec le même laser, nous avons changé juste le temps d'irradiation (10 minutes) et la distance entre le laser et l'échantillon (2cm).

Sur cet échantillon, nous observons un changement de la surface après irradiation ; nous remarquons la formation d'un cratère de diamètre 1.7mm (Figure 4. 28), c'est la zone où le faisceau laser a été focalisé. L'étonnant c'est qu'aucun changement de la température à la surface n'est remarqué malgré la petite distance entre le laser et l'échantillon.



Figure 4. 28- Image sous microscope optique de la région exposée par le laser.

L'échantillon est devenu fragile après irradiation ; nous remarquons la formation de certaines fissures. L'irradiation a provoqué une expansion du volume irradié et l'apparition de contraintes résiduelles liées à cette expansion. Ces contraintes ont favorisé l'apparition de fissurations (Figure 4. 29).

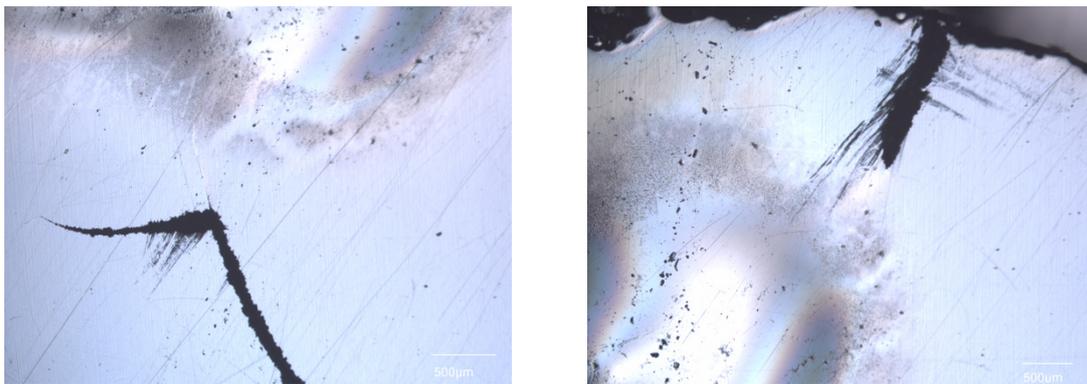


Figure 4. 29- Développement des fissures autour de la zone irradiés par le faisceau laser.

Cristallisation

Les verres chalcogénures sont très sensibles à la lumière du subband-gap, différents changements au niveau des propriétés mécaniques, optiques, thermiques ont été observés ; non seulement ceci mais aussi des changements structurales ; après l'irradiation par le laser, nous avons remarqué la formation d'une couche autour de la zone irradiée, nous avons pensé à des « saletés » ou une matière qui s'est vaporisée sur la surface, mais après le nettoyage de la surface par l'alcool, la couche reste toujours sans changement, nous avons conclu qu'il s'agit des cristaux que se sont formés par l'effet laser (Figure 4. 31).



Figure 4. 30- *La surface du verre irradié après le nettoyage.*

La zone irradiée est bien propre, même les rayures dues au polissage qui existaient sur la surface avant exposition au laser **ont disparues**, par l'effet du spot laser (Figure 4. 31).

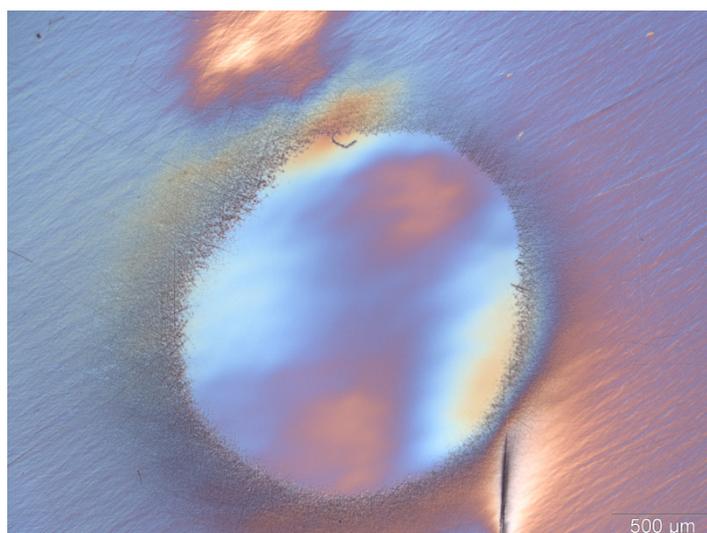


Figure 4. 31- *Différence entre la zone irradié et non irradié.*

En fonction de l'intensité du laser utilisé et du temps d'irradiation, nous remarquons soit une photofluidité ou une photoexpansion de la zone irradiée (Figure 4. 32), les deux phénomènes représentent un changement du volume dans cette zone. Cependant la photoexpansion est sans doute le phénomène le plus simple à comprendre puisqu'elle résulte simplement d'une modification de la densité de l'empilement atomique et elle ne disparaît que via la relaxation structurale. La photoexpansion disparaît après recuit[10]. Comprendre la photoexpansion est donc l'élément clef avant de comprendre d'autre phénomène photoinduits.

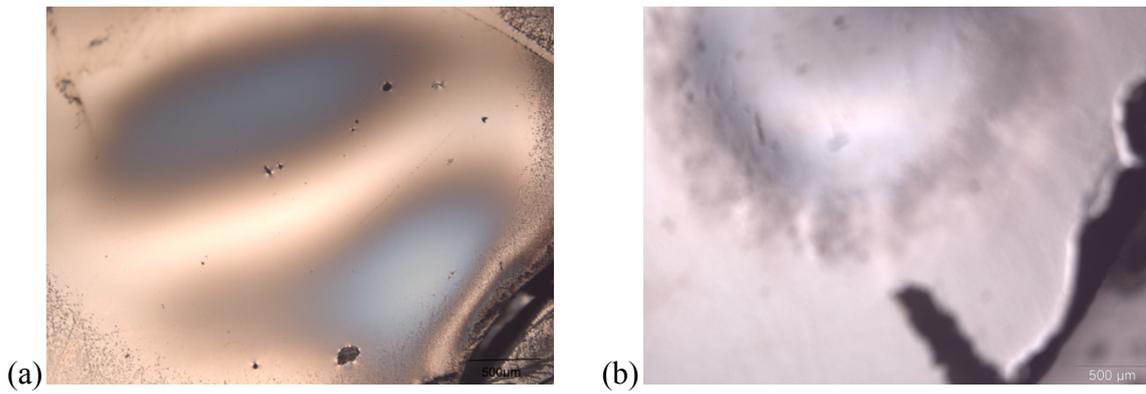


Figure 4.32- Influence du laser sur la surface du verre, (a) : photofluidité, (b) : photoexpansion.

Des nouvelles recherches se basent sur ces deux phénomènes pour la fabrication de micro et nano lentilles optiques à base de verre chalcogénure.

On peut dire que la photoexcitation domine et tend à augmenter l'entropie du verre produisant une photofluidité ou photoexpansion.

IV.4.2.2 Comparaison entre les différentes propriétés après et avant irradiation

Au premier temps nous traçons le module réduit et la dureté Martens avant et après irradiation en fonction de la charge.

Sur la première courbe nous remarquons, une diminution du module de Young après irradiation (Figure 4.33) et de même pour les duretés (Figure 4.34) ;

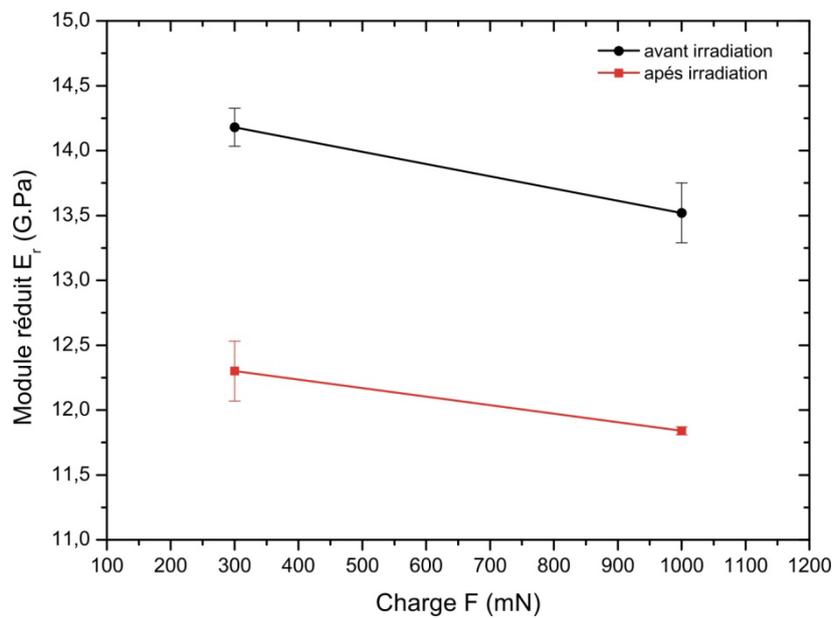


Figure 4.33- Module réduit d'élasticité E_r avant et après irradiation.

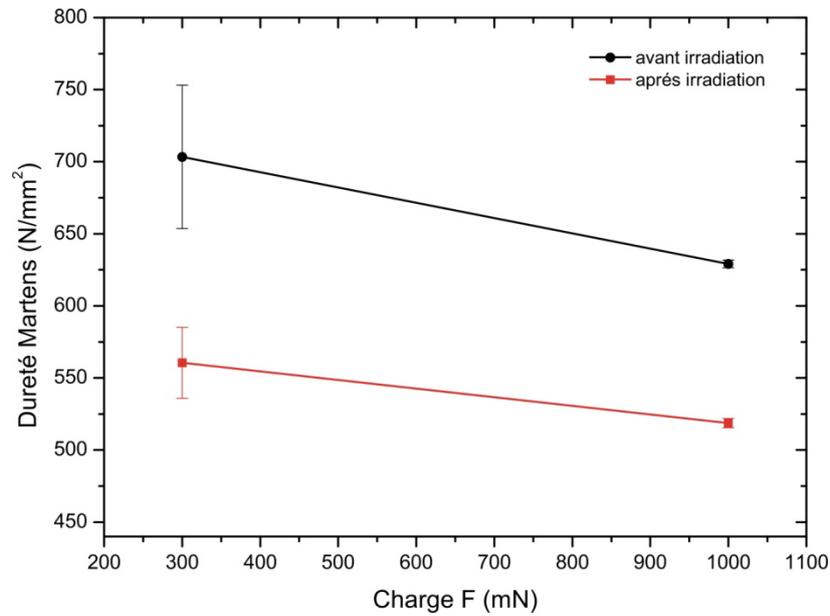


Figure 4. 34- Dureté Martens HM, avant et après irradiation.

En traçant les courbes forces pénétrations pour les charges 1000mN (Figure 35) et 300mN (Figure 36), nous remarquons un décalage des courbes vers la droites après irradiation (plus forte pénétration).

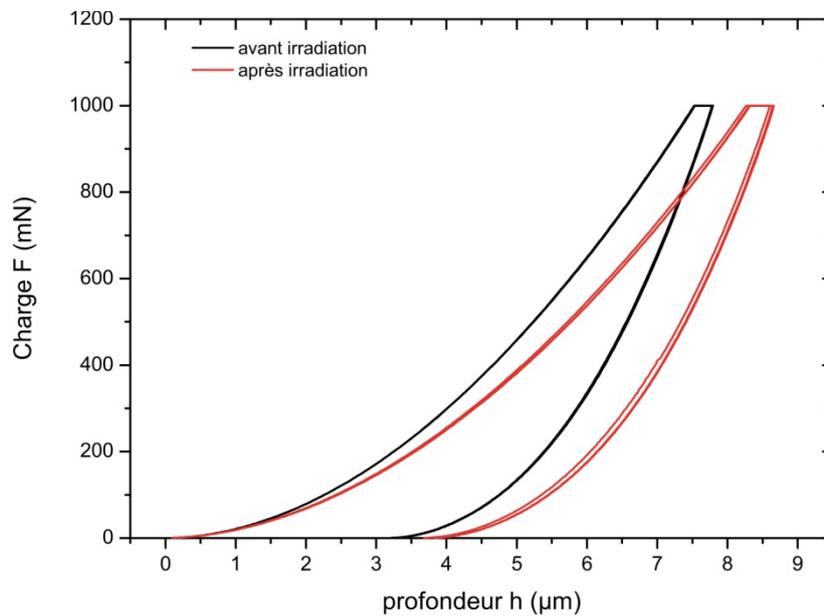


Figure 4. 35- Réponses charge/profondeur de pénétration avec une charge maximale de 1000mN sur l'échantillon $Ge_{10}Se_{90}$ avant et après irradiation par le laser.

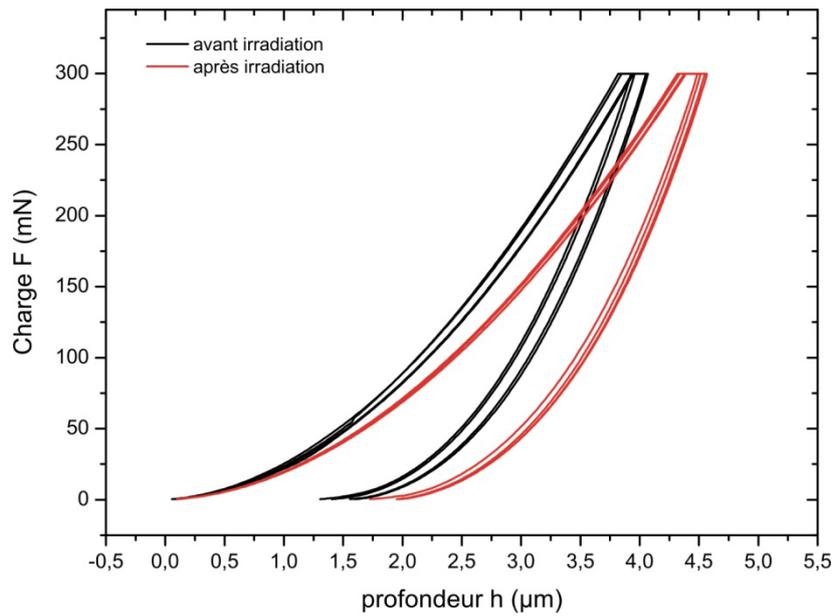


Figure 4. 36- Réponses charge/profondeur de pénétration avec une charge maximale de 300mN sur l'échantillon $Ge_{10}Se_{90}$ avant et après irradiation par le laser.

Le décalage remarqué montre qu'il y a un effet viscoélastique sur la surface ; ce qui signifie que le laser a influencé sur la viscosité du verre (augmentation de la viscosité à température ambiante).

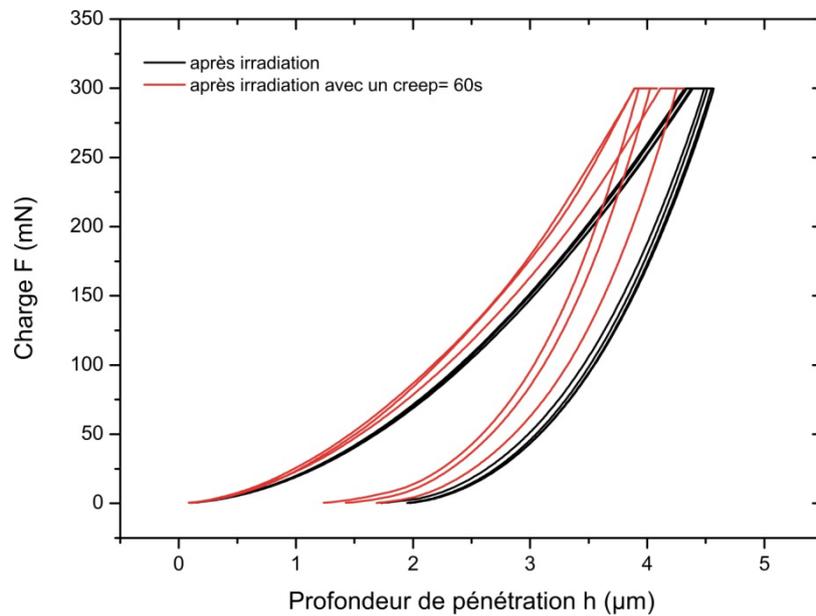


Figure 4. 37- Réponses charge/profondeur de pénétration avec une charge maximale de 300mN sur l'échantillon $Ge_{10}Se_{90}$ avant et après irradiation par le laser avec un temps de fluage égale à 60secondes .

Pour une charge appliquée 300mN et un temps de fluage (creep) égal à 60 secondes nous remarquons le décalage des réponses force / pénétration vers la gauche, donc pour cette valeur de creep (temps de fluage) il y'a moins d'effet viscoélastique dans le verre.

IV.4.2.1 Conclusion

Fritzsche [11] suggère dans son modèle, que les modifications structurales photoinduites augmentent les interactions répulsives entre orbitales non-liantes provoquant la photoexpansion alors il est probable que l'expansion observée dans ce système binaire soit essentiellement liée aux chalcogènes et les autres éléments (le germanium), seraient plutôt des freins à cette expansion, car ils réduisent les degrés de liberté de la structure.

4.3 Conclusion concernant l'influence du laser sur le verre de Ge₁₀Se₉₀:

Les énergies de subband-gap ne produisent pas de modifications suffisantes dans l'ordre à moyenne distance pour être détectées par spectroscopie Raman[8]. En revanche les énergies de subband-gap sont suffisantes pour perturber significativement les propriétés physiques, de façon macroscopique. Un effet tel que la photoexpansion peut produire un changement de la surface atteint quelque micromètre. Les effets photoinduits en subband-gap aiguissent la curiosité : comment de si faibles changements structuraux peuvent-ils bouleverser la viscosité, les modules élastiques, les duretés, la densité, l'absorption, ces propriétés seraient-elles fortement liées à la structure électronique ? Les modèles pour décrire les effets induits par des irradiations de subband-gap restent spéculatifs. Ceci d'autant plus que les modèles de structure non-irradiée restent encore sujet à discussion. La meilleure façon d'analyser les effets photoinduits reste d'observer les effets macroscopiques comme la photorelaxation, photocontraction, photocristallisation, photofluidité.

IV.5. Influence des ultraviolets sur $\text{Ge}_{10}\text{Se}_{90}$

Dans cette partie nous allons étudier l'influence des ultraviolets sur le comportement mécanique des verres chalcogénures $\text{Ge}_{10}\text{Se}_{90}$.

Dans cette expérience nous avons irradié le verre par les ultraviolets $\lambda = 200\text{nm}$ ($E=6.20\text{eV}$, $E>E_g$) pendant 10 minutes. Le verre dans cette expérience est donc irradié par des phonons d'énergie supérieure à l'énergie de band gap.

La comparaison est faite entre un échantillon irradié par UV et un autre non irradié. Nous remarquons bien l'influence des ultraviolets sur le verre du système $\text{Ge}_{10}\text{Se}_{90}$, une décroissance du module de Young est observée (Figure 4. 38). Sur des fibres de verre chalcogénure $\text{Ge}_{10}\text{Se}_{90}$, irradiés par des ultraviolets pendant plus de 8heures, aucun changement n'est remarqué sur ses fibres au niveau macroscopique.

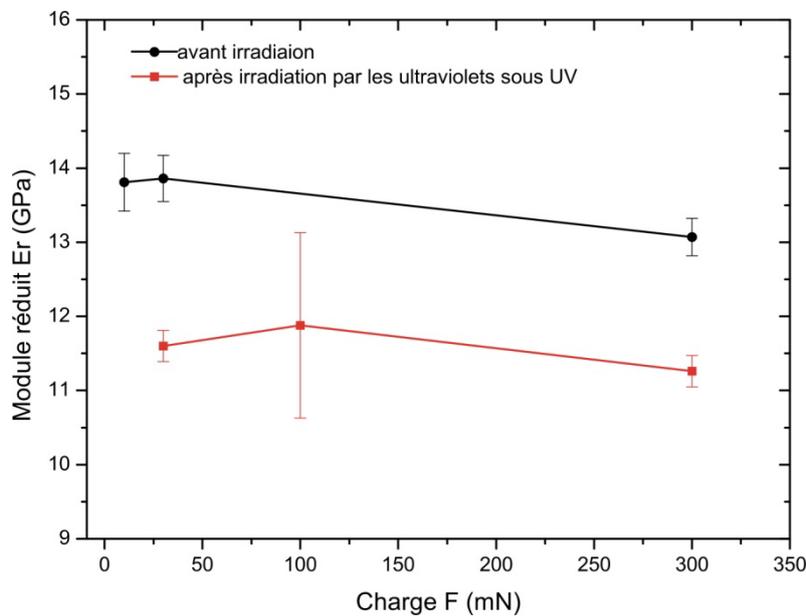


Figure 4. 38-Module d'élasticité réduit avant et après irradiation par les ultraviolets.

Jusqu'à présent, nous n'avons pas trouvé de documents qui discutent l'irradiation des verres de chalcogénures du système Ge-Se par les ultraviolets, tous les travaux sont faits sur les verres et les fibres et les films du système As-Se, c'est la raison pour la quelle nous avons décidé de faire des expériences sur les verres des systèmes As-Se.

IV.6 Influence des ultraviolets sur As_xSe_{1-x}

L'étude suivante a été menée sur des verres d'As_xSe_{1-x}. Cette étude vise à mettre en évidence l'effet de l'irradiation par les ultraviolets sur le comportement mécanique de ses verres par les essais de microindentation, avant et après irradiation.

Cette étude préliminaire sur les verres As_xSe_{1-x} a deux objectifs :

Partie 1: Vérifier le changement du module de Young et la dureté Martens en fonction de la concentration molaire d'Arsenic (pour les compositions : As₁₅Se₈₅, As₂₀Se₈₀, As₂₅Se₇₅, As₃₅Se₆₅, As₄₅Se₅₅, As₅₅Se₄₅, As₆₀Se₄₀).

Partie 2 : Explorer le changement de ses propriétés après irradiation par les ultraviolets, en fonction de la concentration molaire d'Arsenic.

Dans cette expérience les verres sont irradiés par des ultraviolets de longueur d'onde $\lambda = 200\text{nm}$ pendant deux heures et demi (2h et 30 minutes).

IV.6.1 Les propriétés mécaniques des verres dans le système As-Se avant irradiation :

Les mesures suivantes sont faites avant irradiation. Les différentes valeurs données par le Fischer sont représentées dans le [tableau 4. 22](#) pour chaque composition du système As-Se. Les résultats sont donnés pour une charge appliquée égale à 500mN.

Tableau 4. 22- La dureté Martens, le module d'élasticité réduit, le travail total, et le rapport travail élastique ou plastique sur le travail total, pour les compositions Se, As₁₅Se₈₅, As₂₀Se₈₀, As₂₅Se₇₅, As₃₅Se₆₅, As₄₅Se₅₅, As₅₅Se₄₅, As₆₀Se₄₀ pour une charge appliquée de 500mN.

	HM (N/mm ²)	$E_{IT}/(1 - \nu^2)$ (GPa)	W _t (nJ)	W _e /W _t	W _p /W _t
Se ₁₀₀	356,09±7,33	9,25±0,28	315,39±4,94	0,33±0,09	0,67±0,01
As ₁₅ Se ₈₅	644,31± 5,86	13,69± 0,63	918,87± 18,03	0,43±0,01	0,567±0,02
As ₂₀ Se ₈₀	691,93± 9,26	14,09± 0,34	890,56± 8,85	0,46± 0,02	0,54± 0,05
As ₂₅ Se ₇₅	776,84±2,32	16,03±0,12	833,43± 2,43	0,46 ±0,03	0,54±0,02
As ₃₅ Se ₆₅	895,23±11,41	18,22±0,42	779,43±6,07	0,47±0,08	0,53±0,02
As ₄₅ Se ₅₅	866,96±27,88	16,27±0,95	800,84±20,55	0,52±0,05	0,48±0,02
As ₅₅ Se ₄₅	511,57±2,04	9,56± 0,02	1024,02± 2,09	0,56±0,01	0,44± 0,05
As ₆₀ Se ₄₀	419,33±7,10	8,38±0,08	1145,99±9,71	0,49±0,03	0,51±0,02

Le module d'élasticité réduit croît linéairement avec le pourcentage d'Arsenic (Figure 38), jusqu'à 35 % d'Arsenic, où la courbe commence à changer son allure, une décroissance du module réduit est commencée de 18,22±0,42 GPa à 8,38±0,08 GPa. En effet le module de

Young est sensible, entre autres, à la nature et à l'arrangement spatial des liaisons qui constituent le matériau.

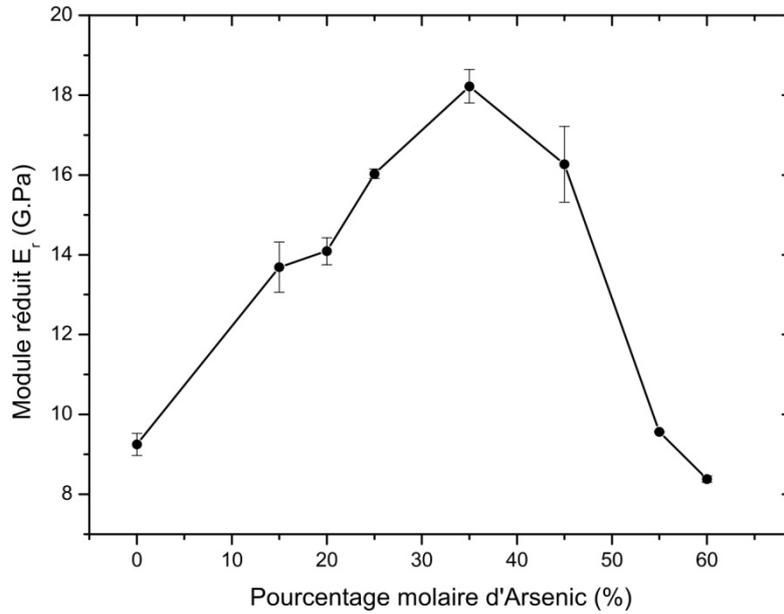


Figure 4.39 – *Le module d'élasticité réduit en fonction du pourcentage molaire d'Arsenic.*

Nous remarquons les mêmes changements pour la dureté Martens en fonction du pourcentage molaire d'Arsenic (Figure 4.40). Une croissance de la dureté Martens de $356,09 \pm 7,33 \text{ N/mm}^2$ pour Se_{90} à $895,23 \pm 11,41 \text{ N/mm}^2$ pour $\text{As}_{35}\text{Se}_{65}$ et une décroissance de dernière valeur jusqu'au $419,33 \pm 7,10 \text{ N/mm}^2$.

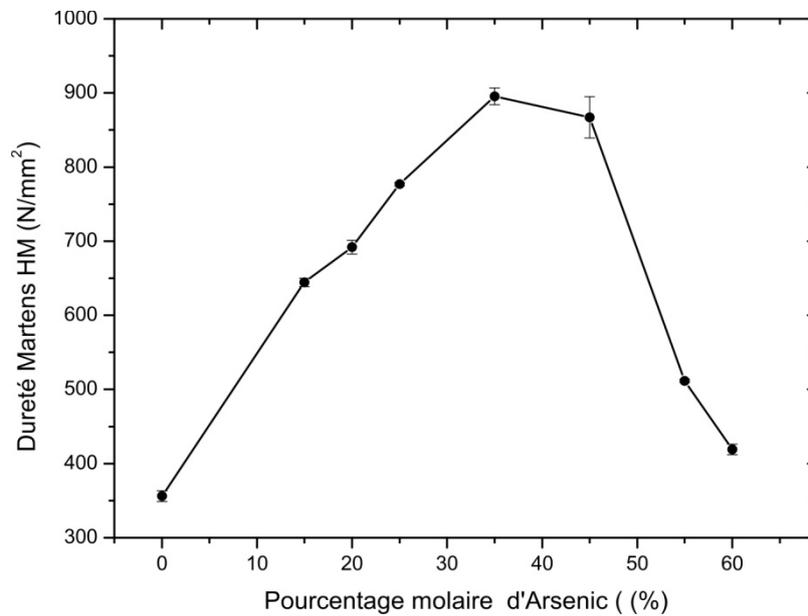


Figure 4.40 – *Dureté Martens en fonction du pourcentage molaire d'Arsenic.*

Donc, il existe certain seuil entre $35 < x < 45$ pour lequel le verre change ses propriétés physiques, ainsi ses propriétés mécaniques. Ainsi Yang et al[12], ont montré en se basant sur

les résultats donnés par la spectroscopie Raman et la mesure de la température de transition vitreuse que les changements dans le système $\text{As}_x\text{Se}_{100-x}$ surviennent pour $x=40$.

La figure 4.41 montre les modules de Young que nous avons calculé à partir des modules réduits que nous avons mesuré par le Fischer et les résultat de Yang et al [12] qui ont été mesurés en utilisant l'échographie ultrasonore (méthode décrites dans la section 3.1). Une bonne corrélation est donc remarquée.

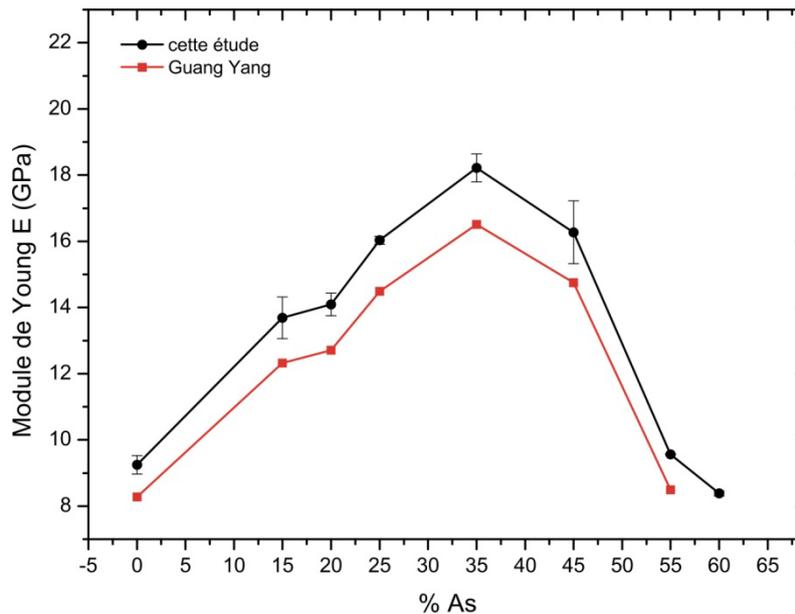


Figure 4. 41- *Comparaison entre les modules de Young mesurés par le Fischer et mesurés par Yang.*

Les modules de Young calculés à partir des modules d'élasticité réduits sont plus élevés par rapport à qui sont donnés l'échographie ultrasonore.

IV.6.2 Les propriétés mécaniques des verres dans le système As-Se après irradiation

Après irradiation de nos verres par les ultraviolets pendant 2h et 30 minutes, nous avons refait les tests de microindentation sur chaque échantillon, pour donner les différentes propriétés après l'irradiation par les ultraviolets. Les résultats obtenus pour la charge 500mN sont donnés dans le [tableau 4.23](#).

Tableau 4. 23- Dureté Martens, module d'élasticité réduit, travail total, et rapport travail élastique ou plastique sur le travail total, pour les compositions Se, As₁₅Se₈₅, As₂₀Se₈₀, As₂₅Se₇₅, As₃₅Se₆₅, As₄₅Se₅₅, As₅₅Se₄₅, As₆₀Se₄₀ Pour une charge appliquée 500mN après irradiation par les ultraviolets.

	HM (N/mm ²)	$E_{IT}/(1 - \nu^2)$ (GPa)	W_t (nJ)	W_e/W_t	W_p/W_t
Se ₁₀₀	326,48±1,05	8,57±0,09	1316,5±3,28	0,31±0.04	0,68±0.02
As ₁₅ Se ₈₅	646,10± 9,71	13,78 ± 0,38	916,30±10,82	0,43±0.01	0,57±0.02
As ₂₀ Se ₈₀	718,52± 3,24	15,04± 0,04	867,78±2,53	0,45±0.03	0,55±0.01
As ₂₅ Se ₇₅	780,21±2,50	16,17±0,06	831,07±2,69	0,45±0.02	0,54±0.09
As ₃₅ Se ₆₅	940,16±17,27	19,88±0,70	755,55±10,77	0,45±0.01	0,55±0.08
As ₄₅ Se ₅₅	906,39±2,12	17,31±0,19	775,69±2,50	0,51±0.08	0,49±0.02
As ₅₅ Se ₄₅	414,28± 2,39	7,03± 0,04	1193,82±4,72	0,60±0.01	0,39±0.02
As ₆₀ Se ₄₀	437,24±16,46	8,33±0,30	1150,43±22,05	0,49±0.07	0,51±0.01

Une remarque importante à faire malgré l'irradiation des verres par des énergies supérieures à leur énergie de band gap, et pour un temps important, nous n'avons remarqué aucun changement de température à la surface des échantillons.

La figure 4.42, montre que même après irradiation, le changement du module d'élasticité en fonction de la concentration de l'As ne varie pas, la courbe garde la même allure qu'avant irradiation.

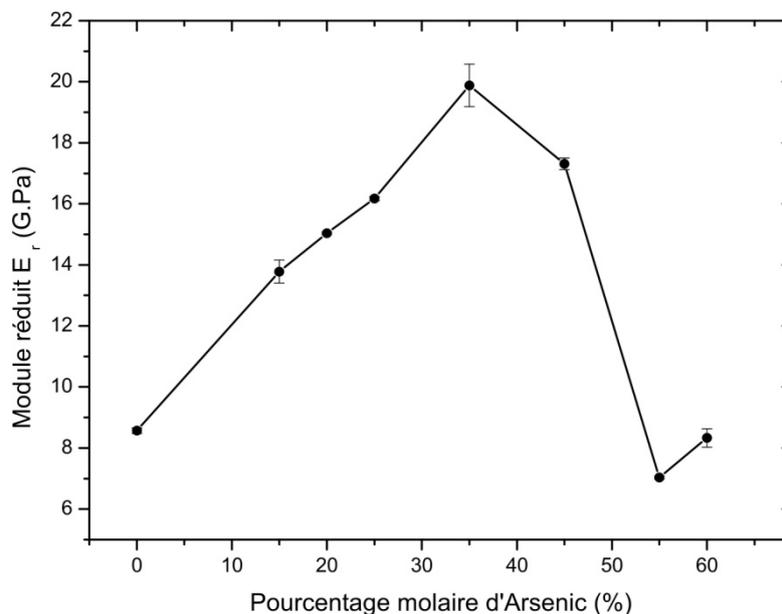


Figure 4. 42- Le module d'élasticité réduit en fonction du pourcentage molaire d'Arsenic après irradiation par les ultraviolets.

Nous remarquons la même chose pour la dureté Martens (Figure 4. 43)

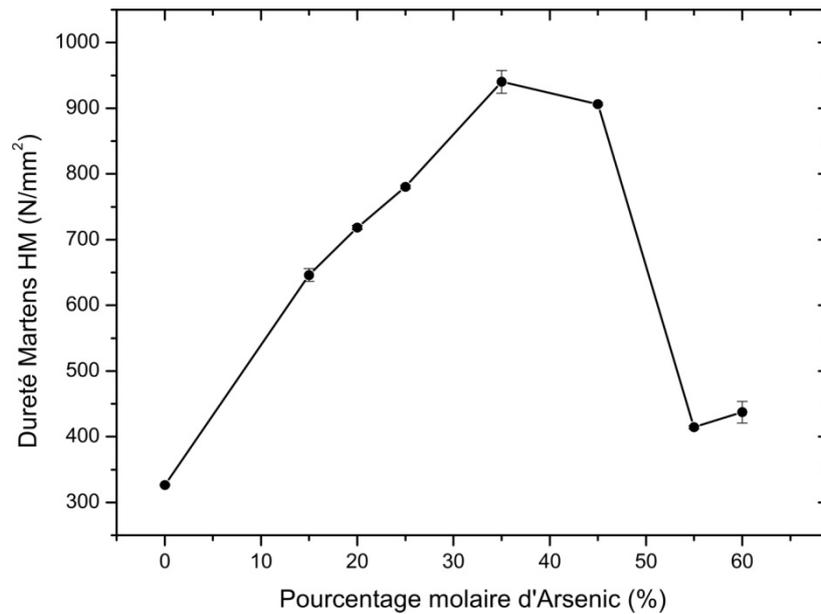


Figure 4. 43- La dureté Martens d'élasticité réduit en fonction du pourcentage molaire d'Arsenic après irradiation.

IV.6.3 L'influence des ultraviolets sur le verre As₂₀Se₈₀

Dans les [tableaux 4.24](#) et [4.25](#), nous présentons, les résultats que nous avons obtenus par le microindenteur Fischer avant et après irradiation. Nous traçons ensuite, les courbes pour le module d'élasticité réduit et la dureté avant et après irradiation en fonction de la charge appliquée.

Tableau 4. 24- Dureté Martens, module d'élasticité réduit, travail Total pour le verre chalcogénure As₂₀Se₈₀ avant irradiation.

F (mN)	HM (N/mm ²)	$E_{IT}/(1 - \nu^2)$ (GPa)	W_t (nJ)	W_e/W_t	W_r/W_t
500	691,93 ± 9,26	14,09 ± 0,34	890,56 ± 8,85	0,46 ± 0,02	0,54 ± 0,05
200	707,33 ± 12,99	14,62 ± 0,45	222,01 ± 0,46	0,45 ± 0,04	0,58 ± 0,05

Tableau 4. 25- Dureté Martens, module d'élasticité réduit, pour le verre chalcogénure As₂₀Se₈₀ après irradiation.

F (mN)	HM (N/mm ²)	$E_{IT}/(1 - \nu^2)$ (GPa)	W_t (nJ)	W_e/W_t	W_r/W_t
500	718,52 ± 3,24	15,04 ± 0,04	867,78 ± 2,53	0,45 ± 0,03	0,55 ± 0,01
200	669,22 ± 18,39	13,33 ± 0,69	230,99 ± 4,57	0,49 ± 0,05	0,53 ± 0,02

Une croissance du module d'élasticité réduit après irradiation est illustrée sur la [figure 4. 44](#)

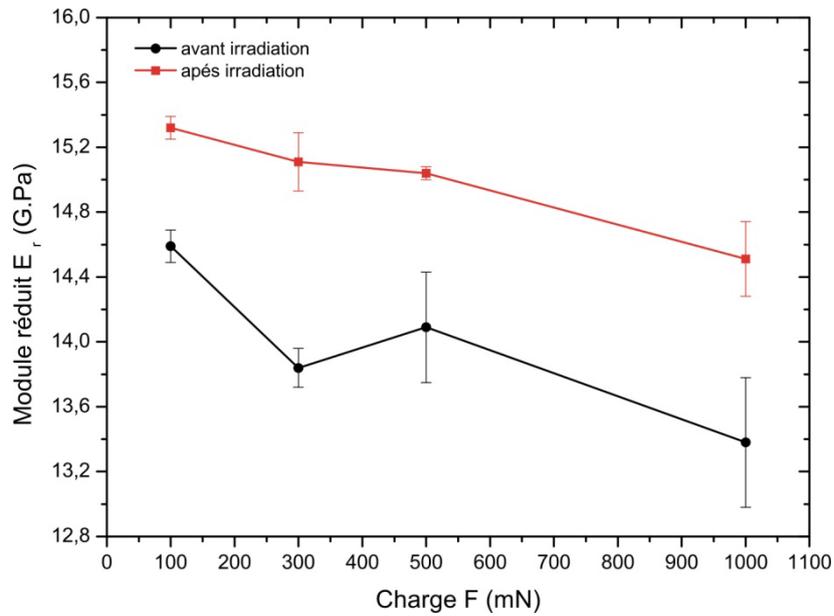


Figure 4. 44- *Le module d'élasticité réduit en fonction de la charge appliquée avant et après irradiation par les Ultraviolets.*

Pour la dureté Martens nous remarquons le même phénomène (figure 4. 46).

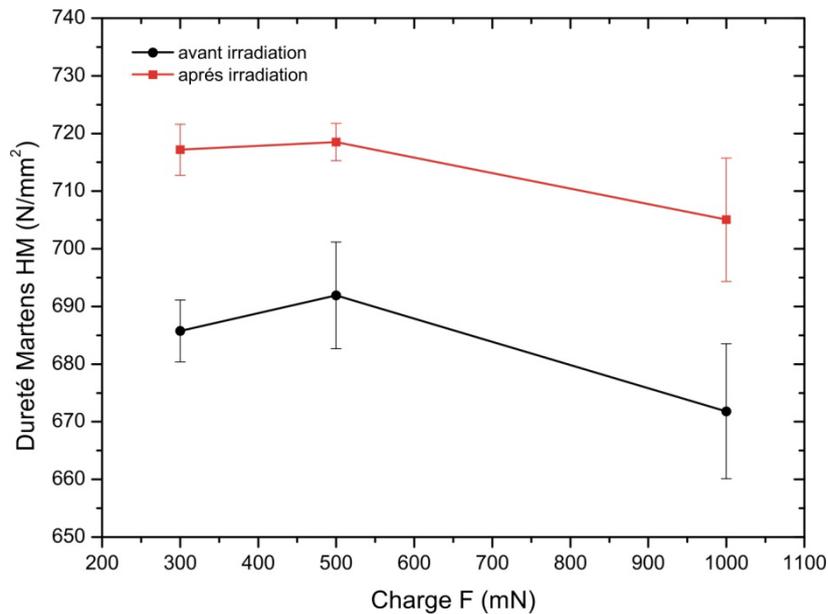


Figure 4. 45- *La dureté Martens en fonction de la charge appliquée avant et après irradiation par les ultraviolets.*

Les réponses charge/profondeur (figure 4. 46) ne montrent pas une différence remarquable entre l'état avant irradiation et après irradiation ;

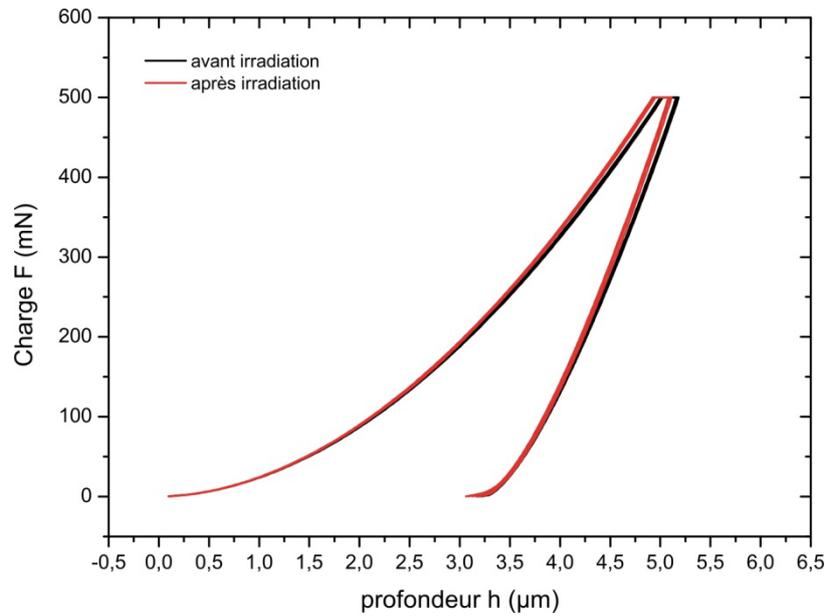


Figure 4. 46- Réponse charge/profondeur de pénétration avec une charge maximale de 500mN sur l'échantillon $As_{20}Se_{80}$ avant et après irradiation.

IV.6.4 L'influence des ultraviolets sur le verre $As_{55}Se_{45}$

Les résultats obtenus sont illustrés sur les tableaux 4.26 et 4.27

Tableau 4. 26- Dureté Martens, module d'élasticité réduit, travail Total, rapport travail élastique/travail total, et travail plastique/travail total pour le verre chalcogénure $As_{55}Se_{45}$ avant irradiation.

F (mN)	HM (N/mm ²)	$E_{IT}/(1 - \nu^2)$ (GPa)	W_t (nJ)	W_e/W_t	W_r/W_t
500	511,57±2,04	9,56± 0,02	1024,02± 2,09	0,56±0,01	0,44± 0.05
200	512,27±1,38	9,65± 0,03	258,68± 0,56	0,55±0.01	0,44±0.02

Tableau 4. 27- Dureté Martens, module d'élasticité réduit pour le verre chalcogénure $As_{55}Se_{45}$ après irradiation par les ultraviolets.

F (mN)	HM (N/mm ²)	$E_{IT}/(1 - \nu^2)$ (GPa)	W_t (nJ)	W_e/W_t	W_r/W_t
500	414,28± 2,39	7,03± 0,04	1193,82±4,72	0,60±0.01	0,39±0.02
200	447,92±1,71	7,86± 0,05	284,96±0,62	0,58±0.07	0,42±0.01

Le système $As_{55}Se_{45}$ exhibe une décroissance du module d'élasticité et la dureté Martens après irradiation par les ultraviolets (figure 4.47, figure 4.48), c'est le cas inverse de ce que

nous remarquons pour le verre $As_{20}Se_{80}$. Nous constatons que plus le verre est pauvre en sélénium, donc plus il est coordonné, et moins il est sensible au phénomène photoinduits.

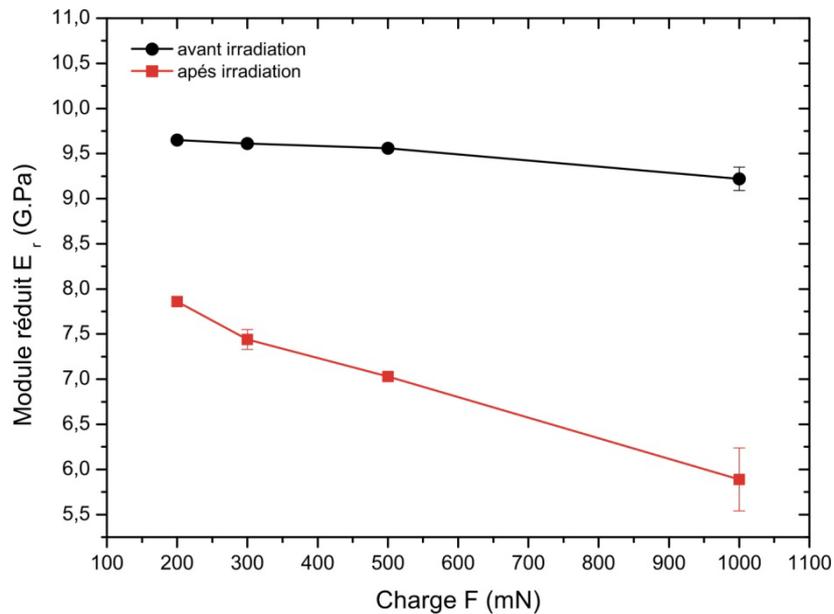


Figure 4. 47- *Le module d'élasticité réduit en fonction de la charge appliquée avant et après irradiation par les Ultraviolets pour l'échantillon $As_{55}Se_{45}$.*

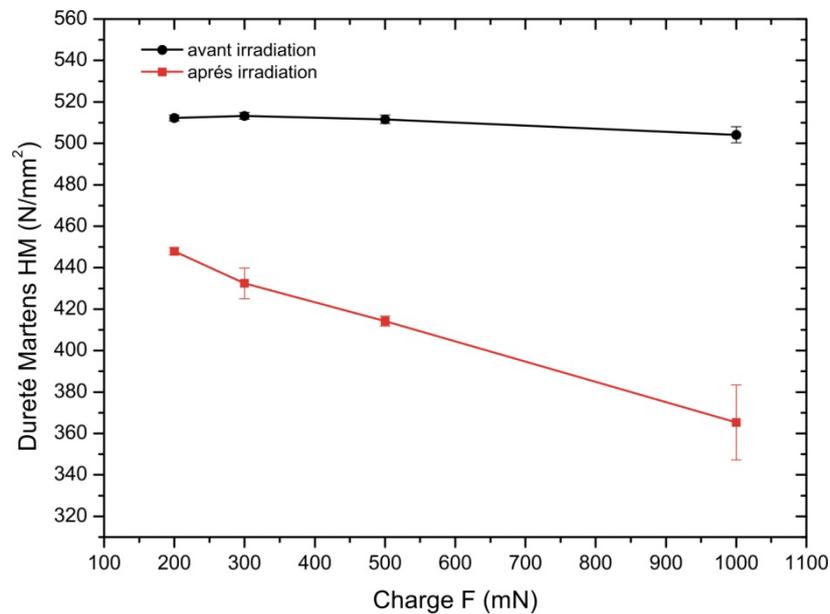


Figure 4. 48- *La dureté Martens en fonction de la charge appliquée avant et après irradiation par les Ultraviolets pour l'échantillon $As_{55}Se_{45}$.*

Sur la [figure 4.49](#), un décalage de la réponse charge/profondeur après irradiations par les UV vers la droite est observé, ce qui signifie qu'il ya effet viscoélastique sur la surface d'échantillon après irradiation.

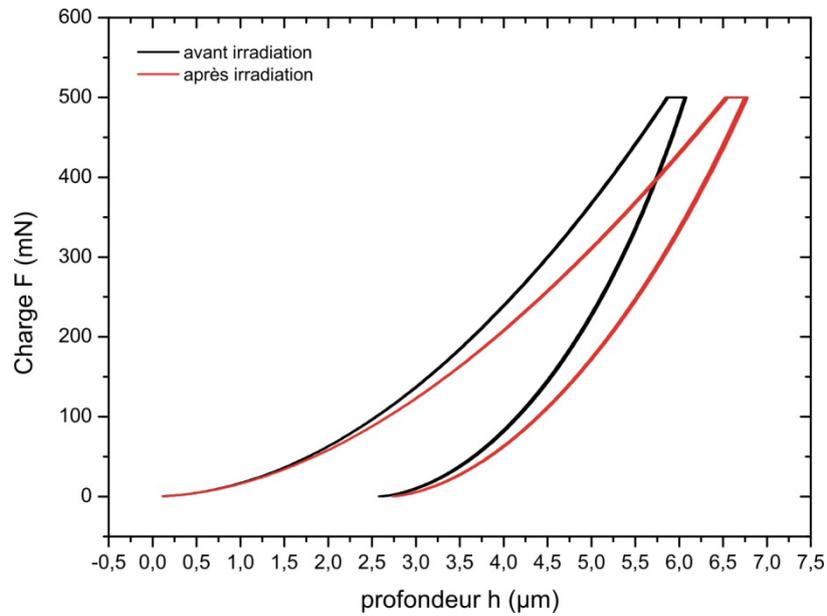


Figure 4. 49- Réponse charge/profondeur de pénétration avec une charge maximale de 500mN sur l'échantillon $As_{55}Se_{45}$ avant et après irradiation.

IV.6.5 Comparaison entre les propriétés mécaniques avant et après irradiation en fonction du pourcentage D'arsenic dans les systèmes As_xSe_{1-x}

Les courbes illustrent (figure 4.50, figure 4.51) le changement du module d'élasticité et de la dureté avant et après irradiation en fonction de la concentration d'Arsenic.

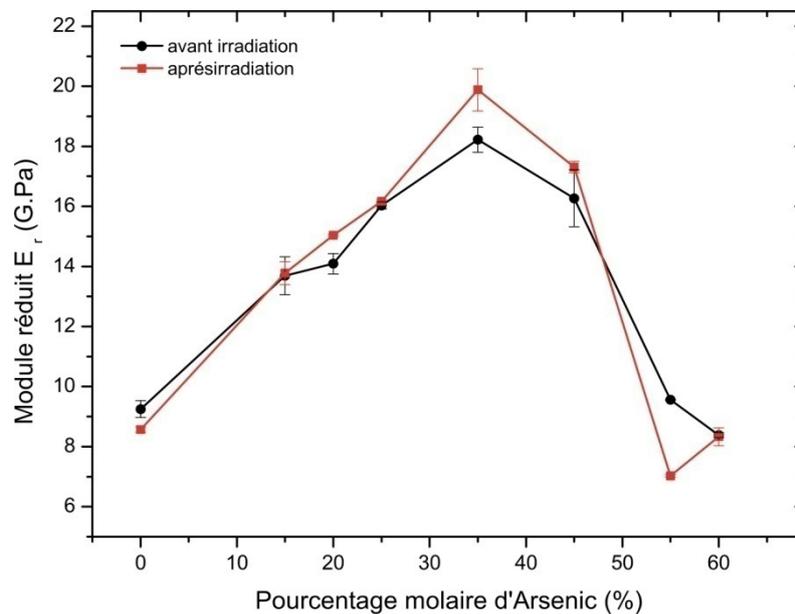


Figure 4. 50- Comparaison entre Le module d'élasticité réduit en fonction du pourcentage molaire d'Arsenic avant et après irradiation par les UV.

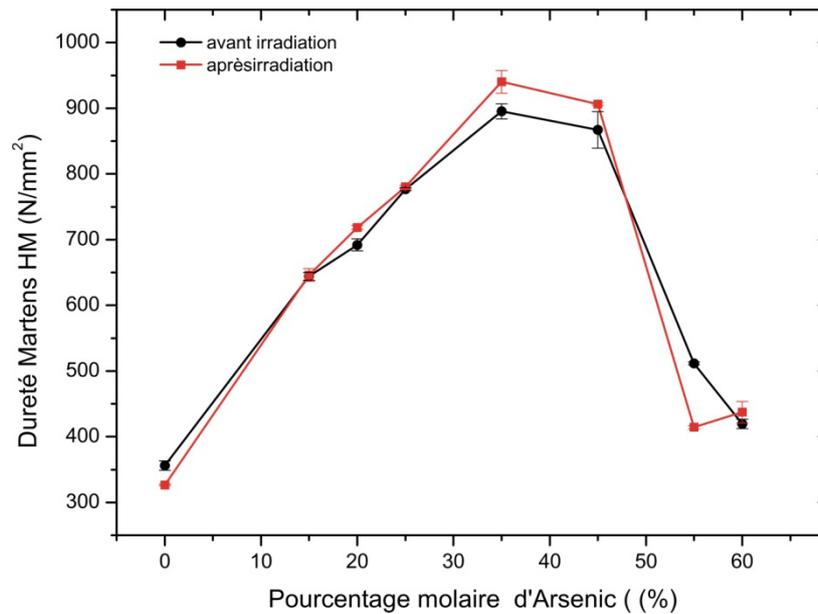


Figure 4. 51- Comparaison entre la dureté Martens en fonction du pourcentage molaire d'Arsenic avant et après irradiation par les UV.

Pour $x=0,55,60$, le système As_xSe_{100-x} montre une décroissance du module d'élasticité et la dureté tandis que pour $x=15,20,25,35,45$, nous observons une augmentation des propriétés mécaniques (module d'élasticité et dureté). Donc l'ajout d'Arsenic augmente la coordinance moyenne, le réseau devient de plus en plus contraint. En augmentant la concentration molaire d'Arsenic, les effets photoinduits deviennent de moins en moins importants à quantité de photons absorbés égale.

IV.6.6 Conclusion

Des essais de microindentation avant et après irradiation par les ultraviolets ont permis de mettre en évidence le comportement mécanique photosensible dans les verres du système As_xSe_{100-x} . Des changements importants ont été remarqués pour les différentes compositions ce qui montre que les verres As-Se sont photosensible aux radiations ultraviolettes. Le pourcentage molaire d'Arsenic joue un rôle important dans ces changements ; pour $x=0,15,55,60$ le verre devient fragile (diminution du module de Young et la dureté) et pour $x=20,25,35,45$, le verre devient ductile sous irradiation (augmentation du module de Young et la dureté).

L'influence de la composition sur les propriétés mécaniques a été étudiée dans cette expérience.

IV.7 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié l'influence de la lumière sur les propriétés mécaniques des verres chalcogénures ($\text{Ge}_{10}\text{Se}_{90}$ et $\text{As}_x\text{Se}_{x-1}$) pour les deux cas : énergie de subband-gap émise par le laser à 800nm et énergie de band gap émise par une lampe ultraviolet à 200nm. Pour l'énergie de band-gap qui est supérieurs à l'énergie de T_{auc} , les photons sont majoritairement absorbés pouvant contribuer à un échauffement de la matière lorsque la recombinaison est non-radiative, et peuvent changer les propriétés mécaniques de verres chalcogénures, mais aucun changement n'est remarqué sur la surface des verres au niveau macroscopique. Pour les énergies subband-gap qui sont inférieures à l'énergie de T_{auc} (dans la queue d'Urbach), les photons n'ont qu'une faible probabilité de permettre aux électrons de franchir le gap. Ils sont faiblement absorbés, Ces énergies causent des changements importants des propriétés physiques (mécanique, optiques...) sur les verres chalcogénures et même des changements de la surface des verres. Les phénomènes photoinduits causés par des énergies de subband-gap sont : photorelaxation[7], photocristallisation[13], photofluidité, photooxydation[14], photopolymérisation, photoexpansion[15] et ce sont les recombinaisons non-radiatives (génération de photon ou vibration du réseau) qui seraient responsables des phénomènes photoinduits[11].

Si les phénomènes photoinduits sont utilisés pour la mise en forme des verres chalcogénures (photoexpansion, photofluidité), il est évident que la compréhension de la relation entre viscosité et conditions d'irradiations doit être comprise. La photoexpansion produite par des énergies de subband-gap offre un avantage particulièrement intéressant : elle se produit sans aucun échauffement [5]. Elle peut être utilisée pour mettre en forme localement un échantillon massif sans qu'un échauffement conséquent affecte l'ensemble de l'échantillon. La photoexpansion est également un phénomène très intéressant du point de vue fondamental, plusieurs scientifiques ont utilisé ces phénomène pour la fabrication des microlentilles optiques.

Références

- [1]: E.Lepine, et al., *Optical microfabrication of tapers in low-loss chalcogenide fibers*. Optical Society of America, 2010. **27**(5): p. 966.
- [2]: I.Melscoët, *Synthèse, caractérisation et optimisation de verres optiques pour des applications infrarouges dans la fenêtre 8-12 μm* . Thèse de l'université Rennes 1, France .2000.
- [3]: J.-P. Guin, *Comportement mécanique de verres inorganiques : du plus fragile au plus ténace*. thèse de l'université Rennes 1, France . 2001.
- [4]: V.Keryvin,et al., *elastic moduli of a ZrCuAlNi bulk metallic glass from room temperature to complete crystallisation by in situ pulse-echo ultrasonic echography*. Journal of the Ceramic Society of Japon, 2008. **116**: p. 851-854.
- [5]: G.Yann , *Rhéologie des verres spéciaux dans le domaine de l'infrarouge*. thèse de l'université Rennes 1, France .2010.
- [6]: M.L.Trunov, *Photoplastic phenomena in chalcogenide glasses*. Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 2003. **5**: p. 1085 - 1091.
- [7]: P.Lucas, A. Doraiswamy, and E.A. King, *Photoinduced structural relaxation in chalcogenide glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2003. **332**(1-3): p. 35-42.
- [8]: C.R.Schardt, et al., *Raman temperature measurement during photostructural changes in GeSe_{1-x} glass*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2005. **351**(19-20): p. 1653-1657.
- [9]: P.Lucas, et al., *Competitive photostructural effects in Ge-Se glass*. Physical Review B, 2005. **71**(10): p. 104207.
- [10]: K.Tanaka, *Photoexpansion in As₂S₃ glass*. Physical Review B, 1998. **57**(9): p. 5163.
- [11]: H.Fritzsche, *The origin of reversible and irreversible photostructural changes in chalcogenide glasses*. Philosophical Magazine Part B, 1993. **68**(4): p. 561 - 572.
- [12]: G.Yang, et al., *Corelation between structure and physical propriétés of chalcogenide glasses in the As_xSe_{1-x} system*.2010.
- [13]: K.Sakai , et al., *Photo-enhanced crystallization by laser irradiation and thermal annealing in amorphous GeSe₂*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2003. **320**(1-3): p. 223-230.
- [14]: K.Ogusu , et al., *Photo-oxidation of As₂Se₃, Ag-As₂Se₃, and Cu-As₂Se₃ chalcogenide films*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2005. **351**(37-39): p. 3132-3138.
- [15]: E.Ruske, *Photoexpansion of amorphous As₂S₃ films*. physica status solidi (a), 1976. **35**(2): p. 477-480.

Conclusion générale

Les verres chalcogénures sont des verres jeunes en comparaison des verres silicatés. On ne connaît encore relativement que peu de chose d'un point de vue de la structure de chalcogénures et des relations structures- propriétés.

Nous avons tenté ici d'étudier les phénomènes photo-induits relatifs aux propriétés mécaniques, car la littérature est pauvre en termes de recherche expérimentale sur ces effets. Nous ne cherchons donc pas au cours de ce mémoire à établir un modèle structural élaboré visant à donner une relation entre un évènement structural précis et un changement d'une propriété qui en découle. Nous nous focalisons essentiellement sur l'influence du laser continue d'une longueur d'onde 800nm sur le comportement mécanique (module d'élasticité, dureté) des verres chalcogénures $\text{Ge}_{10}\text{Se}_{90}$. En changeant l'intensité du laser deux phénomènes différents peuvent se produire :

- Forte intensité : photo expansion et changement photo-induit du volume, photofluidité accompagnés par une diminution au niveau du module de Young et la dureté.
- Faible intensité : aucun changement de la surface de l'échantillon, mais le test de microindentation montre une augmentation du module de Young et les duretés. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Trunov.

Un autre point que nous avons tenté d'étudier est, les modifications induites par les ultraviolets 200nm sur les verres chalcogénures As-Se, sur lesquelles les laboratoires LARMAUR et « Verre et Céramiques » commencent à travailler, sur lesquels on a peu de données de propriétés mécaniques, tout en sachant que les UV peuvent changer ses propriétés. Le but de ce travail était explorateur car nous ne savions pas à quoi s'attendre ; nous voulions savoir quels changements étaient provoqués par les UV et si ces changements

étaient différents ou non de ceux provoqués par l'infrarouge en sub-band gap. Pour ce type de verre peu de travaux sur les changements induits par les UV au niveau des propriétés mécaniques ont été effectués. Une transition du fragile au ductile est observée sur les verres des systèmes As-Se irradiés.

Nous avons pu caractériser et étudier les propriétés mécaniques et le comportement à l'indentation des verres chalcogénures avant et après irradiation.

Annexe

Propriétés mécaniques des matériaux

La rigidité :

C'est l'aptitude d'un matériau à se déformer de façon élastique (et donc réversible). La rigidité est définie par le Module d'élasticité E. Plus le matériau est rigide, plus la force qu'on peut lui appliquer est importante.

L'élasticité

C'est l'aptitude d'un matériau à se déformer sous une charge (un effort) et de retourner à son état initial après décharge.

Résistance maximale

C'est la charge maximale que peut supporter un matériau. La charge peut être effort en traction ou couple en torsion.

Limite élastique

C'est la charge maximale que peut supporter un matériau pour se déformer d'une façon élastique.

Plasticité

C'est la déformation d'un matériau sous une charge sans revenir à son état initial après décharge. La charge qui cause la déformation plastique est plus importante que la charge qui cause la déformation élastique => On définit ainsi deux domaines déformations : Domaine élastique et domaine plastique.

Ductilité

C'est l'aptitude d'un matériau à se déformer plastiquement avant la rupture. Un matériau qui se déforme plus avant la rupture est plus ductile qu'un matériau qui se déforme moins.

Fragilité

C'est la facilité avec la quelle on peut fracturer un matériau. Un matériau fragile se fracture sans se déformer plastiquement. La ductilité et la fragilité sont deux notions opposées. Elles peuvent être exprimées par : l'allongement à la rupture A%, Le pourcentage de striction Z, La résilience déterminée par essai Charpy. Elle est exprimée en J/cm²

Ténacité

C'est l'aptitude d'un matériau à absorber l'énergie lors d'une déformation plastique. C'est une combinaison entre la bonne résistance à la rupture et la bonne ductilité. Une des façons de définir la ténacité est l'aire de la surface engendrée par la courbe de traction. La ténacité peut être mesurée par l'essai de Résilience Charpy.

Le coefficient de cisaillement :

Le module de cisaillement, aussi appelé module de glissement, module de Coulomb ou second coefficient de Lamé, est une grandeur physique propre à chaque matériau et qui intervient dans la caractérisation des déformations causées par des efforts de cisaillement.

Module d'élasticité E

Le *module de Young* ou *module d'élasticité* (longitudinale) ou encore *module de traction* est la constante qui relie la contrainte de traction (ou de compression) et la déformation pour un matériau élastique isotrope. Le physicien britannique Thomas Young (1773-1829) avait remarqué que le rapport entre la contrainte de traction appliquée à un matériau et la déformation qui en résulte (un allongement relatif) est constant, tant que cette déformation reste petite et que la limite d'élasticité du matériau n'est pas atteinte.

La loi d'élasticité est la loi de Hooke : $\sigma = E \varepsilon$

où : σ est la contrainte (en unité pression), E est le module de Young (en unité de pression), ε est l'allongement relatif (adimensionnel).

Le module de Young est la contrainte mécanique qui engendrerait un allongement de 100 % de la longueur initiale d'un matériau (il doublerait donc de longueur), si l'on pouvait l'appliquer réellement : dans les faits, le matériau se déforme de façon permanente, ou se rompt, bien avant que cette valeur soit atteinte.

Un matériau dont le module de Young est très élevé est dit rigide. L'acier, l'iridium, le diamant, sont des matériaux très rigides, l'aluminium et le plomb le sont moins, les matières plastiques et organiques sont généralement peu rigides. Il ne faut cependant pas confondre élasticité et rigidité puisque la raideur d'une poutre par exemple dépend de son module de Young mais aussi du moment d'inertie de sa section.

المخلص

هذا العمل كرس لدراسة تأثير الضوء على الخصائص الميكانيكية (المرونة) للزجاج الكلوغيني الذي يتميز بشفافيته للأشعة تحت الحمراء .
بعد تلخيص اهم ما في المراجع حول الزجاج بصفة عامة و الزجاج الكلوغيني تطرقنا لشرح التقنية المستعملة لدراسة الخصائص المرورية:النانو تسنن.(nanoindentation)
الفصل الرابع يعرض الأساليب التجريبية المستخدمة في هذه المذكرة و النتائج المحصل عليها.وهذا ينطوي على إعداد العينات ، الموجات فوق الصوتية، تقنية الميكرو تسنن(microindentation)، وعلى وجه الخصوص تسنن فيكارس الأكثر تداولاً،الإضاءة بواسطة الليزر والأشعة فوق البنفسجية .مختلف الظواهر الناتجة عن التحريض الضوئي تم مناقشتها.
الكلمات المفتاحية: الزجاج الكلوغيني، النانو و الميكرو تسنن، تأثير التحريض الضوئي، التمدد و الميوعة الناتجين عن الضوء،التبلور،Ge-Se, As-Se

Résumé

Ce travail est consacré à l'étude de l'influence de la lumière sur les propriétés mécaniques (élastiques) des verres chalcogénures qui sont des matériaux transparents dans l'infrarouge. Après avoir résumé l'essentiel de la littérature bibliographique sur le verre en général et les verres chalcogénures, nous avons exposé la technique destinée à caractériser les propriétés élastiques: la nanoindentation.

Le quatrième chapitre présente les méthodes expérimentales utilisées dans ce mémoire ainsi que les résultats obtenus. Cela consiste à la préparation des échantillons, l'échographie ultrasonore, la microindentation et en particulier l'indentation Vickers qui est la plus répandue, l'irradiation par le laser, et par les ultraviolets. Les différents phénomènes photoinduit : photoexpansion, photofluidité, photocristalisation, photorelaxation sont discutés.

Mots clés : verres chalcogénures, micro et nano indentation, effet photoinduit, effet photoplastique, photoexpansion, photofluidité, photocristalisation, photorelaxation, Ge-Se, As-Se.

Abstrat

This work is devoted to study of the effect of the light in the mechanical properties' (elastic) of chalcogenide glasses which is transparent in infrared range. After having summarized the essence of the bibliographical literature on glasses and chalcogenides glasses, we exposed the techniques indented to characterize the elastic properties: nanoindentation.

The fourth chapter presents the expirimental methods used in this project as well as the results obtained. That consists of the preparation of the samples, mircoindentation and Vickers indentation, laser irradiation; UV irradiation, different photoinduit effect (photoexpansion, photofluidity, photocristalisation, photorelaxation) is presented.

Key word: chalcogenides glasses, micro and nanoindentation, photoinduit effect, photoplastic effect, photoexpansion, photofluidity, photocristalisation, photorelaxation, Ge-Se,As-Se.