



HAL
open science

Méthodes d'analyse des verres

Charles Le Losq, Mariona Tarrago, Wilfried Blanc, Peggy Georges, Louis Hennet, Didier Zanghi, Gérald Lelong, Salomé Pannefieu, Daniel Neuville

► **To cite this version:**

Charles Le Losq, Mariona Tarrago, Wilfried Blanc, Peggy Georges, Louis Hennet, et al.. Méthodes d'analyse des verres. *Matériaux et Techniques*, 2022, 110 (4), pp.403. 10.1051/mattech/2022041 . hal-03886866

HAL Id: hal-03886866

<https://hal.science/hal-03886866v1>

Submitted on 9 Dec 2022

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

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



Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

Méthodes d’analyse des verres

Charles Le Losq^{1,*}, Mariona Tarrago¹, Wilfried Blanc², Peggy Georges³, Louis Hennet⁴, Didier Zanghi⁵, Gérald Lelong⁶, Salomé Pannefieu¹, et Daniel R. Neuville¹

¹ Université Paris Cité, Institut de physique du globe de Paris, CNRS UMR 7154, F-75005 Paris, France

² Université Côte d’Azur, INPHYNI, CNRS UMR 7010, F-06108 Nice, France

³ Corning European Technology Center, F-77215 Avon, France

⁴ ICMN, UMR 7374 CNRS et Université d’Orléans, F-45071 Orléans, France

⁵ CEMHTI, UPR 3079 CNRS, Université d’Orléans, F-45071 Orléans, France

⁶ Sorbonne Université, Muséum National d’Histoire Naturelle, UMR CNRS 7590, Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie, IMPMC, F-75005 Paris, France

Reçu le 22 juillet 2022 / Accepté le 23 septembre 2022

Résumé. Au sein de l’industrie verrière, connaître la composition et l’état structural des verres est un enjeu important pour le contrôle qualité sur les sites de production ou encore la recherche et le développement de nouveaux produits. Dans ce chapitre, nous décrirons brièvement différentes méthodes pouvant être utilisées par l’industrie verrière pour obtenir des informations structurales, chimiques, ou encore sur la composition des infondus ou le degré d’oxydation des éléments multivalents influençant les propriétés optiques des produits finis.

Mots clés : verre / analyse / spectroscopie

Abstract. Analytical methods for glass characterization. Analytical methods for glass characterization. In the glass industry, knowledge of the chemical composition and atomic structural of glasses is important for quality control on production sites or for the research and development of new products. In this chapter, we will briefly describe different methods that can be used to easily obtain pieces of information regarding the glass atomic structure and composition, the composition of unmelted particles, or even the oxidation state of the multivalent elements influencing the optical properties of the final glass products.

Keywords: glass / analysis / spectroscopy

1 Introduction

Le verre est un matériau pouvant présenter une grande gamme de compositions chimiques. Cette variabilité est très intéressante, puisqu’elle permet de façonner le verre avec des propriétés pertinentes pour l’utilisation désirée. Ainsi, il est très intéressant de pouvoir mesurer précisément la composition chimique, la structure atomique ainsi que certaines propriétés pour l’industriel verrier. Dans ce chapitre, nous décrirons brièvement les différentes méthodes pouvant être utilisées par l’industrie verrière pour les analyses de contrôle qualité ou encore de recherche/développement. Ces méthodes permettent d’obtenir des informations importantes : des informations structurales ainsi que chimiques, mais aussi des informations telles la composition des infondus ou encore le degré d’oxydation des éléments multivalents influençant les propriétés optiques des produits finis. Nous décrirons tout

d’abord les méthodes permettant d’obtenir des informations sur la composition : spectrométrie de fluorescence X, spectroscopie d’Absorption Atomique, les techniques analytiques à plasma induit ICP-MS et ICP-OES, ou encore les microscopies à balayage électronique et la sonde ionique. Dans un second temps, nous parlerons des spectroscopies vibrationnelles permettant d’analyser la structure et la chimie des verres : spectroscopies Raman, infrarouge et optique. Ensuite, nous présenterons les méthodes de tomographie, et les méthodes permettant la caractérisation de phases cristallines résiduelles ou encore des mesures d’état redox du fer (diffraction et absorption des rayons X). Nous présenterons aussi une méthode plutôt destinée à la recherche verrière : la spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN). Cette méthode offre des connaissances ciblées sur le rôle de certains éléments dans la structure atomique du verre. Elle sert ainsi de référence pour interpréter les résultats provenant d’autres méthodes, comme par exemple les spectroscopies Raman et Infrarouge. Enfin, certaines mesures

* e-mail : lelosq@ipgp.fr

Tableau 1. Différents types d'échantillons pouvant être analysés. La technique de la perle fondue est une méthode de préparation d'échantillon consistant à dissoudre à haute température (1000–1200 °C) le matériau dans un verre de type borate.

Table 1. Different types of samples that can be analyzed. The molten pearl technique is a method of sample preparation consisting in dissolving at high temperature (1000–1200 °C) the material in a borate type glass.

Échantillon	Solide	Poudre		Liquide
		Perle fondue	Pastille pressée	
Préparation	Découpe Polissage	Broyage si besoin + fondant	Broyage si besoin + cire	Cuve à liquide
Applications	Verres Vitrocéramiques Métaux		Minéraux, Matières premières, Verres, Calcin	Liquides Huiles
Avantages	Préparation rapide	Homogénéité Pas d'effet de grains	Pas de volatilisation Traces	
Inconvénients	Besoin de standards	Éléments volatils Dilution dans un fondant	Effets de grains	Atmosphère hélium

accessibles concernant les propriétés des verres seront décrites brièvement (microdureté Vickers, densité, capacité calorifique).

2 Les méthodes d'analyse chimique

2.1 La spectrométrie de fluorescence X (XRF)

C'est l'instrument le plus couramment utilisé sur les sites de production quand ceux-ci ont un laboratoire de contrôle. En effet, c'est une technique robuste, combinant fiabilité, répétabilité, précision et préparation d'échantillon simple et rapide. De plus, elle peut être automatisée pour une utilisation dans des environnements à rendement élevé.

Son principe est le suivant : lorsqu'un atome est irradié par un rayonnement primaire de haute énergie, des électrons sont éjectés sous forme de photoélectrons créant alors un déficit sur une ou plusieurs couches électroniques. Afin que l'atome retourne dans un état stable, des électrons des couches externes comblent ces lacunes. Ces transitions sont accompagnées par une émission d'énergie sous forme d'un rayonnement secondaire : la fluorescence X. Le spectre émis est caractéristique de la composition de l'échantillon : chaque atome est identifié par son spectre d'émission de rayons X à des énergies connues (e.g., voir https://xdb.lbl.gov/Section1/Periodic_Table/X-ray_Elements.html) et l'intensité relative des différentes raies est représentative de la concentration dans le matériau.

Un spectromètre de fluorescence X est constitué d'une source de rayonnement (tube à rayons X), d'une zone échantillon et d'un système de détection. Suivant la technologie utilisée pour la séparation (dispersion), l'identification et la mesure de l'intensité du spectre, deux types de spectromètres sont utilisés : les systèmes à dispersion de longueur d'onde (Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence, WD-XRF) et à dispersion d'énergie (Energy Dispersive X-Ray Fluorescence, ED-XRF). Dans un système WD-XRF, les rayons X émis par l'échantillon diffractent sur un cristal de dimensions connues et stables

qui va alors les séparer suivant leurs longueurs d'onde. Une telle analyse peut se faire en mesurant l'intensité des rayons X à différentes longueurs d'onde soit l'une après l'autre de façon séquentielle soit dans des positions fixes en mesurant les intensités à différentes longueurs d'onde simultanément. Sous vide, un appareil dispersif en longueurs d'onde peut permettre de mesurer les éléments à partir du bore (B), en sélectionnant un cristal analyseur approprié pour les éléments légers. Dans un ED-XRF, le détecteur peut distinguer le rayonnement des différents éléments présents dans l'échantillon. Le détecteur convertit chaque photon en une impulsion de charge électrique proportionnelle à l'énergie du photon. La résolution spectrale de l'ED-XRF est moins bonne que celle du WD-XRF, cependant ceci est compensé par la possibilité de mesurer rapidement le spectre de fluorescence X sur une large gamme d'énergie. Les systèmes de détection sont soit des compteurs proportionnels à gaz ou des scintillateurs dans le cas des systèmes à dispersion en longueur d'onde, soit des détecteurs SDD (Silicon Drift Detector).

La spectrométrie de fluorescence X permet d'analyser tous les types de matériaux, sous forme solide, poudre ou liquide. Néanmoins, selon le système utilisé, une préparation de l'échantillon est nécessaire. Le [tableau 1](#) résume ces préparations avec leurs avantages et inconvénients.

Plusieurs types d'analyses sont possibles en fluorescence X. L'analyse qualitative et/ou semi-quantitative est basée sur une calibration interne du système. Dans ce cas, un balayage complet est effectué et tous les éléments possibles sont analysés (à partir du bore, en fonction du système). Ce type d'analyse est très utile pour définir rapidement le type de matériau et sa composition approximative, valider ou non la présence d'un élément dans un échantillon ou comparer deux échantillons entre eux. Cependant, il faut rester vigilant quant à l'interprétation des spectres obtenus car il peut y avoir des interférences entre certains éléments et garder à l'esprit que les programmes semi-quantitatifs sont des programmes généraux et non spécifiques à un type de matériau.

L'analyse quantitative est, quant à elle, basée sur une calibration à partir de standards. Ceux-ci peuvent être soit des matériaux certifiés, soit des matériaux de haute pureté chimique, ou encore des standards internes. L'analyse XRF étant fortement dépendante de la matrice, il est nécessaire d'établir une gamme d'étalonnage spécifique à chaque type de matériau (verre sodocalcique, calcaire, sable...). Une fois le programme établi, il est possible d'analyser avec précision, et en quelques minutes seulement, la composition complète de l'échantillon : éléments majeurs, mineurs, voire traces si l'élément le permet (quelques ppm si les standards sont disponibles).

Il existe différents fournisseurs de spectromètre de fluorescence X proposant de larges gammes d'équipements. Il est possible de travailler avec un spectromètre WD-XRF de laboratoire qui permet l'analyse de tous les éléments à partir du bore, ou bien avec des systèmes ED-XRF de paillasse, des systèmes portatifs voire même des systèmes de μ -fluorescence X. Les microsondes ioniques ou les microscopes électronique à balayage, décrits ci-après, donnent aussi accès à ce type d'analyses avec une résolution spatiale quasi-micrométrique. Le choix doit se faire en fonction du besoin. Ainsi, dans le cas de contrôle journalier d'une même composition et du même type de matière première, un système de paillasse peut suffire. De même, si l'application est de faire du tri de matériau ayant un ou des éléments caractéristiques permettant de les différencier, il est possible de travailler avec un système portable. Dans le cas d'une gamme plus étendue de matériaux avec des besoins en analyse semi-quantitative, il faut envisager un système le plus complet possible.

L'analyse par spectrométrie de fluorescence X est fortement recommandée et utilisée dans l'industrie verrière mais elle présente aussi des limitations. Par exemple, tous les éléments ne sont pas analysables par cette technique, comme le lithium Li dont la fluorescence X est beaucoup trop faible ou le rhodium Rh qui est l'élément constitutif du tube de rayons X. De même, s'il existe de nombreux verres sodocalciques certifiés, il n'y a pas de références pour tous les types de verre ni pour les vitrocéramiques ou les matrices plus complexes, mélangeant une grande diversité d'éléments et différentes phases. En ce qui concerne les matières premières, hormis les plus usuelles comme par exemple le sable de silice, le calcaire ou les feldspaths, il est quasiment impossible de trouver des références pour les matières de type oxydes de métaux de transition par exemple. Dans tous ces cas, il est nécessaire de disposer d'une autre méthode d'analyse afin de suivre sa production ou pour réaliser ses propres standards destinés à la XRF. On parle alors de chimie en voie humide, c'est-à-dire toutes les techniques qui vont nécessiter la mise en solution de l'échantillon avant l'analyse : spectroscopie atomique, volumétrie, gravimétrie, colorimétrie...

2.2 La mise en solution

Pendant longtemps, la détermination de la composition chimique était basée sur la dissolution de l'échantillon dans un solvant approprié, suivi d'une étape de titration, gravimétrie, colorimétrie ou de complexation avec un

réactif adéquat dans des conditions de pH et concentrations définies. Mais ces méthodes, en général très longues, ne permettent de doser qu'un élément à la fois et nécessitent une quantité importante d'échantillon (de l'ordre du gramme ou plus). Elles sont de plus en plus remplacées par les techniques de spectroscopie modernes.

L'étape de mise en solution reste néanmoins nécessaire et est plus ou moins complexe selon la nature de l'échantillon. En ce qui concerne les verres, les vitrocéramiques ainsi que les matières premières, deux types de mise en solution sont possibles :

- la minéralisation par voie humide par ajout d'un ou plusieurs réactifs, généralement des acides concentrés seuls ou mélangés (acide fluorhydrique seul capable de dissoudre le verre, chlorhydrique, nitrique...) en système ouvert ou fermé. Pour les éléments réfractaires, il est souvent nécessaire de chauffer les échantillons afin d'augmenter l'efficacité de la minéralisation. Le chauffage peut se faire à l'aide de plaques ou de blocs chauffants ou encore par minéralisation assistée par micro-ondes à pression atmosphérique ou sous pression ;
- la minéralisation par voie sèche, par ajout d'un fondant en poudre, généralement un sel de borate et chauffage à haute température à l'aide d'un four ou d'un brûleur. Cette technique permet d'obtenir une perle qui peut ensuite être reprise dans une solution d'acide dilué pour analyse.

En fonction de la matrice, des éléments recherchés et de leur teneur, il faut adapter la méthode de mise en solution et son efficacité doit être évaluée à l'aide d'échantillons certifiés ou de matériaux de référence lorsqu'ils existent.

Après l'étape de mise en solution, le choix de la technique d'analyse la plus pertinente doit se faire selon l'élément recherché, sa teneur et la matrice de l'échantillon.

2.3 Les techniques de spectroscopie atomique

La spectroscopie atomique comprend plusieurs techniques analytiques utilisées pour déterminer la **composition élémentaire** d'un échantillon en examinant son spectre électromagnétique ou son spectre de masse. Nous présenterons ci-après différentes techniques avec leurs avantages et inconvénients, dans l'ordre de leur complexité/coût d'utilisation.

2.3.1 La spectroscopie d'absorption atomique (AAS)

L'absorption de l'énergie cause le déplacement d'un électron à un niveau d'énergie supérieure. Un élément atomisé absorbe la lumière d'une longueur d'onde caractéristique, le faisant quitter l'état fondamental vers un état excité. La quantité d'énergie lumineuse absorbée est proportionnelle au nombre d'atomes dans le trajet optique. Un étalonnage est réalisé à partir de solutions de concentrations connues.

- Ce type d'appareil contient 4 composants principaux :
- une lampe émettant à une longueur d'onde spécifique pour l'élément d'intérêt. Généralement une lampe est dédiée à l'analyse d'un seul élément ou quelques-uns dans certains cas. Cette technique est donc utilisée quand on veut analyser un seul ou très peu d'éléments ;

- un atomiseur qui convertit l'échantillon liquide en atomes libres (nébulisation). Celui-ci peut être une flamme (SAAF), un four graphite (GFAA), un générateur d'hydrures, un atomiseur à vapeur froide utilisé spécifiquement pour l'analyse du mercure ;
- un monochromateur qui sélectionne la longueur d'onde pour la mesure ;
- un détecteur qui mesure la lumière issue de l'échantillon.

Cette technique présente l'avantage d'être rapide, relativement facile d'utilisation et n'est pas très coûteuse. Par contre, il s'agit une analyse séquentielle nécessitant d'utiliser autant de lampes que d'éléments analysés, et des interférences chimiques sont possibles (en alcalins par exemple). De plus, elle nécessite l'utilisation de gaz inflammable ou de consommables coûteux dans le cas du four à graphite. Elle reste néanmoins le meilleur compromis dans un laboratoire de production pour le suivi de quelques éléments.

2.3.2 La spectroscopie d'émission optique à plasma induit (ICP-OES)

Un plasma d'argon est utilisé pour atomiser et exciter les atomes dans l'échantillon liquide. Ces derniers émettent alors de la lumière à leurs longueurs d'onde caractéristiques. Cette lumière est focalisée sur la fente d'entrée d'un spectromètre et passe à travers un réseau de diffraction. Puis, la lumière est séparée, collectée et amplifiée afin de donner une mesure d'intensité pouvant être convertie en une concentration élémentaire par comparaison avec des étalons. L'avantage est qu'une analyse multi-élémentaire simultanée est possible. Par contre, son coût est supérieur à la spectroscopie d'absorption et demande une plus grande expertise (interférences spectrales). La torche à plasma peut être verticale ou axiale (ou les deux dans le cas des instruments à double visée). La visée radiale peut supporter l'introduction d'échantillons liquides extrêmement chargés en sels dissous puisque la torche est plus courte et la détection est focalisée sur une partie du plasma afin d'éviter la saturation du détecteur. La visée axiale capture l'intégralité du signal émis par le plasma ce qui permet d'atteindre des limites de détection et de quantification beaucoup plus basses.

2.3.3 L'ICP couplé à la spectrométrie de masse (ICP-MS)

La différence principale avec l'ICP-OES est de pouvoir analyser des ions. Ces ions passent dans une région sous vide poussé où ils sont séparés et détectés. Le spectromètre de masse sépare les ions selon le rapport masse/charge (m/z).

C'est la technique la plus sensible mais aussi la plus chère. Son utilisation nécessite une grande expertise de la part de l'opérateur mais également un environnement de travail très propre (salles blanches) ainsi que des produits chimiques de grande pureté. Elle est utilisée couramment pour les analyses d'eau ou pour des recherches de traces dans des verres ou matières premières.

On notera que la mise en solution peut être évitée dans le cas de l'ICP-MS, où la matière peut être ablatée par un faisceau laser (LA-ICP-MS). Cela permet l'étude d'échantillons *in situ*, montés dans des bagues époxy par

exemple, et la réalisation de mesures spatialement résolues (de l'ordre de quelques μm^2), par exemple le long d'un cristal ou aux interfaces cristaux-verres. Cette méthode est particulièrement appropriée pour étudier les phénomènes de diffusion des éléments traces dans les matériaux. Cependant, les taux d'ablation dépendent du matériau, les verres transparents étant particulièrement difficiles à ablater.

Le [tableau 2](#) résume les méthodes d'analyse chimique.

2.4 Microscopie électronique et microsonde électronique

Deux méthodes sont couramment utilisées pour obtenir des informations texturales et chimiques avec une résolution spatiale microscopique : la microscopie à balayage électronique (MEB ou SEM en anglais) et la microsonde ionique (EPMA pour Electron Probe Micro-Analysis) (voir [Tab. 3](#)). Ces deux méthodes se basent sur l'irradiation d'un échantillon préparé au préalable (e.g., par montage dans un plot d'époxy, polissage et métallisation de la surface) par un faisceau d'électrons de haute énergie. L'interaction de ce faisceau avec la matière donne lieu à différents phénomènes, notamment à de la fluorescence X, des électrons rétrodiffusés, secondaires ou encore des électrons Auger. Sans aller dans des détails disponibles dans tout livre de physique, nous précisons que ces différents phénomènes permettent d'analyser la composition d'un échantillon (principalement via la fluorescence X et les électrons rétrodiffusés pour la composition moyenne et les électrons Auger pour la composition en surface), sa topologie (principalement grâce aux électrons secondaires) et le contraste atomique. Alors que le MEB est destiné à l'imagerie (chimique et topologique), la microsonde électronique est généralement plus appropriée à l'analyse chimique. En effet, les MEBs conventionnels sont équipés de détecteurs EDS (Energy-Dispersive Spectroscopy) permettant la détection des éléments présents via l'analyse du faisceau X généré. Cependant, ces détecteurs restent peu précis en énergie, de telle sorte que l'analyse est plus qualitative que précisément quantitative. La microsonde électronique est équipée de plusieurs détecteurs WDS (Wavelength Dispersive Spectroscopy) présentant une bien meilleure résolution en énergie, et ainsi augmentant fortement l'aspect quantitatif de la mesure. Le MEB et la microsonde électronique permettent ainsi d'obtenir des cartes de composition, des analyses quantitatives ou qualitatives, ou même des cartes topologiques / de contraste de numéro atomique.

Ces méthodes servent donc à l'analyse chimique et texturale résolues spatialement d'échantillons vitreux, vitro-céramiques ou céramiques. Elles requièrent certaines précautions. Par exemple, pour les verres alcalins, il est conseillé de travailler avec un faisceau dégradé et défocalisé afin de limiter la migration des éléments alcalins sous le faisceau. En outre, ces méthodes ne permettent pas de quantifier directement certains éléments légers, comme le bore ou le lithium par exemple. La quantification de tels éléments pourra se faire par différence à 100 %, dans l'hypothèse d'une bonne calibration du spectromètre. Pour ce faire, l'utilisateur devra préparer avec soin des

Tableau 2. Résumé des méthodes d'analyse chimique. Rappel : 1 ppb = 0,001 ppm ; 1 ppt = 0,000001 ppm ; 1 ppm = 0,0001 pds %.

Table 2. Summary of chemical analysis methods. Reminder: 1 ppb = 0.001 ppm; 1 ppt = 0.000001 ppm; 1 ppm = 0.0001 wt%.

	XRF	AAS	ICP-OES	ICP-MS
Limite de détection	1 ppm	100 ^{aine} ppb	100 ^{aine} ppb-ppt	< ppt
Éléments analysés	≈ 50	1 à 6	≈ 50	≈ 50
Sécurité, préparation	Outils de polissage, broyage, four + platine pour perles fondues, presse à pastiller	Broyeur, laboratoire dédié, utilisation d'acide dont HF	Broyeur, laboratoire dédié, utilisation d'acide dont HF	Broyeur, laboratoire dédié, utilisation d'acide dont HF, haute pureté des réactifs, salle blanche recommandée, ou ablation laser*
Niveau de compétence requis pour l'opérateur	Faible	Faible	Moyen	Haut

*Il existe des systèmes LA-ICP-MS qui permettent de travailler directement sur des échantillons massifs par ablation laser. Le laser permet d'ablater les zones d'intérêt sur des surfaces de quelques micromètres carrés. Les produits d'ablation générés sont alors transportés jusqu'au spectromètre de masse où leurs éléments constitutifs y sont mesurés avec de très faibles limites de détection. Néanmoins, même si ces systèmes n'impliquent pas l'utilisation d'acides lors de la mesure, ils nécessitent l'utilisation de matériaux étalons et une très grande maîtrise technique de l'équipement.

Tableau 3. Résumé des méthodes d'analyse par microscopie et microsonde électronique.

Table 3. Summary of methods of analysis by microscopy and electron microprobe.

	MEB	microsonde	MET
Imagerie	Topologie, chimie, contraste Z	Cartographie chimique, contraste Z	Contraste Z, topologie
Résolution spatiale	Micron (MEB conventionnel) jusqu'à la dizaine de nm (MEB-FEG)	Micron	nm
Limite de détection	Rarement en dessous de 0,1 pds %	Dépend du standard, peut atteindre le ppm	–
Éléments analysés	≈ 50	De Z = 4 à 100	–
Préparation	Échantillons dans pastille epoxy, métallisation	Échantillons dans pastille epoxy, métallisation	Préparation lourde et complexe pour affiner un échantillon à quelques nm

références pour s'assurer d'une quantification juste et reproductible. En outre, il est nécessaire de faire attention aux superpositions de signaux et au manque de résolution dans le cas de l'utilisation de l'EDS.

Pour conclure cette partie, nous pourrions citer la microscopie électronique en transmission (MET ou TEM en anglais), permettant des analyses extrêmement résolues spatialement (à l'échelle du nm) pouvant être utilisées pour caractériser l'initiation de la cristallisation d'échantillons ou encore l'hétérogénéité et la séparation de phase à la nanoéchelle dans un verre.

3 Les spectroscopies optiques et vibrationnelles

Les analyses se basant sur les spectroscopies optiques vibrationnelles apportent des informations diverses sur les verres. Ces méthodes permettent :

- de connaître leurs teneurs en éléments volatils, tels que l'eau et le dioxyde de carbone ;
- de détecter la présence de cristaux et de caractériser leur structure ;

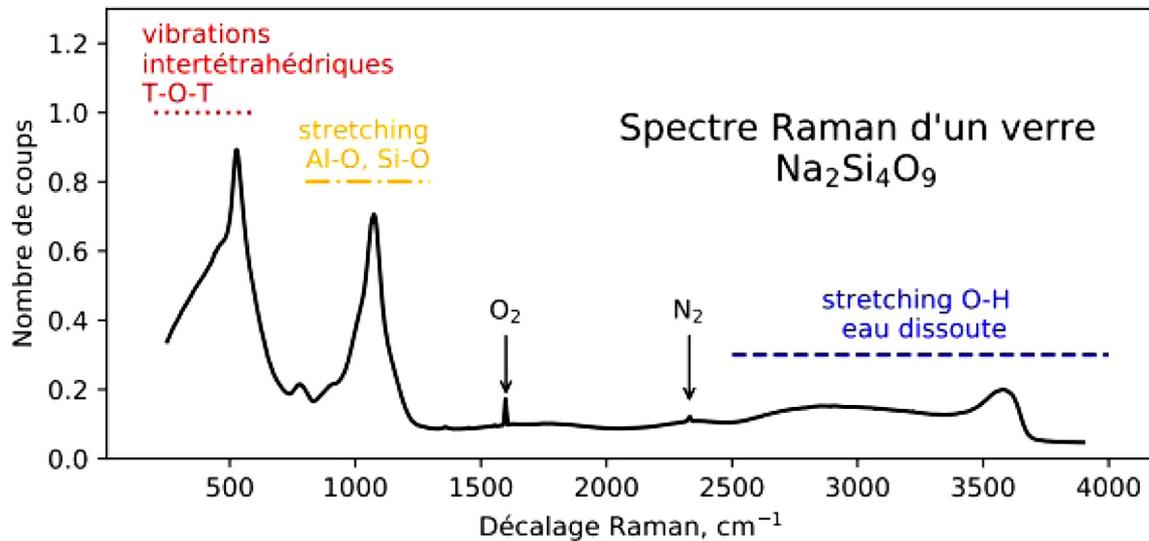


Fig. 1. Spectre Raman d'un verre $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ contenant 1 pds % d'eau. Les signaux des vibrations inter-tétraédriques ($200\text{--}675\text{ cm}^{-1}$), intra-tétraédrique (stretching Si-O ou Al-O, $800\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$) sont visibles, ainsi que le stretching O-H de l'eau dissoute dans le verre. Les pics marqués O_2 et N_2 sont des signaux atmosphériques.

Fig. 1. Raman spectrum of a $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ glass containing 1 wt% of water. Signals from inter-tetrahedral ($200\text{--}750\text{ cm}^{-1}$) and intra-tetrahedral (Si-O or Al-O stretching, $800\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$) are visible, as well as the O-H stretching of the water dissolved in the glass. The peaks labeled as O_2 and N_2 are atmospheric signals.

- de suivre la composition d'un verre, degré d'oxydation du fer inclus ;
- d'étudier la structure des verres, en lien avec leur composition et leurs propriétés.

Parmi les méthodes les plus utilisées, nous aborderons brièvement ci-après les spectroscopies Raman, infrarouge et la spectroscopie optique.

3.1 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman permet d'analyser sans contact tout type de matériaux : solide, liquide, gaz. Cette spectroscopie se base sur la diffusion inélastique de la lumière dans la matière, un effet prédit en 1923 par Smekal (1923) [1], et rapporté indépendamment en 1928 par Raman et Krishnan (1928) [2] et Landsberg et Mandelstam (1928) [3]. Sir Raman reçut le prix Nobel de physique en 1930 pour ses travaux et le phénomène de diffusion inélastique de la lumière fut ainsi nommé en son nom. La diffusion Raman implique l'échange d'énergie entre des photons incidents et de la matière. Ces photons peuvent perturber les molécules, leur cédant (Raman Stokes) ou gagnant (Raman anti-Stokes) de l'énergie pour générer des transitions entre des états vibrationnels plus ou moins élevés par rapport à leur état d'origine. Ainsi, un spectromètre Raman, composé d'un laser excitant l'échantillon via un microscope et d'un spectromètre pour analyser le signal Raman, permet de construire un spectre où l'amplitude et la fréquence des vibrations moléculaires dépendent des masses respectives des atomes constituant le matériau étudié, de la nature des liaisons chimiques entre ces atomes et de la température. La spectroscopie Raman permet ainsi de déterminer la structure cristalline de minéraux, ou encore d'étudier celle des amorphes comme les verres.

Un spectre Raman se présente comme une succession de bandes –ou modes– d'intensité et largeur variables, véritable empreinte digitale du matériau analysé. Usuellement, l'unité de mesure n'est pas la fréquence f (de l'ordre de 10^{12} Hz) mais le nombre d'onde $\omega = 1/\lambda$ (en cm^{-1}), λ étant la longueur d'onde excitatrice. Par exemple, pour un verre comme un silicate de sodium (Fig. 1), on distingue plusieurs régions présentant des bandes attribuées à différents modes vibratoires [4–6] :

- $0\text{--}250\text{ cm}^{-1}$ – cette partie correspond au pic boson, caractéristique de la matière vitreuse. Dans les verres et amorphes silicatés, il est attribué à des vibrations localisées associées à des mouvements de larges amplitudes le long de chaînes ou cages de tétraèdres SiO_4 ;
- $250\text{--}670\text{ cm}^{-1}$ – dans cette gamme fréquentielle, on retrouve la signature de vibrations intertétraédriques dans les verres silicatés, comme par exemple les vibrations des ponts Si-O-Si ainsi que des vibrations de respirations des anneaux tétraédriques ;
- $670\text{--}850\text{ cm}^{-1}$ – dans cette gamme fréquentielle, on retrouve une vibration de « cage » des polyèdres SiO_2 et AlO_2 dans les aluminosilicates vitreux ;
- $850\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ – dans les aluminosilicates vitreux, cette partie correspond aux vibrations d'étirements symétriques et antisymétriques des unités tétraédriques Si et Al. Sa décomposition permet d'évaluer la structure et la polymérisation des verres, qui peuvent être potentiellement associés à leurs propriétés telles que leur viscosité et température de transition vitreuse ;
- $1300\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ – dans les borosilicates, on observe à ces fréquences des vibrations d'étirement de B-O^- ($\text{O}^- = \text{NBO}$, oxygène non pontant) attaché aux groupes boratés ;

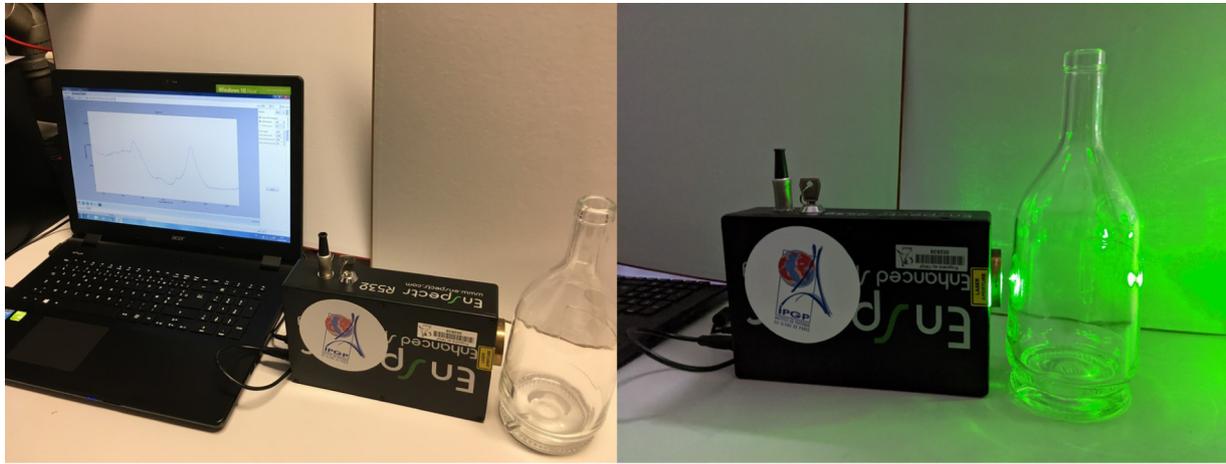


Fig. 2. Photographie d'un système Enspec Raman portable. Le spectre visible sur l'écran de l'ordinateur est acquis en quelques secondes seulement. Photographies Géomatériaux – IPGP.

Fig. 2. Picture of a portable Enspec Raman system. The spectrum visible on the computer screen is acquired in just a few seconds. Pictures Geomaterials – IPGP.

– 2700–4000 cm^{-1} – on trouvera potentiellement dans cette gamme de fréquence une bande large correspondant aux vibrations d'étirement des liaisons O–H dans les verres contenant de l'eau. En passant, on peut noter que la vibration d' H_2 moléculaire est à $\sim 4150 \text{ cm}^{-1}$.

L'intérêt de la spectrométrie Raman pour la quantification de l'eau réside dans plusieurs points : non-destructive, rapidité de mise en œuvre, excellente résolution spatiale (μm), facilement accessible et peu coûteuse, et ne nécessite pas de préparation de l'échantillon (Tab. 4). Du fait de ces bénéfices, de nombreuses études ont développé et utilisé la spectrométrie Raman afin de résoudre plusieurs problèmes. À l'heure actuelle, on peut citer les développements suivants en distinguant les méthodes « de routine » des développements à un stade « expérimental » :

- [routine] mesure de la teneur en eau des verres, à partir de teneurs assez importantes pertinentes pour la volcanologie, au-delà de 0,1 pds %, à l'aide de différents types de calibrations [7,8] ;
- [routine] détection d'infonds et bulles ;
- [routine] caractérisation et identification de phases cristallines, particulièrement en faible quantité, avec plus de sensibilité que la diffraction des rayons X ;
- [routine] quantification du degré d'oxydation du fer de verres de composition donnée [9–11] ;
- [expérimentale] détermination de la composition chimique des verres [11,12].

La mise en place en routine des analyses est possible mais se butte principalement au traitement et à l'interprétation des spectres. En effet, bien qu'un spectre Raman soit facile à acquérir, son traitement peut influencer fortement les résultats, comme en témoignent les nombreuses études utilisant des méthodes différentes pour quantifier l'eau dans les verres. Pour résoudre ce problème, nous voulons souligner l'importance du développement de codes informatiques gratuit et *open source* pour faciliter le

traitement des spectres. Par exemple, Rampy [13] propose une fonction automatisant le traitement des spectres pour la quantification de la teneur en eau des verres. Ce type d'effort doit être soutenu dans le futur, tout en restant *open source* afin de pouvoir être bénéfique aux différents acteurs du milieu. En ce sens, le développement de bases de données permettra une évolution de l'utilisation de la spectroscopie Raman. On peut citer ainsi plusieurs efforts, tel que la Raman Open Database (<https://solsa.crystallography.net/rod/new.html>) ou encore la base de données RRUFF (<https://rruff.info/>). Enfin, il est intéressant de noter que des spectres d'une bonne qualité peuvent être obtenus avec des systèmes relativement simples, portatifs, avec une précision spatiale de l'ordre du mm. La figure 2 montre par exemple le spectre d'une bouteille acquis en une seconde. Le spectre capture aisément les spécificités du verre de bouteille, sans avoir besoin d'un spectromètre de laboratoire coûteux et plus délicat à utiliser. Les systèmes Raman portables peuvent ainsi être utilisés ponctuellement sur les chaînes de production, voire automatiquement à des fins d'analyse qualité et de détection d'anomalies.

3.2 Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge trouve différentes utilisations pour l'analyse des matériaux vitreux [14]. Elle est basée sur l'absorption du signal infrarouge, émis par une lampe, par de la matière. Les fréquences absorbées sont spécifiques des molécules présentes dans un matériau. Ainsi, le spectre d'absorption représente une signature spectrale de ce matériau. Appliquée aux verres, cette méthode est populaire pour l'analyse de leur teneur en eau par transmission [15], c'est-à-dire en plaçant un échantillon sur le trajet du signal infrarouge et en mesurant l'absorption de cet échantillon via un détecteur placé derrière. D'autres modes d'analyse existent cependant. Ainsi, la spectrométrie infrarouge par réflexion [14] est

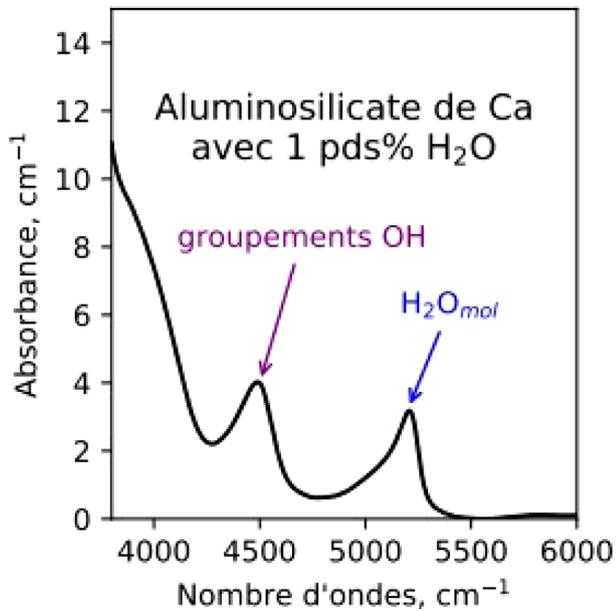


Fig. 3. Signaux infrarouges attribués aux groupements OH et à l'eau moléculaire H_2O_{mol} dans un verre d'aluminosilicate de calcium contenant 1 pds % d'eau. L'analyse de ces signaux permet de quantifier la teneur en eau et sa spéciation dans le verre. Données [20].

Fig. 3. Infrared signals assigned to OH groups and H_2O_{mol} molecular water in a calcium aluminosilicate glass containing 1 wt% water. The analysis of these signals makes it possible to quantify the concentration and speciation of water in the glass. Data from [20].

basée sur l'analyse du signal réfléchi par la surface de l'échantillon et permet ainsi d'observer les modes vibrationnels des espèces silicatées habituellement inaccessibles en transmission du fait de la très forte absorption du signal par le réseau silicaté. Les dernières avancées permettent aussi d'analyser les verres par réflectance totale atténuée, connue plus généralement sous son acronyme anglais ATR (Attenuated Total Reflectance) [16] et offrent de nouveaux horizons pour quantifier la teneur en eau des verres ou encore analyser leur structure. Ces méthodes présentent des avantages et inconvénients divers, et sont détaillées ci-dessous.

En transmission, sous réserve d'une bonne soustraction du bruit de fond (loi de Beer–Lambert), le signal obtenu est directement interprétable comme étant structural, c'est-à-dire lié à l'absorption de la lumière par l'échantillon et ses composés. Ce mode d'acquisition est généralement réservé à l'analyse de l'eau et des volatils dans les verres. En effet, en observant le signal à 3600 cm^{-1} et sous réserve de la connaissance des coefficients d'absorption, il est possible d'obtenir la teneur en eau totale des verres via leur spectre d'absorption. On notera la très bonne limite de détection de cette méthode, celle-ci étant limitée par l'épaisseur analysée. Il est ainsi possible de détecter 10 ppm d'eau dans des verres ou cristaux, pour peu que l'échantillon ait une épaisseur suffisante (500 microns ou plus). Outre cet aspect, cette méthode permet aussi de déterminer la spéciation de l'eau, via l'analyse des bandes de

combinaisons situées à 4500 et 5200 cm^{-1} , respectivement attribuées aux OH liés au réseau et à l'eau moléculaire « libre » (Fig. 3). Cet aspect peut être particulièrement intéressant pour évaluer la diffusivité de l'eau dans le verre, qui dépend fortement de sa spéciation. Des coefficients d'absorption et méthodes de traitement pour des verres industriels comme le float ou le verre à vitre sont disponibles dans la littérature [17], rendant cette méthode attractive pour une utilisation industrielle. Cependant, elle est limitée en pratique par le double-poli (pour l'analyse, deux faces polies et parallèles sont nécessaires) qui requiert un certain temps de préparation (1/2 h voire moins pour un utilisateur expérimenté). En outre, des récents développements avertissent cependant des limites de cette méthode pour étudier la spéciation de l'eau, avec des signaux devenant difficiles à exploiter dans le cas de verres potassiques, par exemple [18] voire non représentatifs pour des verres riches en aluminium [19].

Outre l'eau, l'analyse infrarouge en transmission permet d'étudier la présence d'autres éléments volatils (e.g., CO_2) mais n'est cependant pas pratique pour avoir des informations à basses fréquences, inférieures à 1300 cm^{-1} , du fait de la forte absorbance du réseau silicaté. Il peut être désirable d'avoir une telle information, par exemple pour repérer un verre altéré présentant un réseau endommagé. Pour ce faire, il est possible d'utiliser la spectroscopie ATR, où on vient placer un cristal (typiquement Ge ou diamant) en contact avec l'échantillon. Le fort contraste d'indice de réflexion entre le cristal et le verre implique qu'une onde infrarouge évanescente est générée au contact et permet ainsi de sonder le verre. Cette méthode est relativement facile à mettre en œuvre et ne nécessite qu'un simple poli de la surface de l'échantillon. L'utilisation d'un cristal de Ge permet de descendre jusqu'à $\sim 600\text{ cm}^{-1}$ et ainsi d'observer les vibrations des tétraèdres SiO_2 et AlO_2 dans les verres aluminosilicatés et silicatés, tel le verre à vitre. En utilisant un diamant, on pourra envisager de descendre à des fréquences plus basses. Cependant, l'utilité d'une telle approche reste encore du domaine de la recherche sur la structure des verres. L'ATR a ainsi pu permettre l'analyse de la structure de verres hydratés [21] ou encore, plus récemment, la quantification de la teneur en eau de verres géologiques [16] et est ainsi une méthode prometteuse pour l'analyse des verres. On remarquera qu'elle sonde les quelques centaines de nanomètres sous la surface en contact avec le cristal et peut ainsi être intéressante pour l'analyse de couches minces ou encore de couches d'altérations.

Ce dernier point nous pousse à mettre en avant un troisième mode d'analyse: l'analyse par réflectance spéculaire. Cette méthode est particulièrement utilisée pour analyser la surface de verres et peut apporter des informations structurales cruciales. En effet, via la transformation de Kramers–Kronig, il est possible d'obtenir un spectre représentatif de la structure des verres (i.e., identique à un spectre en transmission) et ainsi d'avoir des informations sur une gamme spectrale usuellement impossible à analyser en transmission puisque cela requerrait des échantillons trop fins. Cette méthode de surface permettra ainsi d'analyser la teneur en eau de verres, leur état de surface ainsi que, si ce dernier est de bonne qualité,

leur structure [14]. Cependant, la détermination de la teneur en eau est moins précise ($\pm 0,3\text{--}0,5\%$) et présente une limite de détection beaucoup plus élevée ($> 0,2\%$) que la spectroscopie par transmission. De plus, elle peut être plus difficile à mettre en œuvre, voire impossible dans certains cas comme dans l'étude d'Uchino et al. (1989) [21] dans laquelle les auteurs se sont rabattus sur l'ATR suite à l'absence de signal en réflectance spéculaire.

Pour résumer, la spectroscopie infrarouge permet d'apporter des informations complémentaires à la spectrométrie Raman. La spectrométrie infrarouge révèle préférentiellement les cations modificateurs et compensateur de charge alors que la spectrométrie Raman est sensible au réseau aluminoboro-silicaté. De plus, la spectrométrie infrarouge permet d'analyser de façon très précise la teneur en eau ou autres éléments volatils (SO_4 , N_2 , CO_2 ...) et cela jusqu'à la dizaine de ppm, ce qui est particulièrement intéressant pour des verres industriels. En effet, même si l'eau est présente en faible concentration (entre 10 et 700 ppm), elle peut jouer un rôle fondamental sur les propriétés macroscopiques telle que la viscosité. Dans l'industrie verrière on parle souvent de verres sec ou humide, qui peuvent limiter et compliquer le travail du souffleur de verre. Ce terme sec ou humide résulte simplement de la teneur en eau dissoute dans le verre. En fonction des conditions de stockage notamment du calcin, interne ou externe, l'eau peut être présente à la surface des blocs de calcin et donc être introduite dans la composition du *batch* ce qui entraîne une légère modification des propriétés. Dans certains cas, comme montré pour la silice [22,23], quelques ppm d'eau dissoute modifient la viscosité de plusieurs ordres de grandeur. Pour le verre à vitre, une augmentation de la teneur en eau affecte fortement la viscosité, particulièrement proche des températures de recuit. Ainsi, la présence d'eau dans le verre en quantité de l'ordre de plusieurs centaines de ppm diminuera les températures de travail ainsi que de recuits de plusieurs dizaines de degrés. Les modèles de Deubener (2003) [24] et de Del Gaudio et al. (2007) [25] permettent de calculer les températures de transition vitreuse et les viscosités de verres à vitre, nous référons ainsi le lecteur à ces articles pour de plus amples détails pour cette composition très usitée. Ces considérations indiquent donc que les propriétés des verres industriels peuvent être dépendantes des conditions de stockage des matières premières, celles-ci pouvant influencer la quantité d'eau incorporée au *batch*. D'un point de vue général, une étude infrarouge permettra ainsi de comprendre l'impact des conditions de stockage des matières premières (saisonnalité, etc.) sur la teneur en eau des verres formés et d'anticiper des variations de températures de travail et formage.

3.3 La spectroscopie optique

La spectroscopie optique ou spectroscopie d'absorption Ultraviolet-Visible-Proche Infrarouge (UV-Vis-NIR) est probablement la technique de laboratoire la plus utilisée pour mesurer les propriétés de transmission et pour caractériser la couleur dans les verres. Non destructive

et rapide, elle se révèle être particulièrement performante pour accéder qualitativement à la nature des espèces absorbantes mais également pour déterminer quantitativement leurs concentrations.

Expérimentalement, la spectroscopie d'absorption optique mesure l'atténuation d'un faisceau lumineux après son passage à travers un échantillon (Fig. 4). D'après les lois de conservation de l'énergie, la lumière incidente d'intensité I_0 sera soit transmise (I_T), soit absorbée (I_A), soit réfléchiée (I_R), telle que $I_0 = I_T + I_A + I_R$. Dans le cas d'un échantillon transparent, comme un verre, le spectre optique est généralement mesuré en transmission avec un faisceau en incidence normale pour limiter la réflexion spéculaire à l'interface verre-air. Dans cette géométrie, $I_0 \approx I_T + I_A$, signifiant que toute l'intensité qui n'a pas été transmise a été absorbée par l'échantillon, et le spectre d'absorption optique obtenu est alors caractéristique de l'échantillon traversé. Dans les faits, des pertes par réflexion se produisent aux interfaces verre-air. Dans le cas d'un verre silicaté sodocalcique par exemple, la fraction du signal due à la réflexion est estimée à 0,04, ce qui est relativement faible et peut-être considéré comme négligeable dans de nombreuses applications. Il existe néanmoins différentes méthodes pour corriger cet effet [26,27].

Un spectre optique représente la transmittance T en fonction de la longueur d'onde λ ou du nombre d'onde ν . La transmittance T est égale au ratio entre l'intensité I du faisceau traversant l'échantillon et l'intensité I_0 d'un faisceau référence, ($T = \frac{I}{I_0}$). L'absorbance $A = -\log_{10}\left(\frac{I}{I_0}\right)$ est souvent préférée à la transmittance car elle est directement proportionnelle au coefficient d'absorption molaire ε ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$), qui traduit la capacité intrinsèque du matériau à absorber la lumière, à travers la loi de Beer-Lambert :

$$A(\lambda) = -\log_{10}\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon(\lambda) \cdot c \cdot l, \quad (1)$$

où l est l'épaisseur de verre traversée (cm), et c la concentration molaire en absorbeur (mol L^{-1}). Ainsi, si l'on connaît l'épaisseur de verre traversée l et le coefficient d'extinction molaire de l'espèce absorbante $\varepsilon(\lambda)$, il est alors possible de déterminer la concentration en absorbeur c . Grâce à la loi de Beer-Lambert, la spectroscopie UV-Visible devient alors une méthode de caractérisation quantitative relativement simple [26].

La spectroscopie d'absorption UV-Vis-NIR permet tout d'abord de déterminer la fenêtre en transmission d'un verre, qui correspond à la plage en longueur d'onde dans laquelle le verre laisse passer la lumière (Fig. 4). Cette fenêtre est dépendante de la composition chimique du verre. Par exemple, dans le cas d'un verre silicaté sodocalcique type verre à vitre, elle est délimitée par les transferts de charge Fe-O dans l'UV et par les bandes Si-O et O-H dans le proche infrarouge.

En sondant une gamme spectrale comprenant les longueurs d'onde du visible, la spectroscopie d'absorption UV-Vis-NIR est particulièrement bien adaptée à l'étude et la caractérisation de la couleur des verres. Les éléments

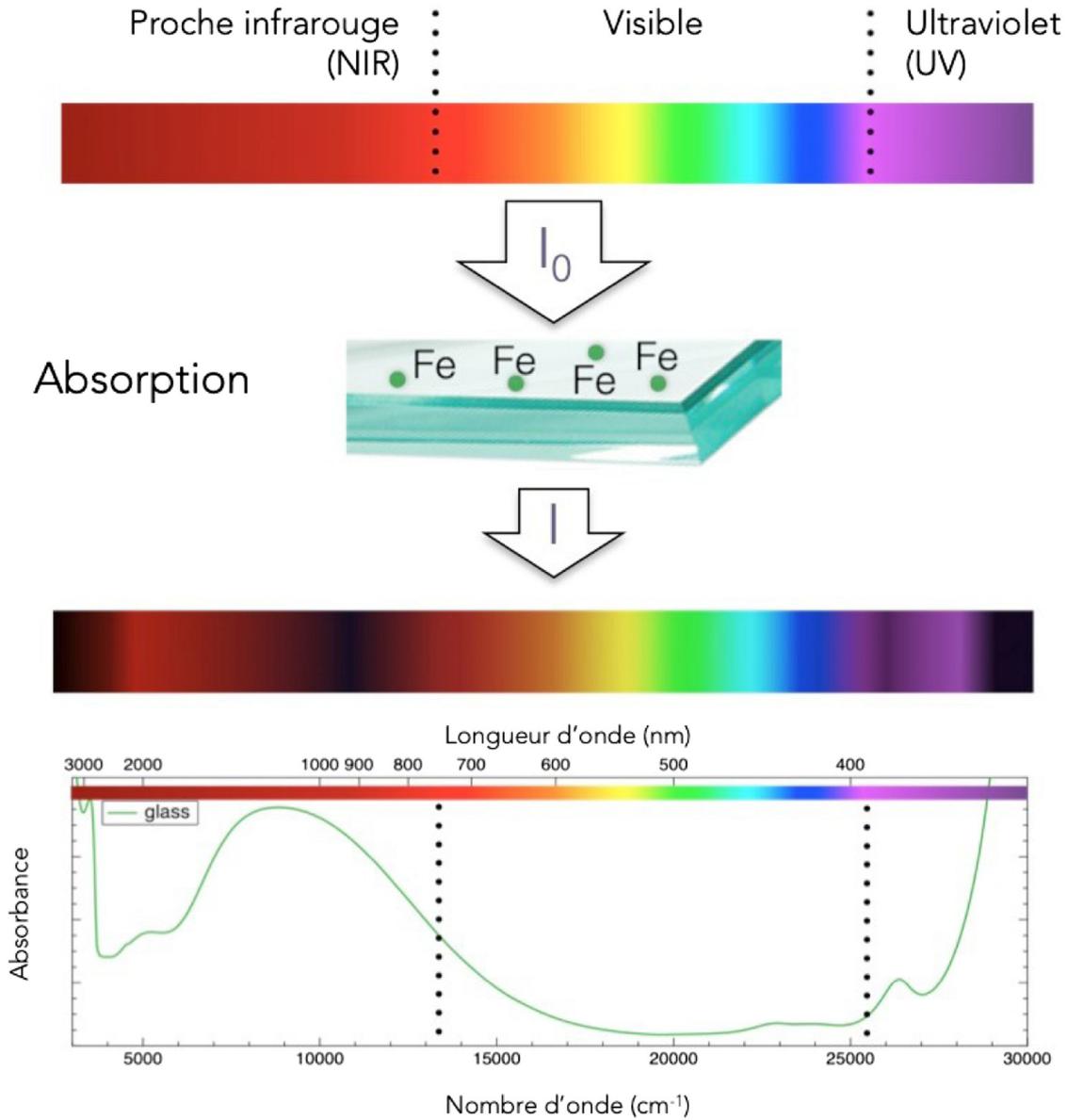


Fig. 4. Schéma représentant l’atténuation d’un faisceau incident polychromatique lors de son passage à travers une lame de verre. Le spectre en absorbance résultant est présenté en bas de la figure dans le cas d’un verre silicaté sodocalcique.

Fig. 4. Diagram representing the attenuation of a polychromatic incident beam during its passage through a glass slide. The resulting absorbance spectrum is presented at the bottom of the figure in the case of a soda-lime silicate glass.

colorants peuvent être nombreux et de natures différentes, mais il s’agit principalement des éléments de transitions 3d (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) pour lesquels les énergies des transitions d-d sont localisées dans le domaine UV-Visible-NIR, ou alors des éléments 4f (e.g., Ce, Nd...) [28]. L’élément colorant le plus répandu dans les verres d’oxydes silicatés est le fer, qui peut être présent en impureté ou alors ajouté de manière volontaire pour contrôler les propriétés optiques du verre. La **figure 5** présente un spectre d’absorption typique d’un verre silicaté sodocalcique contenant du fer. Il est ainsi constitué d’une bande très large localisée dans le proche infrarouge attribuée au fer ferreux (Fe^{2+}) et trois bandes moins intenses localisées entre 350 et 500 nm et attribuées au fer ferrique (Fe^{3+}).

Ainsi, un spectre d’absorption UV-Visible-NIR à travers la position des bandes et leurs intensités respectives nous renseigne sur l’état d’oxydation de l’atome absorbant et également sur le nombre de voisins qui l’entoure, qui définissent son polyèdre de coordination (tétraèdre, octaèdre, pyramide, ...).

La présence de nanoparticules métalliques (Ag, Au, Cu, ...) peut également donner une coloration au verre, c’est le cas de certains vitraux rouges (Au) ou jaunes (Ag). Dans ce cas, un pic relativement étroit lié à la résonance du plasmon de surface des nanoparticules est observé dans le visible [28]. Sa position ainsi que sa largeur peuvent être reliés à la taille, à la forme et à la dispersité en taille des nanoparticules.

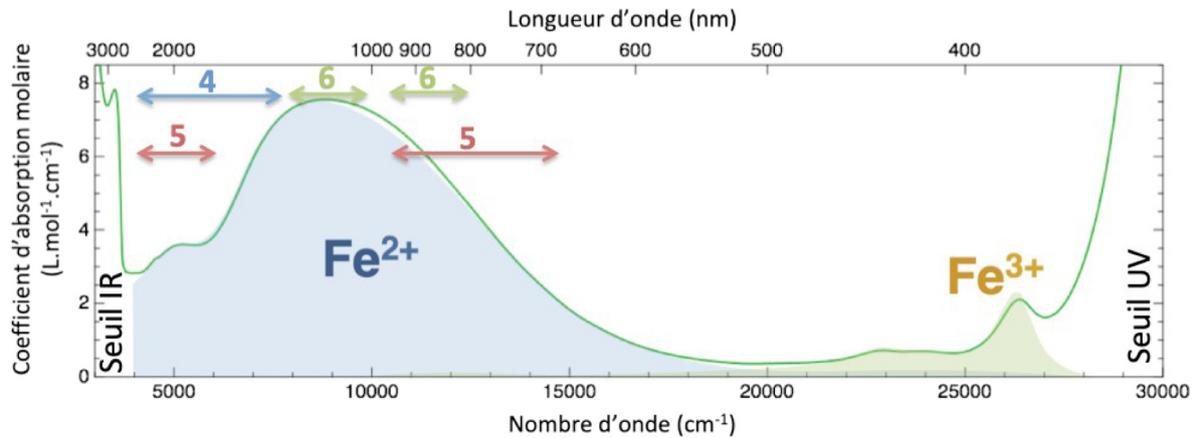


Fig. 5. Spectre d'absorption UV-Visible-NIR d'un verre silicaté sodo-calcique contenant du fer. Les bandes d'absorption relatives au fer ferreux (Fe^{2+}) et au fer ferrique (Fe^{3+}) sont présentées en bleu et en vert, respectivement. Les flèches bleues, rouges et vertes indiquent les domaines du spectre correspondant à du Fe^{2+} entourés de 4, 5 ou 6 voisins oxygènes (Vercamer, 2016).

Fig. 5. UV-Visible-NIR absorption spectrum of a soda-lime silicate glass containing iron. Absorption bands for ferrous iron (Fe^{2+}) and ferric iron (Fe^{3+}) are shown in blue and green, respectively. The blue, red and green arrows indicate the spectrum domains corresponding to Fe^{2+} surrounded by 4, 5 or 6 oxygen neighbors (Vercamer, 2016).

Tableau 4. Récapitulatif des caractéristiques et applications de la spectroscopie Raman.

Table 4. Summary of the characteristics and applications of Raman spectroscopy.

	Raman	Infrarouge	Optique
Imagerie	Cartographie chimique et de phases	Cartographie chimique et de phases	Cartographie chimique
Résolution spatiale	Micron	Dizaine de microns (transmissions) jusqu'à 5–6 μm (ATR)	Centimétrique pouvant descendre à 50–100 μm
Limite de détection	Rarement en dessous de 0,1 pds %	Dépend du standard, peut atteindre le ppm	Dépend de l'élément, peut atteindre quelques ppm
Préparation	Sans/ou échantillons polis. Attention à l'epoxy qui donne un signal très intense	Simple (ATR, réflexion) ou double (transmission) poli. Attention à l'epoxy lors du polissage. Attention aux phénomènes de franges d'interférences en cas de double poli	Echantillons polis double face en transmission
Exemple d'application	Structure des verres, teneur en eau ou autres volatils, étude de l'état de surface, état d'oxydation du fer, composition chimique avec le machine learning	Teneur en eau et en CO_2 , étude de leur diffusion, état de surface (ATR et méthodes de réflexion)	Fenêtre de transmission, état d'oxydation du fer, origine de la couleur, détermination des éléments colorants

Il est possible de caractériser avec précision et de manière non équivoque la couleur d'un verre en déduisant à partir du spectre d'absorption optique les coordonnées colorimétriques. Plusieurs espaces chromatiques ont été définis par la Commission internationale de l'éclairage (CIE), mais l'espace chromatique CIELAB 1976 ($L^*a^*b^*$) est le plus utilisé car il décrit de manière uniforme les différences entre les couleurs. Grâce à ces coordonnées $L^*a^*b^*$, il est possible de suivre par exemple les variations

colorées d'une série de verres en fonction de leurs compositions chimiques ou des conditions de synthèse [29–31].

En résumé, la spectroscopie d'absorption UV-Visible-NIR est une technique de laboratoire extrêmement performante qui donne des informations sur la structure électronique et sur l'environnement structural de l'atome absorbeur. C'est une technique très sensible, qui peut détecter des éléments jusqu'à des concentrations de

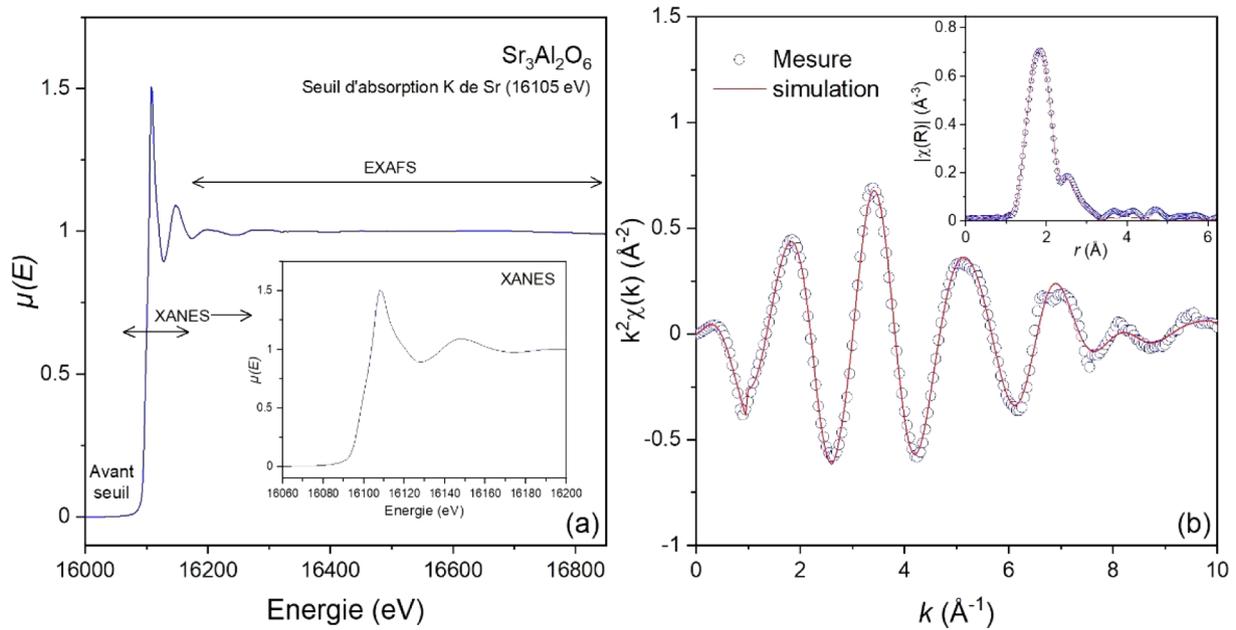


Fig. 6. (a) Spectre d'absorption des rayons X mesuré au seuil du strontium sur un verre de composition $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$. L'encart représente la partie XANES. (b) Oscillations EXAFS obtenu après traitement des données avec la simulation correspondante. L'encart représente la transformée de Fourier du signal EXAFS avec la modélisation dans l'espace réel.

Fig. 6. (a) Absorption spectrum of X-rays measured at the strontium threshold on a glass of composition $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$. The inset shows the XANES part. (b) EXAFS oscillations obtained after processing the data with the corresponding simulation. The inset represents the Fourier transform of the EXAFS signal with modeling in real space.

quelques dizaines de ppm. Elle est complémentaire de l'absorption des rayons X, et notamment du XANES, mais également de la spectroscopie infrarouge (voir Tab. 4).

4 Absorption et diffusion des rayons X

4.1 Absorption des rayons X (XANES et EXAFS)

La spectroscopie d'absorption des rayons X est une technique d'analyse structurale adaptée à tous types de matériaux et en particulier aux verres. Cette méthode permet d'avoir des informations structurales autour d'un atome spécifique du matériau. L'absorption est décrite par la loi de Beer–Lambert, qui exprime le rapport entre l'intensité transmise $I_t(E)$ et l'intensité incidente $I_0(E)$ en fonction de l'épaisseur x du matériau et de son coefficient d'absorption linéaire $\mu(E)$ qui dépend de l'énergie E du faisceau incident :

$$\mu(E) \cdot x = \ln\left(\frac{I_0(E)}{I_t(E)}\right). \quad (2)$$

Comme décrit dans la section 2.1, la spectroscopie d'absorption des rayons X est une technique basée sur l'effet photoélectrique avec l'excitation d'un électron de cœur. Le coefficient $\mu(E)$ présente alors des discontinuités (les seuils d'absorption) qui sont liées à des transitions électroniques d'un niveau de cœur vers un état vide au-dessus du niveau de Fermi. Un seuil d'absorption, caractérisé par l'énergie d'ionisation E_0 , est spécifique à l'élément, donnant ainsi la sélectivité de cette méthode

d'analyse. Ces seuils sont désignés par des lettres en fonction du niveau d'énergie n des électrons éjectés : K ($n=1$), L ($n=2$), M ($n=3$), etc.

Le principe de la spectroscopie d'absorption est de mesurer la variation de $\mu(E)$ en faisant varier l'énergie autour du seuil d'absorption de l'élément choisi. L'expérience peut se faire selon deux modes :

- directement en **transmission** sur du verre broyé très finement et mis en pastille avec du nitrure de bore ou de la cellulose ;
- pour des échantillons qui ne peuvent pas être détruit (verres du patrimoine...) ou dans lesquels l'élément absorbant est trop dilué, les analyses peuvent se faire en mesurant l'intensité de **fluorescence** I_f avec $\mu(E) \propto I_f(E)/I_0(E)$.

La figure 6a présente le spectre d'absorption des rayons X obtenu au seuil du strontium sur un verre d'aluminate de strontium $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$. Un spectre d'absorption se décompose en trois régions en fonction de l'énergie des photons incidents :

- une région d'avant seuil où l'énergie E incidente est inférieure à l'énergie d'ionisation E_0 . L'intensité décroît alors de façon monotone selon la loi de Beer–Lambert ;
- une région d'environ 100 eV entourant le seuil d'absorption qui correspond au XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure). Pour une énergie E inférieure à E_0 , l'électron de cœur peut transiter vers un niveau électronique vide ou partiellement rempli selon les règles de sélections dipolaires. Dans certains cas, du fait d'une

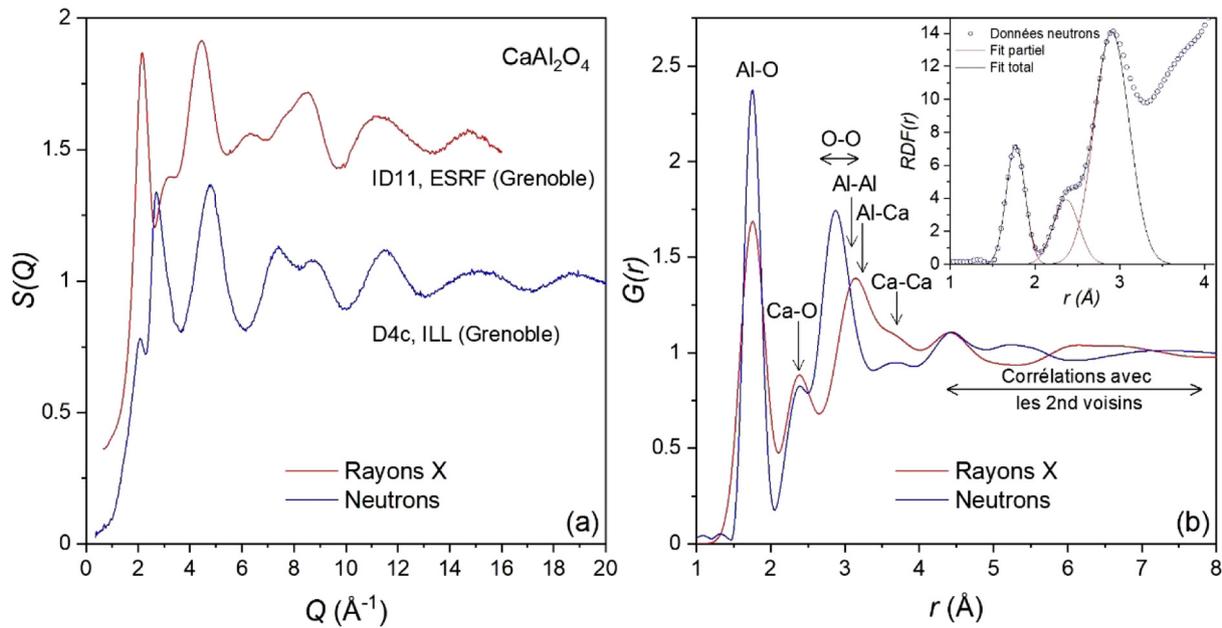


Fig. 7. (a) Facteur de structure obtenue par diffusion de rayons X et de neutrons sur un verre de composition CaAl_2O_4 . (b) Fonctions de distribution de paires obtenues par transformée de Fourier. L'insert présente la modélisation par des gaussiennes de la fonction RDF (r) obtenue par diffusion de neutrons.

Fig. 7. (a) Structure factor obtained by X-ray and neutron scattering on a CaAl_2O_4 composition glass. (b) Pair distribution functions obtained by Fourier transform. The insert presents the modeling by Gaussians of the RDF function (r) obtained by neutron scattering.

hybridation des orbitales et de changements de symétrie, des transitions électroniques non autorisées peuvent avoir lieu et donner naissance à un pré-seuil dont la position et l'intensité dépendent de la symétrie locale et de l'état d'oxydation de l'élément absorbant. Pour des énergies supérieures à E_0 , l'électron est éjecté vers le continuum avec une énergie cinétique $E_c (= E - E_0)$ avec des phénomènes de diffusion multiple importants jusqu'à $E_c \sim 50$ eV ;

- la région de l'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) prend la suite du XANES ($E_c > \sim 50$ eV). Ici le photoélectron est éjecté vers des états délocalisés du continuum. L'onde associée au photoélectron est rétro-diffusée par les atomes voisins et créent des interférences avec l'onde émergente. Le spectre d'absorption présente alors des oscillations EXAFS.

Du fait des transitions électroniques, le XANES va donner des informations structurales et électroniques sur l'environnement de l'atome absorbant. En particulier, un seuil K sera plus sensible à la symétrie autour de l'atome absorbant alors qu'un seuil L permettra d'obtenir des informations sur la structure électronique du composé. L'EXAFS va donner des informations sur la nature et le nombre de voisins de l'atome absorbant, les distances interatomiques ou le désordre structural. Pour les matériaux désordonnés comme les verres, les informations se limitent généralement à la première sphère de coordination. La précision est de l'ordre de $\pm 0,02$ Å sur les distances R et $\pm 0,5$ sur les coordinences N . Le facteur de Debye Waller σ calculé lors du traitement des

données caractérise l'écart type de la distribution de distances engendrée par le désordre d'origine thermique et structural.

La figure 6b présente le signal EXAFS $k^2\chi(k)$ extrait du spectre d'absorption, avec k le vecteur d'onde du photoélectron et $\chi(k)$ la fonction EXAFS. Généralement les oscillations décroissent rapidement et on multiplie alors le signal par k , k^2 ou k^3 pour augmenter la contribution des oscillations aux grandes valeurs de k . En effectuant une transformée de Fourier, on obtient la pseudo fonction de distribution radiale $\chi(R)$. Le signal est alors modélisé dans l'espace des k et dans l'espace réel. Dans l'exemple, la modélisation utilise 3 couches atomiques donnant des coordinences moyennes Sr-O de 7,6 et Sr-Al de 2 :

- Sr-O₁, $N = 6,57$, $R = 2,73$ Å, $\sigma = 0,1330$ Å⁻¹ ;
- Sr-O₂, $N = 1,00$, $R = 2,82$ Å, $\sigma = 0,1382$ Å⁻¹ ;
- Sr-Al, $N = 2,00$, $R = 3,41$ Å, $\sigma = 0,1225$ Å⁻¹.

4.2 La diffusion des rayons X et des neutrons

La diffusion des rayons X et des neutrons sont des techniques d'analyse permettant d'étudier la structure des verres [32]. Néanmoins, contrairement aux cristaux, les verres se caractérisent par une absence d'ordre à longue distance et les informations structurales que l'on peut obtenir se limitent alors à une description de l'arrangement atomique moyen autour de chaque espèce atomique à courtes et moyennes distances. Ces données, principalement les distances interatomiques et les coordinences, sont extraites de la fonction de distribution de paires totales G

(r) qui est liée à la probabilité de trouver un atome à une distance r d'un autre pris à l'origine. Cette fonction est calculée par une transformée de Fourier du facteur de structure $S(Q)$ qui est obtenu après traitement de l'intensité mesurée en fonction du vecteur de diffusion de $Q = 4\pi \sin\theta/\lambda$ (λ est la longueur d'onde et 2θ l'angle de diffusion). Avec ρ_0 la densité atomique on a :

$$G(r) - 1 = \frac{1}{2\pi^2 r \rho_0} \int_0^\infty q[S(Q) - 1] \sin(Qr) dq. \quad (3)$$

Le nombre moyen d'atomes voisins dans une sphère de coordination comprise entre r_1 et r_2 est calculé par une intégration de la fonction de distribution radiale $RDF(r)$:

$$\bar{n}_\alpha^\beta = \int_{r_1}^{r_2} RDF(r) = 4\pi\rho_0 \int_{r_1}^{r_2} r^2 G(r). \quad (4)$$

Pour un verre contenant n espèces chimiques différentes, il y a $n(n+1)/2$ paires atomiques. Dans le formalisme de Faber–Ziman (1965) [33], $S(Q)$ et $G(r)$ peuvent s'écrire comme des sommes pondérées des facteurs de structure et fonctions de distribution partiels $S_{\alpha\beta}(Q)$ et $g_{\alpha\beta}(r)$ de chaque paire atomique $\alpha\beta$ ($W_{\alpha\beta}^{G,S}$ sont les facteurs de pondération) :

$$\begin{aligned} S(Q) &= \sum_{\alpha=1}^n \sum_{\beta=1}^n W_{\alpha\beta}^S S_{\alpha\beta}(Q) \text{ et } G(r) \\ &= \sum_{\alpha=1}^n \sum_{\beta=1}^n W_{\alpha\beta}^G g_{\alpha\beta}(r). \end{aligned} \quad (5)$$

Pour la diffusion des rayons X, les facteurs de pondération dépendent du vecteur de diffusion Q . On utilise donc généralement l'approximation de Warren–Krutter–Morningstar [34] qui suppose que $W_{\alpha\beta}^G = W_{\alpha\beta}^S = W_{\alpha\beta}^S(Q=0)$.

La précision est de l'ordre de $\pm 0,02 \text{ \AA}$ sur les distances et de $\pm 0,5$ à ± 1 sur les coordinences en fonction de la liaison étudiée.

La figure 7 présente les facteurs de structure et les fonctions de distribution de paires obtenus à partir d'un verre d'aluminate de calcium CaAl_2O_4 [35,36]. Dans le cas des verres d'oxydes, les neutrons seront plus sensibles aux liaisons avec l'oxygène alors que les rayons X donneront plus de poids aux liaisons cations-cations. Ceci se caractérise par des différences aux faibles valeurs de Q dans $S(Q)$ et des poids de paires différents dans $G(r)$.

À partir des sommes des rayons ioniques des éléments, les pics observés à $1,75 \text{ \AA}$ et $2,35 \text{ \AA}$ dans la fonction $G(r)$ (Fig. 7b) peuvent être facilement attribués aux paires Al–O et Ca–O. Avec les neutrons, le poids des liaisons O–O est plus important qu'avec les rayons X et correspondent au pic à $1,88 \text{ \AA}$. Les paires cation-cation sont plus visibles avec les rayons X mais il est souvent difficile de les identifier clairement du fait d'un recouvrement des différentes corrélations. À partir d'environ 4 \AA , on voit également apparaître les corrélations avec les seconds voisins.

Pour le calcul des coordinences, si l'intégration autour du premier pic est facile pour la liaison Al–O (insert de la Fig. 7b), donnant une coordinence moyenne de 4,2, le calcul du nombre d'O voisins du Ca est plus compliqué car le pic est petit et la fonction $RDF(r)$ autour du pic est très dépendante des corrélations suivantes.

Pour des oxydes modificateurs M avec un rayon cationique plus grand que le calcium, le pic correspondant aux liaisons M–O va se déplacer vers les grandes valeurs de r et se superposer à celui des liaisons O–O. L'utilisation de l'EXAFS, vue dans le cas des verres aux strontiums (Sect. 4.1), est donc une source d'informations complémentaires importante.

De manière générale, les verres contiennent souvent un nombre important d'espèces atomiques (> 3) dont les contributions se superposent, compliquant encore plus l'analyse. Il est donc important de pouvoir utiliser des méthodes plus sélectives. Outre l'absorption des rayons X (Sect. 4.1), les techniques de diffusion de neutron par substitution isotopique et la diffusion anormale des rayons X permettent d'aller plus loin dans l'analyse. L'idée de ces techniques et de faire varier les facteurs de pondération de l'équation (5) qui dépendent des longueurs de diffusion (neutrons) ou des facteurs de diffusion atomique (rayons X) des éléments. Nous présentons brièvement ces deux techniques :

La diffusion de neutron par substitution isotopique utilise les différences de longueur de diffusion des différents isotopes d'un des éléments, afin de faire varier le facteur de pondération. Elle consiste à effectuer une mesure de diffusion sur deux échantillons ou plus, de composition identique mais utilisant des isotopes différents. L'idéal est bien sûr d'effectuer autant de mesures que le nombre d'inconnues. En jouant sur les différentes équations obtenues (Eq. (5)), il est ainsi possible de compléter les informations structurales obtenues par une simple mesure de diffusion. Dans le cas du verre CaAl_2O_4 , cela permet de déterminer précisément la distance Ca–Ca et la coordinence du calcium [37].

Pour la **diffusion anormale des rayons X**, on se place au niveau d'un seuil d'absorption d'un élément α du verre et on mesure la diffusion à deux énergies. L'une juste quelques eV en dessous du seuil d'absorption, l'autre plus loin en dessous du seuil. Cela permet de faire varier le facteur de diffusion de l'élément α sans modifier ceux des autres éléments. En effectuant la différence des deux intensités cohérentes mesurées, il est alors possible de supprimer la contribution des facteurs de structure partiels correspondant aux paires qui ne contiennent pas α [38].

Pour terminer, il est utile de mentionner que ces mesures sont souvent associées à des simulations de dynamique moléculaire ou de type Reverse Monte Carlo afin d'extraire des informations sur les différentes fonctions partielles et aider à l'interprétation des données. Pour des exemples sur ceci, nous invitons le lecteur à se référer, e.g., aux articles de Cormier et al. (2003) [39], Ispas et al. (2010) [40], Wang et al. (2014) [41], Bauchy (2014) [42], ainsi qu'à l'ouvrage de Rapaport (2004) [43] pour une description de ces méthodes.

5 Résonance magnétique nucléaire

La spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est un outil en plein développement en science des matériaux et de la Terre depuis les 20 dernières années [44]. C'est une sonde spécifique, chimiquement sélective. Elle permet d'avoir des informations quant à la coordination, les distances interatomiques et l'environnement proche de l'atome sondé. Couplée à d'autres techniques comme la spectroscopie Raman par exemple, elle permet d'apporter des informations cruciales sur la structure des matériaux. Dans les verres, la spectroscopie RMN fait appel à des spectromètres ayant des champs magnétiques généralement de 7 T ou plus, avec certaines applications nécessitant de faire appel à des hauts champs (e.g., 20 T–850 MHz). La RMN permet ainsi de caractériser l'environnement du silicium, de l'aluminium, du bore ou encore du sodium pour mieux comprendre la structure des verres et comment celle-ci est affectée par leur composition. La RMN est particulièrement utilisée dans le domaine des sciences des matériaux, à perspective de recherche. En effet, la pléthore de méthodes développées pour la recherche fondamentale portant divers acronymes cryptiques révèle une richesse et complexité en perpétuel développement (J-coupling, 2D HMQC, REDOR, etc.), permettant d'obtenir des informations spécifiques de haute qualité au travers d'expériences complexes qui requièrent une expertise RMN forte. Cela semble exclure la RMN de ce chapitre, dédié à la présentation de méthodes pouvant être mises en œuvre « facilement » par l'industriel à des fins de production voire de développement de produits. Cependant, un simple spectre 1D à l'angle magique (Magic Angle Spinning, MAS) sur le silicium permet d'avoir des informations pouvant se révéler très importantes et une stratégie de recherche collégiale entre domaines académiques et industriels peut être mise en place facilement afin de réaliser les expériences. C'est pourquoi nous souhaitons mentionner la RMN malgré son côté recherche mentionné ci-avant.

L'avantage de la RMN réside en sa spécificité : c'est une sonde sélective, applicable à des atomes possédants un spin nucléaire non nul. Le spin nucléaire d'un noyau est une propriété quantique intrinsèque à celui-ci, c'est son moment angulaire intrinsèque. Par exemple, le noyau de l'atome d'hydrogène H^+ , possédant un proton, présente un spin de $1/2$. Ce spin peut être positif ou négatif, i.e., il peut avoir deux orientations différentes : $+1/2$ et $-1/2$. Les noyaux qu'il est possible d'étudier doivent donc posséder un spin nucléaire non nul. Ce sont par exemple ^{29}Si , ^{27}Al , ^{23}Na , ^{5}B . Étudier des atomes tels que l'oxygène ou le potassium nécessite un enrichissement en leur isotope possédant un spin nucléaire non-nul, tel que par exemple le ^{17}O ou ^{39}K . La spectroscopie RMN consiste en l'observation des transitions entre les niveaux $+1/2$ et $-1/2$. Sans rentrer dans des détails exhaustifs, on peut résumer d'une manière très simplifiée la RMN comme étant une méthode permettant d'aligner les spins des atomes sondés à l'aide d'un champ magnétique puissant, puis de perturber ce champ magnétique avec un second champ perpendiculaire et de regarder le retour à l'équilibre des atomes de manière plus ou moins complexe selon la méthode employée.

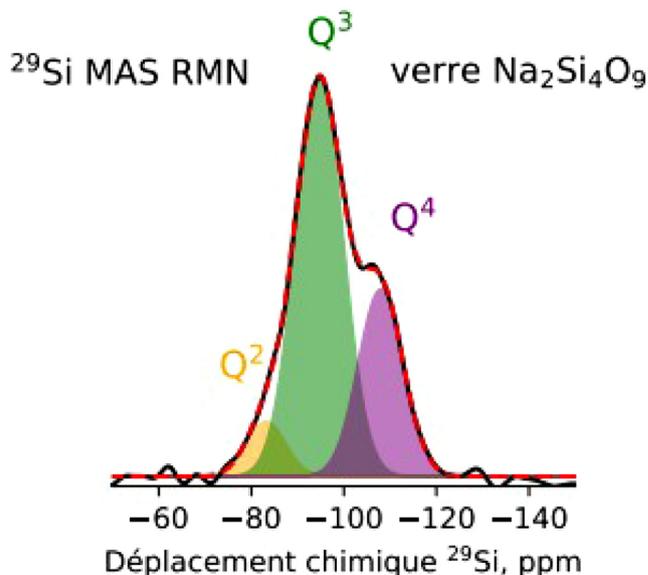


Fig. 8. Spectre RMN MAS du ^{29}Si dans le verre $Na_2Si_4O_9$, dont le spectre Raman est représenté sur la figure 1. Les espèces Q^2 , Q^3 et Q^4 correspondent à des tétraèdres SiO_4 avec 2, 3 et 4 oxygènes pontants (connectés à d'autres tétraèdres). Données [46].

Fig. 8. ^{29}Si MAS NMR spectrum of an $Na_2Si_4O_9$ glass, whose Raman spectrum is shown in Figure 1. The Q^2 , Q^3 and Q^4 species correspond to SiO_4 tetrahedra with 2, 3 and 4 bridging oxygens (connected to other tetrahedra). Data from [46].

Il est ainsi assez aisé d'obtenir un spectre RMN 1D présentant des raies situées à des déplacements chimiques particuliers. Ces déplacements chimiques sont la différence de fréquence de résonance par rapport à un standard. Comme la fréquence du spectromètre est environ 10^6 fois supérieure aux fréquences de résonances, on exprime en général δ en ppm (partie par million). Les différences de déplacement chimique pour un atome traduisent les différences de son environnement. En effet, les électrons gravitant autour de l'atome sondé forment un champ diamagnétique B_e s'opposant à B_o , le champ magnétique principale de l'électroaimant du spectromètre. On dit qu'il y a effet d'écran. En fonction des liaisons formées et des électrons délocalisés, cet effet d'écran varie, influençant ainsi la fréquence de résonance de l'atome. Son déplacement chimique évolue donc. Si l'on prend l'exemple de l' ^{27}Al dans les verres, la référence utilisée lors des expériences peut être une solution aqueuse 1M de $Al(NO_3)_3$. Le déplacement chimique de l' Al en coordination 4 est d'environ 60 ppm (sa fréquence de résonance est donc plus élevée que l' Al dans la référence). Lorsque sa coordination augmente (5 ou 6 par exemple), le déplacement chimique diminue. On dit qu'il y a alors un blindage (le signal est blindé par l'environnement électronique). Dans le cas du ^{29}Si , le spectre évolue en fonction du degré de polymérisation des verres silicatés et aluminosilicatés. Dans les silicates, les travaux de Maekawa et al. ont notamment permis de quantifier précisément ces évolutions [45], les spectres montrant des contributions distinctes faciles à individualiser par des modèles mathématiques (Fig. 8).

La RMN des solides ne peut pas être effectuée facilement sur un échantillon statique. En effet, dans les liquides, le mouvement Brownien rapide des molécules moyenne les orientations moléculaires, annihilant ainsi les éventuelles effets d'anisotropie de déplacement chimique, de couplage dipolaire, etc. Ceci n'est pas le cas dans les verres et solides. Comme dans les solides les mouvements de molécules sont beaucoup plus lents que la mesure RMN, le signal obtenu sur un échantillon statique est très influencé par les effets d'anisotropies. Pour moyenniser ces effets à 0, on incline l'échantillon qui est compris dans un petit cylindre à un angle de $\theta = 54,74^\circ$, tout en imprimant un mouvement de rotation au cylindre [47]. On effectue alors de la RMN MAS (Fig. 8), permettant d'obtenir un signal isotropique moyenné, dépourvu de composantes liées aux effets d'anisotropie [48].

Outre les spectres en 1D, des expériences MAS multidimensionnelles peuvent être mises en place et utilisées pour mettre en présence les interactions dipolaires ou de couplage J, et ainsi mettre en place des expériences de corrélations permettant de séparer les différentes contributions d'un motif moléculaire [48].

6 Sonde atomique tomographique

La Sonde Atomique Tomographique (Atom Probe Tomography, APT pour l'acronyme anglais) est une technique destructive de nano-analyse quantitative permettant de cartographier chimiquement des matériaux dans les trois dimensions spatiales, tout en maintenant une résolution atomique [49–51]. Longtemps réservée aux matériaux conducteurs, les développements récents de la sonde atomique tomographique ont rendu possible son utilisation pour les verres tels que des silicates [52] ou des chalcogénures [53].

Les échantillons sont préparés sous forme de pointes de faible rayon de courbure, typiquement entre 50 nm et 100 nm. Bien qu'historiquement cette préparation était obtenue par polissage électro-chimique, en particulier pour les matériaux métalliques, celle des verres doit être impérativement effectuée au moyen d'un microscope à faisceau d'ions focalisés ou FIB (Focused Ion Beam). Ce type de préparation utilise un protocole similaire à celui développé depuis deux décennies pour les échantillons de microscopie électronique en transmission (TEM), consistant en l'amincissement ionique du matériau à sonder de telle sorte qu'un volume de $\sim 100 \times 100 \times 100$ nm puisse être analysé.

Dans la chambre d'analyse, en complément d'un champ électrique (5–10 kV) appliqué sur la pointe placée dans un environnement cryogénique entre 25 K et 70 K et en milieu de vide poussé de l'ordre de 10^{-11} T, des impulsions laser (émettant dans l'UV dans le cas des verres) mènent à une évaporation de la surface de la pointe, « atome par atome », une couche atomique après l'autre. Cela implique une combinaison d'ionisation et de désorption d'un atome de surface soumis à un champ électrique extrêmement intense créé par le laser. Les atomes peuvent alors être extraits de la surface tandis qu'un ou plusieurs de ses électrons restent à la surface, induisant une ionisation de l'atome. Dans le cas

des métaux, le champ électrique pénètre très faiblement (< 10 nm) si bien que seuls les atomes de surface sont mis en jeu dans l'évaporation. Pour les verres, le champ pénètre plus profondément si bien que des complexes ioniques peuvent aussi être évaporés.

Les espèces chargées sont ensuite accélérées par le champ électrique. La nature de l'ion impactant le détecteur est déterminée très précisément grâce à la mesure du temps de vol. Le temps de vol de l'ion est défini comme le temps entre l'application de l'impulsion laser qui déclenche l'évaporation et le moment où le système détecte l'ion. Il est directement proportionnel à la masse de l'ion (son énergie cinétique) et dépend du champ électrostatique et du degré d'ionisation. Pour chaque ion détecté, son temps de vol est converti en son rapport masse-à-charge représenté sous la forme d'un histogramme appelé spectre de masse. Pour un atome donné, les différents degrés d'ionisation et les différents isotopes donnent lieu à des pics de masse différents. Pour permettre une reconstruction 3D de l'échantillon initial, des détecteurs sensibles en position (Position Sensitive Detectors) sont utilisés. Il s'agit de détecteurs constitués d'un assemblage de galettes de micro-canaux.

Si le volume sondé reste faible (typiquement une pointe de 500 nm de long pour un diamètre de 100 nm), le principal atout de cette technique est sa résolution spatiale. Elle permet ainsi de mesurer la composition d'agrégats de quelques nanomètres de diamètre [52] et présente donc un très fort potentiel pour la caractérisation des vitrocéramiques. L'une des forces de la sonde atomique tomographique réside dans sa capacité à détecter tous les atomes (du plus léger, H, au plus lourd, U ou plus lourds encore) avec une efficacité équivalente. De plus, quel que soit le matériau analysé, la quantification en composition ne requiert pas d'échantillons standards. En fonction des éléments détectés et du bruit de fond, la limite de détection en composition peut atteindre le ppm. Pour mesurer un tel niveau de concentration avec une grande fiabilité, un grand volume de pointe doit être analysé puisque plusieurs millions d'atomes doivent être détectés, sachant qu'un million d'atomes correspond à un volume de l'ordre de 10^4 nm³ (soit un cube de 25 nm de côté).

7 Propriétés des verres – dureté Vickers

L'analyse des propriétés mécaniques des verres est critique en milieu industriel : elle permet d'évaluer la viabilité et la performance d'un matériau vitreux pour le type d'application envisagée. Dans le cas des verres, les contraintes viennent en particulier de leur comportement fragile, qui cause de grands écarts de dureté et de résistance à la compression et la tension. Il est donc nécessaire d'effectuer un grand nombre d'essais de propriétés mécaniques sur un échantillon pour obtenir des résultats fiables. Parmi ces essais, la dureté est la propriété la plus simple et la plus rapide à mesurer. En outre, elle exige un minimum de temps de formation de l'opérateur.

Les mesures de dureté se font par pénétration de la surface du matériau à analyser par un indenteur. Diverses géométries d'indenteur ont été proposées : sphère, Knoop,

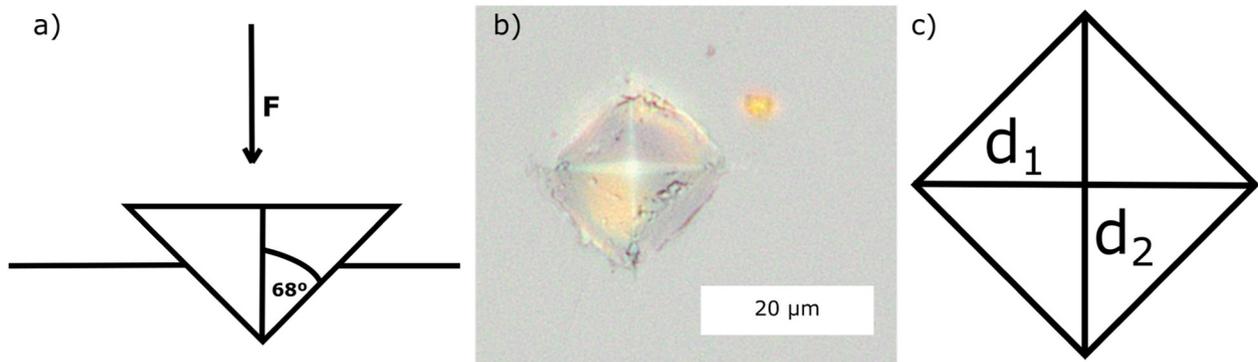


Fig. 9. Mesure de la dureté avec un indenteur Vickers. (a) configuration expérimentale. F représente la direction d'application de la contrainte d'un indenteur pyramidal (faces à 68° de la normale) contre la surface ; (b) Photographie en microscopie optique d'un indent Vickers sur un verre de silice où l'on peut observer les deux diagonales ; (c) schéma idéalisé de l'indent et des diagonales à mesurer.

Fig. 9. Hardness measurement with a Vickers indenter. (a) experimental setup. F represents the direction of application of the stress of a pyramidal indenter (faces at 68° from the normal) against the surface; (b) Optical microscopy photograph of a Vickers indent on a silica glass where the two diagonals can be observed; (c) idealized diagram of the indent and the diagonals to be measured.

Tableau 5. Avantages et Inconvénients des mesures de dureté Vickers.

Table 5. Advantages and drawbacks of Vickers Hardness Measurements.

Avantages	Inconvénients
Utilisation rapide (~ 5 min/point)	Préparation des échantillons : surface polie
Résultats indépendants de la taille du pénétrateur et la contrainte utilisée	Doit être couplé à un système optique
Indenteur universel adapté à tous les matériaux	La fragilité du verre demande à faire plusieurs mesures pour avoir une bonne statistique
Presque non-destructif	

Brinell, Berkovich... L'analyse de dureté Vickers a été proposée en 1922 par R.L. Smith et G.E. Sandland, employés de Vickers Ltd., en tant que mesure universelle de la dureté [54]. Leur but était d'obtenir une technique « universelle » de détermination de la dureté qui permette de mesurer une gamme large de matériaux par rapport à la dureté Brinell, méthode majoritaire à l'époque. Les indenteurs Vickers sont des pyramides de base carrée en diamant ; les faces de la pyramide forment un angle de 68° (voir Fig. 9a). Les indents Vickers présentent l'avantage d'avoir une forme autosimilaire qui a les mêmes propriétés indépendamment de l'échelle (voir Fig. 9b pour un exemple de la forme d'un indent Vickers). La dureté mesurée est ainsi indépendante de la contrainte appliquée. Le tableau 5 résume ses avantages et inconvénients.

Le procédé de mesure de la dureté Vickers consiste en :
 – placer un échantillon poli, présentant une hauteur constante, sur un porte-échantillon ;
 – choisir la contrainte et le temps d'indentation désirés ;
 – appliquer la contrainte, souvent de forme automatisée ;
 – mesurer les diagonales du rhombe formé (voir l'exemple de la Fig. 9 pour un schéma idéalisé.

On obtient ainsi le nombre de dureté Vickers à partir de l'équation (6) :

$$HV = \frac{2F \sin\left(\frac{136}{2}\right)}{9,80665 \cdot d^2} \simeq 0,1891 \cdot \frac{F}{d^2}, \quad (6)$$

où la dureté correspond au rapport entre la contrainte appliquée F (en N) et la moyenne de la longueur des diagonales d (en mm). Cent trente-six correspond à l'angle en degré entre les deux faces de l'indent. Le facteur 9,80665 permet de convertir la contrainte de kgf (la magnitude classique de mesure et sur laquelle se basait la définition originale de HV) en N.

Le nombre Vickers HV s'exprime couramment sans unité, mais il est également possible de donner les résultats en unités SI (GPa ou MPa). La majorité des appareils actuels disposent d'outils pour mesurer la longueur des diagonales et ainsi déterminer directement la microdureté en HV ou en GPa/MPa.

La microdureté des verres dépend principalement de leur composition chimique et leur structure [55]. La majorité des verres silicates ont des duretés entre 5 et

7 GPa [56], qui peuvent cependant monter à des valeurs élevées comme pour les verres de basalte montrant des duretés atteignant 7,7 GPa [57]. La microdureté est affectée par des phénomènes comme l'effet alcalin mixte [58] et donne ainsi des informations sur les liens entre chimie, structure et propriétés des verres. Outre les mesures macroscopiques, la nano-indentation ouvre de nouveaux horizons pour sonder les variations des propriétés mécaniques des verres à l'échelle micrométrique. Combinée à des mesures de microsonde électronique pour la composition chimique et de spectrométrie Raman pour la structure atomique, cette approche permet par exemple de sonder les couplages entre hétérogénéité des propriétés mécaniques, chimiques et structurales des verres.

8 Propriétés des verres – densité

La densité correspond au quotient entre la masse volumique du matériau étudié et la masse volumique de l'eau. Il est donc un paramètre relatif qui n'a pas d'unité. Familièrement, on assimile la densité à la masse volumique. Cette simplification est renforcée par le fait que plusieurs langues, notamment l'anglais, utilisent le mot « density » et équivalents pour nommer la masse volumique et l'expression « relative density » et équivalents pour nommer la densité.

La masse volumique ρ (habituellement exprimée en g cm^{-3} , ou en kg m^{-3} en unités SI) correspond au rapport entre la masse m (kg ou g) et le volume (cm^3 ou m^3) d'un matériau à partir de l'équation (7) :

$$\rho = \frac{m}{V}. \quad (7)$$

Différents dispositifs et appareils permettent de mesurer la densité d'un verre. Ici, nous nous bornerons à décrire l'approche par immersion, simple et très accessible. Cette approche est basée sur le principe d'Archimède, selon lequel un volume immergé dans un liquide reçoit à son centre de masses une force (poussée d'Archimède) égale et de sens inverse à son poids. La masse volumique (ρ) d'un échantillon immergé dans un liquide est égale à :

$$\rho = M_a \cdot \rho_L / M_a \cdot M_L, \quad (8)$$

où M_a représente la masse de l'échantillon dans l'air, ρ_L représente la densité du liquide au moment de la pesée et M_L représente la masse de l'échantillon immergé dans le liquide.

L'immersion peut s'effectuer dans plusieurs fluides tels que l'eau, l'éthanol ou le toluène. Il est important de considérer plusieurs points :

- les variations de densité du liquide avec la température doivent être parfaitement connues et prises en compte, afin d'assurer les mesures les plus précises ;
- utiliser des liquides à fort pouvoir mouillant afin d'assurer un contact adéquat entre le liquide et l'échantillon ;
- il est aussi impératif de s'assurer que les fluides ne réagissent pas avec les verres à analyser.

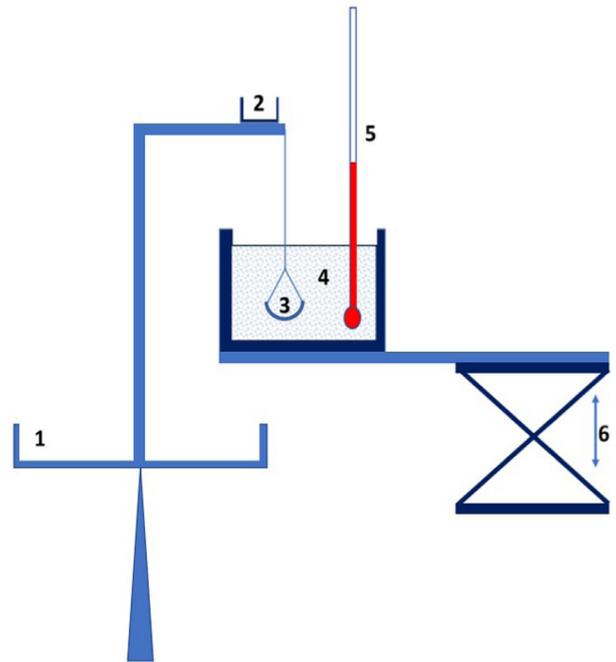


Fig. 10. Dispositif de mesure de la densité : (1) balance de précision 0,01 mg ; (2) porte-échantillon pour mesure à sec ; (3) panier pour mesure en immersion ; (4) liquide ; (5) thermomètre ; (6) cric.

Fig. 10. Density measuring device: (1) 0.01mg precision balance; (2) sample holder for dry measurement; (3) basket for immersion measurement; (4) liquid; (5) thermometer; (6) jack.

Certains de ces liquides, comme le toluène, peuvent exiger l'utilisation d'équipements de protection tels que les masques avec filtres.

Le dispositif de mesure inclut une balance (Fig. 10) adaptée pour faire la mesure à sec (Fig. 10, voir numéro 2) et dans un panier (Fig. 10, voir numéro 3) immergé dans le liquide (Fig. 10, voir numéro 4). Le système est équipé d'un thermomètre pour mesurer la température du liquide (Fig. 10, voir numéro 5) et d'un cric (Fig. 10, voir numéro 6) pour ajuster la position du conteneur du liquide par rapport à la balance et au panier. Ce type de dispositif permet d'atteindre une justesse de $\pm 0,001$ et une répétabilité généralement meilleure que $\pm 0,005$.

Les mesures de masse volumique sont un moyen rapide de contrôler l'homogénéité à l'échelle millimétrique des verres, car elles sont sensibles aux modifications de composition chimique et contaminations. Par exemple, dans un aluminosilicate d'alcalin, des variations de 1 wt% de la teneur en éléments alcalins engendre des changements de densité de 0,01, aisément détectables lors de la mesure. En outre, les mesures de densité apportent potentiellement des informations structurales, la densité étant liée à l'arrangement des éléments formateurs de réseaux dans les verres aluminoboro-silicatés [59,60]. Les masses volumiques des verres industriels varient typiquement entre 2,2 g/cm^3 pour le verre de silice et 5,9 g/cm^3 pour des verres au Pb.

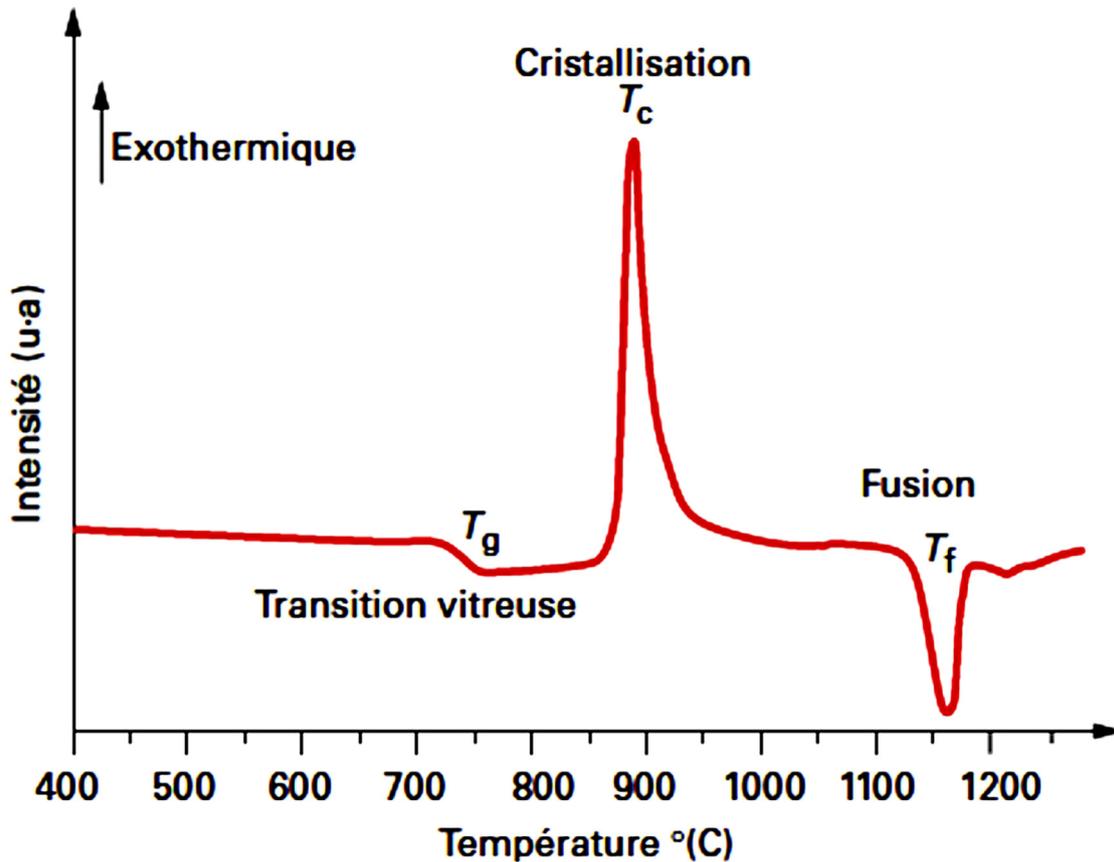


Fig. 11. Signal observé en fonction de T pour un verre.

Fig. 11. Observed signal as a function of temperature T for a glass.

9 Propriétés thermiques des verres – la calorimétrie différentielle à balayage

La calorimétrie différentielle à balayage est une technique de choix pour mesurer les propriétés thermiques d'un matériau dans un domaine de température souhaité. Il existe plusieurs appareils commerciaux facile d'utilisation, rapide et fiable (nous ne les mentionnerons pas, mais une rapide recherche sur les moteurs de recherche permettra d'en trouver 4 ou 5 à des prix abordables). Cette technique permet de déterminer rapidement les domaines de températures associés aux différentes transformations thermiques d'un matériau. Le principe de cette méthode consiste à suivre et à mesurer, à l'aide de thermocouples, la différence de températures entre l'échantillon étudié et un corps témoin inerte, c'est-à-dire dépourvu d'effets thermiques dans un domaine de température. Cette technique permet de déterminer, pour un verre donné, sa température de transition vitreuse T_g , les températures correspondant aux différents pics de cristallisation et celles correspondant à la fusion de ces phases cristallisées. La figure 11 représente le signal observé suite à la montée en température effectuée sur un échantillon vitreux. Au début de la chauffe, un signal plat est observé sans aucun échange de chaleur. À partir d'une certaine température, le flux de chaleur décroît subitement. Ce phénomène se produit car le verre passe le

domaine de transition vitreuse. Ce changement de capacité thermique ayant lieu dans la zone de transition vitreuse cela permettra de déterminer la température de transition vitreuse, T_g . Cependant, le changement ne se produit pas instantanément, mais a lieu sur une plage de température qui dépend de la vitesse de montée en température. Cela rend la détermination exacte de T_g difficile. La méthode des tangentes est alors utilisée pour déterminer une valeur moyenne de T_g qui dépendra de la vitesse de chauffe. Après la transition vitreuse, un signal exothermique apparaît qui correspond à la cristallisation de l'échantillon et ensuite un signal endothermique apparaît caractéristique de la fusion de l'échantillon ou des phases cristallines apparues.

Les propriétés thermodynamiques du second ordre, comme la capacité calorifique C_p , présentent une discontinuité en fonction de la température qui marque le passage du verre au liquide. La température de transition vitreuse T_g peut alors être déterminée à l'aide des expériences de calorimétrie différentielle à balayage par la méthode classique des tangentes, et est prise égale à $(T_A + T_B)/2$ où les points A et B sont ceux définis sur le schéma descriptif de la figure 12.

Dans la figure 13, nous avons représenté les mesures de C_p obtenues avec 3 vitesses de chauffe différentes, 5, 10 et 20 K/min pour une composition de $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ pour laquelle des mesures d'enthalpie relative par calorimétrie de chute existent et qui permettront la comparaison [61].

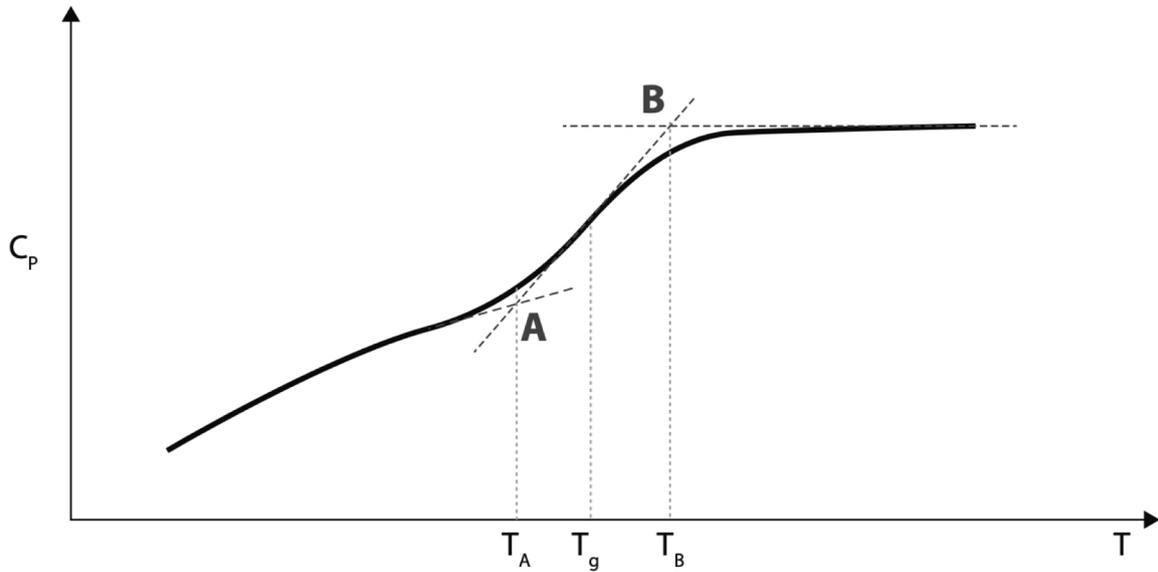


Fig. 12. Représentation schématique de la variation de C_p en fonction de T , les points A et B correspondent aux points d'inflexion.

Fig. 12. Schematic representation of the variation of C_p as a function of T , points A and B correspond to the points of inflection.

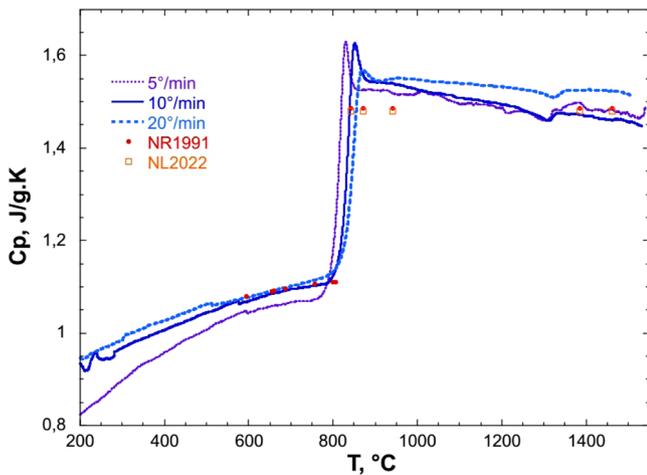


Fig. 13. C_p en $J/g.K$ de $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$ verre et liquide. NR1991 : Neuville et Richet (1991) [61]. NL2022 : Neuville et Le Losq (2022) [63].

Fig. 13. C_p in $J/g.K$ of $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$ glass and liquid. NR1991: Neuville and Richet (1991) [61]. NL2022: Neuville and Le Losq (2022) [63].

Avec un DSC, il est possible d'obtenir une représentation continue des capacités calorifiques sur l'intervalle de température étudié. En général, un lissage des mesures est nécessaire pour pouvoir accéder aux capacités calorifiques du verre, C_p^{verre} et du liquide, $C_p^{liquide}$. L'équation généralement utilisée est celle de Haas et Fisher (1976) [62]: $C_p = a + bT + cT^2 + d\sqrt{T} + eT^2$, pour laquelle a , b , c , d et e sont des paramètres ajustables.

La figure 13 montre premièrement la dépendance de la température de transition vitreuse en fonction de la vitesse de chauffe, ce qui connue. En effet, plus la vitesse de chauffe sera importante et plus la T_g sera élevée. D'autre part, les mesures de C_p réalisées en DSC sont en bon accord avec celle obtenu par dérivation des mesures d'enthalpie relative [61] et sont en bon accord avec les calculs effectués à partir des C_p partiels molaires pour le liquide données par Neuville et Le Losq (2022) [63].

10 Conclusion

Les différentes méthodes présentées permettent d'obtenir des informations chimiques et structurales sur les verres. On pourra ainsi utiliser les données expérimentales obtenues pour, par exemple, le contrôle qualité, le développement de nouveaux verres techniques ou l'étude de leur résistance mécanique ou chimique. En ce sens, les résultats interprétatifs couplant données chimiques, structurales et de propriétés sont extrêmement porteurs puisqu'ils permettent de comprendre le couplage entre composition chimique et propriétés des verres. Ainsi, si l'utilisation d'un type particulier de mesure peut apporter une réponse précise à une question particulière, le couplage de plusieurs méthodes pourra se révéler très porteur pour comprendre réellement le comportement d'un verre. Enfin, l'exploitation numérique des données obtenues et leur couplage avec les données existantes peut être un outil particulièrement puissant pour comprendre le verre. L'utilisation de l'apprentissage machine devient ainsi de plus en plus courant, et les cas les plus pointus font aussi appel aux simulations par dynamique moléculaire. Les possibilités offertes sont ainsi plurielles, et ouvrent des perspectives larges afin de caractériser et comprendre la matière vitreuse.

References

1. A. Smekal, Zur Quantentheorie der Dispersion, *Naturwissenschaften* **11**, 873–875 (1923)
2. C.V. Raman, K.S. Krishnan, A new type of secondary radiation, *Nature* **121**, 501–502 (1928)
3. Gr. Landsberg, L. Mandelstam, Über die Lichtzerstreuung in Kristallen, *Zeitschrift für Physik* **50**, 769–780 (1928)
4. P.F. McMillan, Structural studies of silicate glasses and melts – Applications and limitations of Raman spectroscopy, *Am. Mineral.* **69**, 622–644 (1984)
5. D.R. Neuville, D. de Ligny, G.S. Henderson, Advances in Raman spectroscopy applied to Earth and material sciences, *Rev. Mineral. Geochem. (Mineralogical Society of America)* **78**, 509–541 (2014)
6. C. Le Losq, M.R. Cicconi, G.N. Greaves, et al., Silicate glasses, in: Springer handbook of glass, Springer, 2019b
7. C. Le Losq, D.R. Neuville, R. Moretti, et al., Determination of water content in silicate glasses using Raman spectrometry: Implications for the study of explosive volcanism, *Am. Mineral.* **97**, 779–790 (2012)
8. F. Schiavi, N. Bolfan-Casanova, A.C. Withers, et al., Water quantification in silicate glasses by Raman spectroscopy: Correcting for the effects of confocality, density and ferric iron, *Chem. Geol.* **483**, 312–331 (2018)
9. V. Magnien, D.R. Neuville, L. Cormier, et al., Kinetics of iron redox reactions in silicate liquids: A high-temperature X-ray absorption and Raman spectroscopy study, *J. Nucl. Mater.* **352**, 190–195 (2006)
10. M. Roskosz, M.J. Toplis, D.R. Neuville, et al., Quantification of the kinetics of iron oxidation in silicate melts using Raman spectroscopy and assessment of the role of oxygen diffusion, *Am. Mineral.* **93**, 1749–1759 (2008)
11. C. Le Losq, A.J. Berry, M.A. Kendrick, et al., Determination of the oxidation state of iron in Mid-Ocean Ridge basalt glasses by Raman spectroscopy, *Am. Mineral.* **104**, 1032–1042 (2019)
12. D. Di Genova, D. Morgavi, K.-U. Hess, et al., Approximate chemical analysis of volcanic glasses using Raman spectroscopy, *J. Raman Spectrosc.* **46**, 1235–1244 (2015)
13. C. Le Losq, Rampy: A Python library for processing spectroscopic (IR, Raman, XAS...) data, Zenodo, 2018
14. P.L. King, P.F. McMillan, G.M. Moore, Infrared spectroscopy of silicate glasses with application to natural systems, *Infrared Spectrosc. Geochem. Explor. Geochem. Remote Sens.* **33**, 93–133 (2004)
15. A. Stolper, Water in silicate glasses: An infrared spectroscopic study, *Contr. Mineral. Petrol.* **81**, 1–17 (1982)
16. J.B. Lowenstern, B.W. Pitcher, Analysis of H₂O in silicate glass using attenuated total reflectance (ATR) micro-FTIR spectroscopy, *Am. Mineral.* **98**, 1660–1668 (2013)
17. A. Stuke, H. Behrens, B.C. Schmidt, et al., H₂O speciation in float glass and soda lime silica glass, *Chem. Geol.* **229**, 64–77 (2006)
18. C. Le Losq, G.D. Cody, B.O. Mysen, Complex IR spectra of OH⁻ groups in silicate glasses: Implications for the use of the 4500 cm⁻¹ IR peak as a marker of OH⁻ groups concentration, *Am. Mineral.* **100**, 945–950 (2015)
19. G.D. Cody, M. Ackerson, C. Beaumont, et al., Revisiting water speciation in hydrous aluminosilicate glasses: A discrepancy between solid-state ¹H NMR and NIR spectroscopy in the determination of X-OH and H₂O, *Geochim. Cosmochim. Acta* **285**, 150–174 (2020)
20. C. Le Losq, B.O. Mysen, G.D. Cody, Water solution mechanism in calcium aluminosilicate glasses and melts: insights from in and ex situ Raman and ²⁹Si NMR spectroscopy, *C. R. Geosci.* **354**, 1–27 (2022)
21. T. Uchino, T. Sakka, K. Hotta, et al., Attenuated total reflectance Fourier-transform infrared spectra of a hydrated sodium silicate glass, *J. Am. Ceram. Soc.* **72**, 2173–2175 (1989)
22. V.K. Leko, E.V. Meshcheryakova, H.K. Gusakova, et al., The effect of some factors on the viscosity of vitreous silica, *Glass Ceram.* **30**, 528–531 (1973)
23. V.K. Leko, N.J. Gusakova, E.V. Meshcheryakova, et al., The effect of impurity alkali oxides, hydroxyl groups, Al₂O₃, and Ga₂O₃ on the viscosity of vitreous silica, *Soviet J. Glass Phys. Chem.* **3**, 204–210 (1977)
24. J. Deubener, R. Müller, H. Behrens, et al., Water and the glass transition temperature of silicate melts, *J. Non-Cryst. Solids* **330**, 268–273 (2003)
25. P. Del Gaudio, H. Behrens, J. Deubener, Viscosity and glass transition temperature of hydrous float glass, *J. Non-Cryst. Solids* **353**, 223–236 (2007)
26. V. Vercamer, Spectroscopic and Structural Properties of Iron in Silicate Glasses, Ph.D. thesis, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2016
27. T. Volotinen Tarja, et al., Reflection loss correction method for accurate absorbance spectrum analysis of coloured glasses, *Phys. Chem. Glasses Eur. J. Glass Sci. Technol. B* **60(4)**, 157–169 (2019)
28. D. De Ligny, D. Möncke, Colors in glasses, in: Springer handbook of glass, Springer, 2019, pp. 297–342
29. R. Sève, *Physique de la couleur*, Masson, Paris, 1996
30. N. Capobianco, et al., The Grande Rose of the Reims Cathedral: an eight-century perspective on the colour management of medieval stained glass, *Sci. Rep.* **9(1)**, 1–10 (2019)
31. M.O.J.Y. Hunault, et al., Thirteenth-century stained glass windows of the Sainte-Chapelle in Paris: an insight into medieval glazing work practices, *J. Archaeol. Sci. Rep.* **35**, 102753 (2021)
32. H.E. Fischer, A.C. Barnes, P.S. Salmon, Neutron and X-ray diffraction studies of liquids and glasses, *Rep. Progr. Phys.* **69**, 233–299 (2006)
33. T.E. Faber, J.M. Ziman, A theory of the electrical properties of liquid metals: III. The resistivity of binary alloys, *Philos. Mag.* **11(109)**, 153–173 (1965)
34. B.E. Warren, H. Krutter, O. Morningstar, Fourier analysis of X-ray patterns of vitreous SiO₂ and B₂O₃*, *J. Am. Ceram. Soc.* **75**, 11–15 (1992)
35. J.W.E. Drewitt, S. Jahn, V. Cristiglio, et al., The structure of liquid calcium aluminates as investigated by neutron and high-energy X-ray diffraction in combination with molecular dynamics simulation methods, *J. Phys.: Condens. Matter* **24**, 099501 (2012)
36. L. Hennet, J.W.E. Drewitt, D.R. Neuville, et al., Neutron diffraction of calcium aluminosilicate glasses and melts, *J. Non-Cryst. Solids* **451**, 89–93 (2016)
37. J.W.E. Drewitt, L. Hennet, A. Zeidler, et al., Structural transformations on vitrification in the fragile glass-forming system CaAl₂O₄, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 235501 (2012)
38. L. Hennet, D. Thiaudière, C. Landron, et al., Melting behavior of levitated Y₂O₃, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 3305–3307 (2003)
39. L. Cormier, D. Ghaleb, D.R. Neuville, et al., Chemical dependence of network topology of calcium aluminosilicate glasses: A computer simulation study, *J. Non-Cryst. Solids* **332**, 255–270 (2003)

40. S. Ispas, T. Charpentier, F. Mauri, et al., Structural properties of lithium and sodium tetrasilicate glasses: Molecular dynamics simulations versus NMR experimental and first-principles data, *Solid State Sci.* **12**, 183–192 (2010)
41. Y. Wang, T. Sakamaki, L.B. Skinner, et al., Atomistic insight into viscosity and density of silicate melts under pressure, *Nat. Commun.* **5**, 3241 (2014)
42. M. Bauchy, Structural, vibrational, and elastic properties of a calcium aluminosilicate glass from molecular dynamics simulations: The role of the potential, *J. Chem. Phys.* **141**, 024507 (2014)
43. D.C. Rapaport, *The art of molecular dynamics simulation*, 2nd ed, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2004
44. J.F. Stebbins, X. Xue, NMR spectroscopy of inorganic Earth materials, *Rev. Mineral. Geochem.* **78**, 605–653 (2014)
45. H. Maekawa, T. Maekawa, K. Kawamura, et al., The structural groups of alkali silicate glasses determined from ^{29}Si MAS-NMR, *J. Non-Cryst. Solids* **127**, 53–64 (1991)
46. C. Le Losq, B.O. Mysen, G.D. Cody, Water and magmas: insights about the water solution mechanisms in alkali silicate melts from infrared, Raman, and ^{29}Si solid-state NMR spectroscopies, *Progr. Earth Planet. Sci.* **2**, (2015)
47. M.J. Duer, *Introduction to solid-state NMR spectroscopy*, Broché, 2004
48. D. Massiot, F. Fayon, V. Montouillout, et al., Structure and dynamics of oxide melts and glasses: A view from multinuclear and high temperature NMR, *J. Non-Cryst. Solids* **354**, 249–254 (2008)
49. B. Gault, M.P. Moody, J.M. Cairney, et al., *Atom probe microscopy*, Springer-Verlag, New York, 2012
50. D.J. Larson, T.J. Prosa, R.M. Ulfing, et al., *Local electrode atom probe tomography: A user's guide*, Springer-Verlag, New York, 2013
51. W. Lefebvre-Ulrikson, F. Vurpillot, X. Sauvage, *Atom probe tomography: Put theory into practice*, Elsevier, 2016
52. W. Blanc, I. Martin, H. Francois-Saint-Cyr, et al., Compositional changes at the early stages of nanoparticles growth in glasses, *J. Phys. Chem. C* **123**, 29008–29014 (2019)
53. H. Francois-Saint-Cyr, M. Kang, I. Martin, et al., Three-dimensional microstructural characterization of novel chalcogenide nanocomposites for gradient refractive index applications, *Microsc. Microanal.* **25**, 2500–2501 (2019)
54. R.L. Smith, G.E. Sandland, An accurate method of determining the hardness of metals, with particular reference to those of a high degree of hardness, *Proc. Inst. Mech. Eng.* **102**, 623–641 (1922)
55. M. Yamane, J.D. Mackenzie, Vicker's hardness of glass, *J. Non-Cryst. Solids* **15**, 153–164 (1974)
56. M. Tiegel, R. Hosseinabadi, S. Kuhn, et al., Young's modulus, Vickers hardness and indentation fracture toughness of alumino silicate glasses, *Ceram. Int.* **41**, 7267–7275 (2015)
57. M. Jensen, M.M. Smedskjaer, M. Estrup, et al., Hardness of basaltic glass-ceramics, *Glass Technol. – Eur. J. Glass Sci. Technol. Part A* **50**, 189–195 (2009)
58. A. Mohajerani, J.W. Zwanziger, Mixed alkali effect on Vickers hardness and cracking, *J. Non-Cryst. Solids* **358**, 1474–1479 (2012)
59. H. Doweidar, Density-structure correlations in silicate glasses, *J. Non-Cryst. Solids* **249**, 194–200 (1999)
60. H. Doweidar, Modelling of density structure relations in silicate glasses containing Al_2O_3 , *Phys. Chem. Glass.* **42**, 42–48 (2001)
61. D.R. Neuville, P. Richet, Viscosity and mixing in molten (Ca, Mg) pyroxenes and garnets, *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, 1011–1019 (1991)
62. J.L. Haas, J.R. Fisher, Simultaneous evaluation and correlation of thermodynamic data, *Am. J. Sci.* **276**, 525–545 (1976)
63. D.R. Neuville, C. Le Losq, Link between medium and long-range order and macroscopic properties of silicate glasses and melts, *Geol. Melt.* **87**, 105–162 (2022)

Citation de l'article : Charles Le Losq, Mariona Tarrago, Wilfried Blanc, Peggy Georges, Louis Hennet, Didier Zanghi, Gérald Lelong, Salomé Pannefieu, Daniel R. Neuville, Méthodes d'analyse des verres, *Matériaux & Techniques* **110**, 403 (2022)