



HAL
open science

Méthodes complémentaires pour l'étude de verres et liquides fondus sur grands instruments : structure et dynamique.

Marlène Leydier

► **To cite this version:**

Marlène Leydier. Méthodes complémentaires pour l'étude de verres et liquides fondus sur grands instruments : structure et dynamique.. Autre. Université d'Orléans, 2010. Français. NNT : 2010ORLE2073 . tel-00623032

HAL Id: tel-00623032

<https://theses.hal.science/tel-00623032>

Submitted on 13 Sep 2011

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.



UNIVERSITÉ D'ORLÉANS



ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES ET TECHNOLOGIES

LABORATOIRE : CEMHTI

THÈSE présentée par :

Marlène LEYDIER

soutenue le : **16 Décembre 2010**

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

Discipline/ Spécialité : **Sciences des Matériaux**

**Méthodes Complémentaires pour l'Etude de Verres et
Liquides Fondus sur Grands Instruments**

Structure et Dynamique

THÈSE dirigée par :

Louis HENNET

Ingénieur de Recherche, CEMHTI - Orléans

RAPPORTEURS :

Annie PRADEL

Directrice de Recherche, ICG - Montpellier

Daniel NEUVILLE

Directeur de Recherche, IPGP - Paris

JURY :

Louis HENNET

Ingénieur de Recherche, CEMHTI - Orléans

Directeur de Thèse

Salvatore MAGAZU

Professeur, Université de Messine

Examineur

Daniel NEUVILLE

Directeur de Recherche, IPGP - Paris

Rapporteur

Annie PRADEL

Directrice de Recherche, ICG - Montpellier

Rapporteuse

Marie-Louise SABOUNGI

Professeur, Université d'Orléans

Présidente du jury

Dominique THIAUDIERE

Chercheur, SOLEIL - Gif s/ Yvette

Examineur

“Le commencement de toutes les sciences,
c’est l’étonnement de ce que les choses
sont ce qu’elles sont...”

Métaphysique, Aristote

A ma famille

Remerciements

Je souhaite, en premier lieu, remercier monsieur Dominique Massiot, Directeur de Recherche au CNRS, Directeur du *CEMHTI - Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation* pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire durant ces 3 années.

Je tiens à remercier mon directeur de thèse Monsieur Louis Henet, Ingénieur de Recherche, pour m'avoir aidée, guidée et soutenue pendant ces trois ans.

Je remercie les membres du jury de ma thèse pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail et pour leur disponibilité. Je souhaite remercier madame Annie Pradel (Directrice de Recherche au CNRS) et monsieur Daniel Neuville (Directeur de Recherche au CNRS), qui ont accepté d'être rapporteurs de ce travail. Je les remercie pour l'attention qu'ils ont apporté à la relecture de ce manuscrit. Je remercie également madame Marie-Louise Saboungi, monsieur Salvatore Magazu et monsieur Dominique Thiaudière, pour avoir pris le temps de juger mon travail de Recherche.

Je témoigne ici ma reconnaissance à monsieur Didier Zanghi pour m'avoir soutenue et conseillée pendant ces années.

Les résultats de ce travail sont le fruit d'une collaboration avec les différentes équipes des sources synchrotrons (ESRF, Soleil) et neutrons (ILL) sur lesquelles nous avons réalisé toutes nos expérimentations. Je les remercie pour leur accueil, leur disponibilité et le partage de leur connaissance sur les grands instruments.

Parallèlement à mon travail de thèse, j'ai découvert le plaisir d'enseigner. Je remercie l'ancien responsable du département de Physique de l'Université d'Orléans (monsieur Denis Borman) et la responsable du Département de Chimie de l'IUT d'Orléans (madame Marina Licheron) qui m'ont fait confiance.

Il me tient également à cœur de remercier l'ensemble des membres du CEMHTI pour leur accueil à mon arrivée à Orléans.

Un immense merci à mes acolytes... Merci pour tous ces moments partagés aussi bien au laboratoire qu'en dehors. Merci à Sandra pour son accueil chaleureux lors de ses extraordinaires réunions Partylite ou Tupperware... Merci à Christine pour son courage, sa force et sa disponibilité... Merci Marina pour son soutien et sa confiance... Et merci à Séverine, ma colocataire de bureau, merci d'être tout simplement toi. Merci de tout cœur à vous les filles pour la merveilleuse amitié que vous m'avez donnée, je la garde précieusement et compte la faire vivre encore très longtemps...

Je témoigne ici ma plus grande reconnaissance à mes amis (Euphémie & Gael, Corine, Guillaume et Pascal) pour leur soutien, leur patience, leur disponibilité et leur amour.

A ma famille : *Maman, Papa, Aude, Fanfan et Manou* aucune distance ne fut trop importante pour empêcher votre soutien et votre amour. Merci de m'avoir portée et supportée au cours de toutes ces années... Comme l'a écrit avant moi ma sœur : "*Cette réussite est la votre*".

SOMMAIRE

Introduction	1
1 ETUDE DES LIQUIDES ET VERRES MÉTHODE DE CARACTÉRISATION RAYONS X - NEUTRONS	4
1.1 Généralités	6
1.1.1 Les Verres	6
1.1.2 Les milieux fondus	9
1.2 Structure des verres et liquides fondus	11
1.2.1 Description du formalisme	11
1.2.2 Diffusion des Neutrons et des Rayons X	17
1.2.3 Spectroscopie d'absorption des Rayons X	25
1.3 Etude de la Dynamique	31
1.3.1 Principe	32
1.3.2 Diffusion Inélastique des Rayons X	33
1.3.3 La diffusion quasi-élastique des neutrons (QENS)	35
2 ETUDE STRUCTURALE DE VERRES $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	38
2.1 Contexte de l'Etude	40
2.1.1 Fabrication des Echantillons	40
2.1.2 Etat de l'art	41
2.2 Résultats Expérimentaux	46
2.2.1 Diffusion des Neutrons et des Rayons X	46
2.2.2 Spectroscopie d'absorption des Rayons X	62
2.3 Conclusion sur l'étude des systèmes vitreux $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	78

3	ETUDE STRUCTURALE ET DYNAMIQUE DES LIQUIDES FeO ET CaAl₂O₄	79
3.1	Méthodes Haute Température	81
3.1.1	Les moyens de chauffage	81
3.2	Etude structurale de FeO liquide	88
3.2.1	Contexte de l'étude	88
3.2.2	Résultats Expérimentaux	89
3.2.3	Conclusion de l'étude sur FeO	98
3.3	Etude de la dynamique de CaAl ₂ O ₄	99
3.3.1	Contexte d'Etude	99
3.3.2	Etude par diffusion inélastique des rayons X (IXS)	101
3.3.3	La diffusion quasi-élastique des neutrons X	108
3.3.4	Conclusion de l'étude sur CaAl ₂ O ₄	115
3.4	Conclusion	116
	Conclusion	117
A	L'instrument D4c à l'ILL	121
B	L'instrument ID11 à l'ESRF	123
C	L'instrument IN8 à l'ILL	125
D	L'instrument ID16 à l'ESRF	127
E	Poids des fonctions partielles pour les neutrons et les rayons x	129

TABLE DES FIGURES

1.1	Schématisation de l'analyse thermique différentielle (ATD) d'un échantillon vitreux et cristallin.	6
1.2	Variation du volume spécifique ou de l'enthalpie en fonction de la température d'après Zarzycki.	7
1.3	Représentation de la structure d'un oxyde A_2O_3 . (a) : à l'état cristallin; (b) : à l'état vitreux	8
1.4	Structure typique d'un gaz (a), d'un liquide (b) et d'un solide (c). En haut : configurations atomiques typiques des trois phases. En bas : Formes typiques des fonctions de corrélation de paires pour un gaz (a), un liquide (b) et un solide (c). [9]	10
1.5	Fonction de distribution de paires $g(r)$ du zirconium liquide à 1930°C [56].	13
1.6	Exemple de facteur de structure $S(Q)$ d'un liquide indiquant les régions en Q liées à différents aspects de la structure. D'après Chieux [20].	15
1.7	Représentation schématique d'une expérience de diffraction de neutrons ou de rayons X.	17
1.8	Les grandeurs relatives des longueurs de diffusion b pour les neutrons et $f(Q)$ pour les rayons X. D'après Bacon (1975)	19
1.9	Image 2D d'un spectre de Diffusion des rayons X sur un verre $LaAl_{11}Si_{19}O_{56}$; (a) : image 2D brute, (b) : image un masque de correction (b).	24
1.10	Contribution des différentes intensités dans le cas des rayons X : $I_{coh}(Q)$, $I_{mult}(Q)$, $I_{Compt}(Q)$ et $I_{air}(Q)$	25
1.11	Principe de la spectroscopie d'absorption des rayons X.	26

1.12	Schéma explicatif du montage expérimental d'absorption de rayons X en transmission sur les lignes de lumière.	29
1.13	Schéma explicatif du montage expérimental d'absorption de rayons X en fluorescence X sur les lignes de lumière.	29
1.14	Données collectées par A. Filhol. Ref. : Raman/Brillouin : C. Ecolivet, Univ. Rennes. X-Ray PCS : G. Grübel, ESRF, Grenoble. Neutrons : R. Currat, ILL, Grenoble.	31
1.15	Représentation schématique d'un processus de diffusion inélastique.	32
1.16	Mesure IXS réalisée sur MgAl_2O_4 liquide à 2250°C et modélisation des données [74].	34
2.1	Exemple de courbes ATD observées sur les verres Ln2 (Ln = La, Y et Sc) (vitesse de chauffe : $10^\circ/\text{min}$) [78]	42
2.2	Courbes de RMN MAS 1D et MQMAS 2D de ^{27}Al sur le verre La2 [36].	43
2.3	Histogramme représentant le % en site Al^V en fonction de la concentration en Ln (Ln = La, Y et Sc).	44
2.4	Courbe représentant le pourcentage en Al^V en fonction du pourcentage molaire en Ln.	45
2.5	Présentation des informations auxquelles nous avons eu accès. (D : Distance interatomique, C : Coordinence)	46
2.6	Facteurs de structure totaux $S^N(Q)$ et $S^X(Q)$ obtenus avec les neutrons (en rouge) et les rayons X (en bleu) pour les 3 compositions étudiées : Ln2, Ln6, Ln8. Les courbes sont décalées pour une meilleure clarté.	48
2.7	Fonctions de distribution de paires $g^N(r)$ et $g^X(r)$ obtenues avec les neutrons (en rouge) et les rayons X (en bleu) pour les 3 compositions Sc étudiées : Sc2, Sc6, Sc8. Les courbes sont décalées pour une meilleure clarté.	49
2.8	Fonctions de corrélation totales $T^X(r)$ (en haut) et $T^N(r)$ (en bas) expérimentale et modélisée (décalée vers le haut de 0.5 pour une meilleure clarté), ainsi que les fonctions de distributions partielles modélisées par des gaussiennes pour le système : $\text{Sc}_4\text{Al}_8\text{Si}_{19}\text{O}_{56}$ (Sc8).	50
2.9	Fonctions de distribution de paires $g^N(r)$ et $g^X(r)$ obtenues avec les neutrons (en rouge) et les rayons X (en bleu) pour les 3 compositions Y étudiées : Y2, Y6, Y8. Les courbes sont décalées pour une meilleure clarté.	52
2.10	Fonctions de corrélation totale $T^X(r)$ (en haut) et $T^N(r)$ (en bas) expérimentale et modélisée (décalée vers le haut de 0.5 pour une meilleure clarté), ainsi que les fonctions de distributions partielles modélisées par des gaussiennes pour le système : $\text{Y}_4\text{Al}_8\text{Si}_{19}\text{O}_{56}$ (Y8).	54

2.11	Fonctions de distribution de paires $g^N(r)$ et $g^X(r)$ obtenues avec les neutrons (en rouge) et les rayons X (en bleu) pour les 3 compositions La étudiées : La2, La6, La8. Les courbes sont décalées pour une meilleure clarté.	56
2.12	Fonctions de corrélation totale $T^X(r)$ (en haut) et $T^N(r)$ (en bas) expérimentale et modélisée (décalée vers le haut de 0.5 pour une meilleure clarté), ainsi que les fonctions de distributions partielles modélisées par des gaussiennes pour le système : $\text{La}_4\text{Al}_8\text{Si}_{19}\text{O}_{56}$ (La8).	58
2.13	Fonctions de distribution de paires $g^N(r)$ et $g^X(r)$ obtenues avec les neutrons (en haut) et les rayons X (en bas) pour les 3 différentes compositions : Sc8, Y8, La8. Les courbes sont décalées pour une meilleure clarté.	61
2.14	Evolution du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons incidents pour les échantillons Y8 (en rouge) et Y_2O_3 (en noir).	64
2.15	Comparaison entre (a) les oscillations EXAFS et (b) le module des transformées de Fourier de ces oscillations obtenues au seuil K de l'yttrium pour l'échantillon Y8 (en rouge) et pour l'échantillon modèle Y_2O_3 (en noir).	65
2.16	Comparaison entre (a) les oscillations EXAFS et (b) le module des transformées de Fourier de ces oscillations obtenues au seuil K de l'yttrium pour l'échantillon Y8 (en rouge) et pour le modèle YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) (en noir).	67
2.17	Diagramme de phase pour le système $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [17].	68
2.18	Domaines d'existence pour la formation des différentes phases $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ [10, 39].	69
2.19	Comparaison entre (a) les oscillations EXAFS et (b) le module des transformées de Fourier de ces oscillations obtenues au seuil K de l'yttrium pour l'échantillon Y8 et pour les modèles : z- $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, y- $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ site I et y- $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ site II.	70
2.20	Comparaison entre (a) les oscillations EXAFS et (b) le module des transformées de Fourier de ces oscillations obtenues au seuil K du scandium pour l'échantillon Sc8 et pour les modèles : $\beta\text{-Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et ScAlO_3	73
2.21	Comparaison entre (a) les oscillations EXAFS et (b) le module des transformées de Fourier de ces oscillations obtenues au seuil L_3 du lanthane pour l'échantillon La8 et pour les modèles : La_2O_3 cubique, La_2O_3 trigonal, $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (haute température), LaAlO_3 trigonal.	75
2.22	Spectre d'absorption des rayons X pour les systèmes $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	76
2.23	Transformées de Fourier des oscillations EXAFS obtenues au seuil K du scandium pour les systèmes $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	77

3.1	Schéma d'un dispositif de lévitation aérodynamique.	83
3.2	Vue schématique du montage général de Levitation aérodynamique.	84
3.3	Vue schématique de face (a) et en coupe (b) d'une buse en aluminium utilisée avec les rayons X.	84
3.4	Vue schématique d'une buse en aluminium surmonté d'un chapeau (a) ou de barrettes (b) en B_4C utilisée avec les neutrons.	85
3.5	Images d'une bille liquide prises par les caméras horizontale (gauche) et verticale (droite)	86
3.6	Courbe de refroidissement d'une bille d'alumine liquide après coupure du chauffage.	87
3.7	Représentation schématique du niveau électronique 3d dans le cas du FeO.	89
3.8	Répartition des électrons selon 2 cas : Haut spin (à gauche) et Bas spin (à droite) pour le système FeO.	90
3.9	Vue schématique et photographie du montage expérimental installé sur la ligne ID16 à l'ESRF avec le spectromètre dispersif à cercle de Rowland.	91
3.10	Spectres d'émission $K\beta$ de FeO à différentes températures à l'état liquide (1923 à 1643 K), dans l'état surfondu (1533 et 1433 K) et dans le solide à 1433 K.	93
3.11	Facteurs de structure de FeO mesurés à 1530°C avec les rayons X $S^X(Q)$ et les neutrons $S^N(Q)$	94
3.12	Vue schématique et photographie du montage expérimental installé sur la ligne ID11 à l'ESRF.	95
3.13	Fonctions de corrélation de paires de FeO à 1530°C obtenues avec les rayons X $g^X(r)$ et les neutrons $g^N(r)$	96
3.14	Structure proposée pour FeO à l'état liquide.	98
3.15	Evolution du logarithme de la viscosité de CA en fonction du rapport Tg/T	99
3.16	Vue schématique et photographie du montage expérimental installé sur la ligne ID16 à l'ESRF.	102
3.17	Intensités de diffusion inélastique à 4 valeurs de Q pour $CaAl_2O_4$ à 1940°C (cercles) comparées à la simulation utilisant le modèle à 2 échelles de temps. La résolution instrumentale est aussi reportée.	103
3.18	Courant longitudinal à 4 valeurs de Q pour $CaAl_2O_4$ à 1940°C. La position des maxima est reportée sur la figure.	105
3.19	Dépendance en Q et fit linéaire de ω_0 et ω_l . La limite haute fréquence $C_{\infty\alpha}Q$ est aussi reportée sur la figure.	106
3.20	Evolution des contributions à la viscosité des composantes lente et instantannée. Les courbes rouges sont des fits quadratiques.	107

3.21	Vue schématique et photographie du montage expérimental installé sur l'instrument.	109
3.22	Facteur de Structure $S(Q)$ mesuré sur l'instrument IN8 à l'ILL (en noir) et sur D4c (en rouge) [25].	111
3.23	Facteur de structure dynamique $S(Q, \omega)$ pour différentes valeurs de Q à 1900°C.	112
3.24	Facteur de structure dynamique $S(Q, \omega)$ pour différentes valeurs de Q à 2300°C.	112
3.25	Evolution de la largeur Γ_{transl} en fonction de Q à 1900°C.	113
3.26	Evolution de la largeur Γ_{transl} en fonction de Q à 2300°C.	114
3.27	Comparaison des spectres $I(Q, \omega)$ mesurés à 1900 et 2300°C avec la résolution pour $Q = 2.7 \text{ \AA}^{-1}$	114
A.1	Représentation schématique de l'instrument D4c à l'ILL.	121
B.1	Flux en sortie de l'onduleur U23 de la ligne ID11 en fonction de l'énergie.	123
B.2	Détecteur Frelon disponible sur la ligne ID11.	124
C.1	Représentation schématique de l'instrument IN8 à l'ILL	125
D.1	Représentation schématique de la ligne de lumière ID16 à l'ESRF.	127

LISTE DES TABLEAUX

1.1	Classification des verres d'oxydes.	8
1.2	Paramètres des scans utilisés pour les différents systèmes.	30
2.1	Echantillons étudiés de la forme $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	41
2.2	Densité, masse et diamètre des différents systèmes $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ étudiés.	41
2.3	% des différents sites Al et coordinence Al-O pour les différents sys- tèmes de la forme : $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (Résultats internes obtenus par Pierre Florian).	43
2.4	Sommaire des paramètres structuraux déterminés expérimentalement par diffusion des neutrons (indiqués par 'N') et des rayons X (indiqués par 'X') : distances interatomiques r et coordinences moyennes $CN_{\alpha\beta}$ pour les systèmes $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	51
2.5	Sommaire des paramètres structuraux déterminés expérimentalement par diffusion des neutrons (indiqués par 'N') et des rayons X (indiqués par 'X') : distances interatomiques r et coordinences moyennes $CN_{\alpha\beta}$ pour les systèmes $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	55
2.6	Sommaire des paramètres structuraux déterminés expérimentalement par diffusion des neutrons (indiqués par 'N') et des rayons X (indiqués par 'X') : distances interatomiques r et coordinences moyennes $CN_{\alpha\beta}$ pour les systèmes $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	59
2.7	Sommaire des paramètres structuraux déterminés expérimentalement par diffusion des neutrons et des rayons X : distances interatomiques r et coordinences $CN_{\alpha\beta}$ pour les systèmes $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	62

2.8	Tables de Shannon pour les ions La, Y et SC. [85]	62
2.9	Distances interatomiques r et coordinences $CN_{\alpha\beta}$ pour le système cristallin YAG ($Y_3Al_5O_{12}$).	66
2.10	Distances interatomiques r et coordinences $CN_{\alpha\beta}$ pour les systèmes cristallins $Y_2Si_2O_7$.	69
2.11	Paramètres finaux des modélisations obtenus avec IFEFFIT pour les modèles : y- $Y_2Si_2O_7$ site II et z- $Y_2Si_2O_7$.	71
2.12	Composés cristallographiques sélectionnés pour l'étude des systèmes $Sc_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$.	72
2.13	Composés cristallographiques sélectionnés pour l'étude des systèmes $La_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$.	72
2.14	Paramètres finaux des modélisations obtenus avec IFEFFIT pour le modèle $ScAlO_3$.	74
2.15	Paramètres finaux des modélisations obtenus avec IFEFFIT pour le modèle La_2O_3 trigonal.	76
3.1	Récapitulatif des paramètres structuraux obtenus par G. Wille.	88
E.1	Les coefficients $W_{\alpha\beta}^X$ (en haut) et $W_{\alpha\beta}^N$ (en bas), pour toutes les compositions $Sc_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ étudiées, calculés en utilisant l'équation 1.36.	130
E.2	Les coefficients $W_{\alpha\beta}^X$ (en haut) et $W_{\alpha\beta}^N$ (en bas), pour toutes les compositions $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ étudiées, calculés en utilisant l'équation 1.36.	131
E.3	Les coefficients $W_{\alpha\beta}^X$ (en haut) et $W_{\alpha\beta}^N$ (en bas), pour toutes les compositions $La_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ étudiées, calculés en utilisant l'équation 1.36.	132

INTRODUCTION

Le verre existe depuis des millénaires et fait partie de notre environnement quotidien sous diverses formes. Néanmoins, même si les techniques de fabrication des verres sont bien maîtrisées, cet état de la matière est très complexe et encore très mal connu de nos jours. En particulier, les phénomènes physiques qui régissent la formation d'un verre lors du refroidissement d'un liquide fondu vitrifiable ne sont pas tous bien compris.

Le verre est souvent présenté comme un solide amorphe du fait de l'absence d'ordre atomique à grandes distances, mais aussi comme un liquide figé ou comme un liquide de viscosité infinie. Les propriétés des verres sont donc intimement liées à celles du liquide fondu dont il est issu. Il est donc important de pouvoir étudier le matériau à la fois à température ambiante mais aussi à l'état liquide.

Afin d'avoir une approche multi-spectroscopique pour étudier les liquides et les verres, le CEMHTI dispose d'un ensemble de techniques expérimentales comme les spectroscopies Brillouin, Infrarouge, Raman ou RMN¹, néanmoins celles-ci ne sont pas toutes utilisables facilement à haute température. Pour compléter ces méthodes spectroscopiques, le laboratoire a développé depuis une quinzaine d'années, un ensemble de dispositifs expérimentaux afin d'étudier la structure et la dynamique des liquides à haute température sur les grands instruments (sources de neutrons et synchrotrons).

Cette thèse, plutôt méthodologique, se place dans le cadre de l'utilisation de ces grands instruments. Nous avons, en particulier, utilisé la complémentarité de diverses techniques utilisant les rayons X et les neutrons afin d'étudier la structure des verres

1. Résonance Magnétique Nucléaire

et des liquides et la dynamique dans les matériaux fondus.

Dans le cas des matériaux désordonnés comme les liquides fondus et les verres, il n'y a pas d'ordre à grande distance, et l'étude structurale se limite à une détermination de l'arrangement moyen des premières couches d'atomes autour de chaque espèce atomique.

Les informations obtenues par la diffraction des rayons X et des neutrons concernent essentiellement les distances entre les atomes, les nombres de voisins et le degré de désordre. Toutes ces informations sont contenues dans le facteur de structure $S(Q)$ et la fonction de corrélation de paires $g(r)$ qui caractérise l'ordre local dans le matériau.

Généralement les verres industriels se composent de différents oxydes formateurs (SiO_2 , B_2O_3 ...), des oxydes intermédiaires comme Al_2O_3 ainsi que des oxydes modificateurs alcalins ou alcalino-terreux comme Na_2O ou CaO . La structure atomique de ces verres est donc assez complexe car elle met en jeu un grand nombre de paires atomiques. En particulier, un verre constitué de 3 types d'oxyde comme ceux que nous avons étudiés contient 10 paires atomiques différentes.

La diffraction des rayons X ou des neutrons ne fournit qu'une image globale de la structure et l'interprétation est souvent difficile du fait de ce nombre de paires important. Il est donc nécessaire d'utiliser des méthodes plus sélectives et l'absorption des rayons X apparaît comme la méthode idéale pour cela car elle permet de sonder l'environnement local autour de n'importe quel type d'atome.

En ce qui concerne la dynamique, la diffusion inélastique des neutrons a toujours été une des meilleures techniques pour étudier les liquides et les solides. En particulier, la diffusion quasi-élastique des neutrons est très bien adaptée à l'étude des phénomènes de diffusion atomique dans les liquides et les solides amorphes comme les verres. L'utilisation de la diffusion inélastique des rayons X, liée à la construction des synchrotrons de 3^{me} génération, n'est possible que depuis une dizaine d'année et permet aujourd'hui de mesurer des courbes de dispersion de phonons acoustiques dans les systèmes désordonnés (liquides et verres) dans une gamme de moments de transfert de l'ordre du nm^{-1} , relative à l'échelle mésoscopique.

Cette thèse est divisée en 3 chapitres.

Dans ce travail, nous avons utilisé différentes techniques expérimentales comme la diffraction des rayons X et des neutrons, l'absorption des rayons X ainsi que la diffusion inélastique des rayons X et des neutrons. Dans le **chapitre 1**, nous présentons donc le principe de chacune de ces techniques, le formalisme que nous avons utilisé pour le traitement des données et nous détaillons l'ensemble des paramètres qui peuvent être extraits des expériences.

Le **chapitre 2** est une étude structurale de verres aluminosilicatés. Cette étude se place dans un cadre beaucoup plus général lié à la filière nucléaire et au devenir des déchets comme les produits de fission (I, Cs) et les actinides mineurs (Np, Am, Cm...). De nombreux travaux montrent que les verres aluminosilicatés présentent des propriétés intéressantes qui en font de bons candidats pour le stockage en grande quantité de ces actinides mineurs.

Dans ce travail, nous avons étudié plusieurs compositions d'aluminosilicates contenant différents types d'oxydes supplémentaires comme Sc_2O_3 , Y_2O_3 et La_2O_3 , leur rayon ionique et leur charge étant proches des actinides mineurs. Nous présentons une étude réalisée en combinant les techniques de diffraction (rayons X et neutrons) et d'absorption des rayons X. Les résultats obtenus nous ont permis d'avancer dans la caractérisation de ces structures complexes.

Le **chapitre 3** présente deux études effectuées sur des liquides fondus en utilisant la lévitation aérodynamique associée à un chauffage par laser. Dans la première partie de ce chapitre, nous présentons le principe de cette technique sans contact, les moyens pour mesurer la température et nous donnons des détails sur les montages expérimentaux. Dans une seconde partie, nous présentons une étude structurale de l'oxyde de fer FeO à l'état liquide réalisée en combinant la diffraction des rayons X et des neutrons ainsi que des mesures de photoémission qui ont fait l'objet d'un développement instrumental dans le cadre de cette thèse. Nous proposons un modèle structural pour le FeO liquide cohérent avec l'ensemble des données expérimentales. Dans la troisième partie de ce chapitre, nous présentons une étude, indépendante de la première, utilisant les techniques de diffusion inélastique des rayons X et des neutrons afin d'étudier la dynamique dans le composé CaAl_2O_4 ($\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3$), où Al_2O_3 joue le rôle de formateur de verre. Dans le cadre de la thèse, la diffusion inélastique des neutrons, utilisée pour la première fois sur des oxydes fondus à très haute température, a aussi fait l'objet d'un développement instrumental spécifique présenté brièvement.

En conclusion de cette thèse, nous présentons les perspectives liées à ces travaux de recherche.

CHAPITRE

1

ETUDE DES LIQUIDES ET VERRES MÉTHODE DE CARACTÉRISATION RAYONS X - NEUTRONS

Sommaire

1.1 Généralités	6
1.1.1 Les Verres	6
1.1.2 Les milieux fondus	9
1.2 Structure des verres et liquides fondus	11
1.2.1 Description du formalisme	11
1.2.2 Diffusion des Neutrons et des Rayons X	17
1.2.3 Spectroscopie d'absorption des Rayons X	25
1.3 Etude de la Dynamique	31
1.3.1 Principe	32
1.3.2 Diffusion Inélastique des Rayons X	33
1.3.3 La diffusion quasi-élastique des neutrons (QENS)	35

La matière se présente généralement sous trois états : l'état gazeux, l'état liquide et l'état solide. La classification peut aussi s'effectuer en termes d'ordre où l'on considère la matière ordonnée et la matière désordonnée. L'état solide peut alors se présenter sous deux aspects différents, les solides cristallins (état ordonné) et les solides amorphes (état désordonné).

Les solides cristallins présentent un arrangement atomique régulier dans les 3 directions de l'espace. Ils ont alors une structure atomique à longue distance. Lorsque l'on chauffe un solide cristallin au dessus de sa température de fusion, il perd l'ordre à grande distance et se retrouve dans un état désordonné.

Les matériaux amorphes comme les verres, ne possèdent pas de périodicité cristalline et donc pas d'ordre à grande distance. Dans ce travail, nous avons utilisé différentes techniques sur les sources de neutrons et synchrotrons afin d'étudier la structure et la dynamique de verres et liquides fondus. Ces états désordonnés de la matière et les principes des techniques utilisées sont décrits dans la suite de ce chapitre.

1.1 Généralités

1.1.1 Les Verres

Le verre est un matériau amorphe connu depuis des siècles par l'homme. Pendant de nombreuses années, on a essayé de le définir de façon simple, notamment au niveau de sa transparence. La transparence semblait alors le point de différenciation entre verre et cristaux. Toutefois, cela est insuffisant pour permettre une définition correcte et complète du verre. En effet, certains verres ne sont pas transparents à la lumière visible alors que certains cristaux le sont (comme le quartz).

Lors de l'analyse thermique d'un verre et d'un cristal (figure 1.1), on peut constater une différence au niveau de la courbe du verre et du cristal. En effet, on note la présence de 2 phénomènes supplémentaires sur la courbe du verre :

- une réaction endothermique : *la transition vitreuse*
- une réaction exothermique : *la cristallisation*

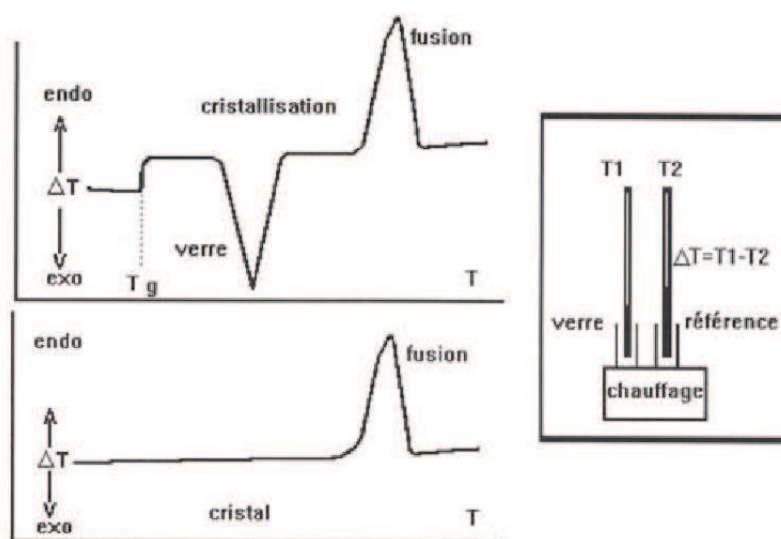


Figure 1.1 : Schématisation de l'analyse thermique différentielle (ATD) d'un échantillon vitreux et cristallin.

De cette analyse, Zarzycki [104] donne la définition suivante du verre : « **le verre est un solide non cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse. L'état physique correspondant est appelé état vitreux** ». A la température de transition vitreuse, notée T_g , on peut noter des changements brutaux de plusieurs propriétés du verre par exemple : la densité, la viscosité, l'indice de réfraction ou aussi le coefficient de dilatation non linéaire.

La fabrication du verre se fait selon le mécanisme suivant : le refroidissement rapide d'un liquide. Au cours de cette trempe, deux phénomènes peuvent se produire

quand l'on atteint la température de solidification T_f (figure 1.2) :

- la cristallisation du liquide : on peut noter dans ce cas une discontinuité de certaines grandeurs physiques comme l'enthalpie ou le volume spécifique.
- le liquide atteint un état surfondu si la vitesse de refroidissement est suffisante.

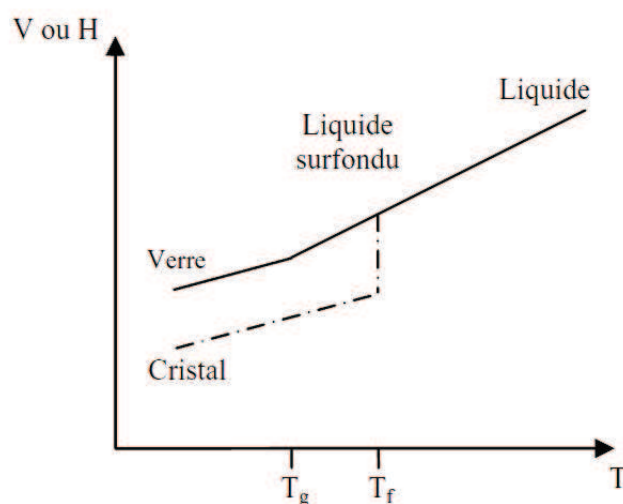


Figure 1.2 : Variation du volume spécifique ou de l'enthalpie en fonction de la température d'après Zarzycki.

Dans le cas d'un refroidissement brutal, les différents atomes du liquide surfondu ne peuvent pas s'organiser lorsque la température est abaissée. Ils se trouvent alors dans un état hors d'équilibre et désordonné (un état figé) : *l'état vitreux*. Le refroidissement n'étant pas homogène (plus rapide sur la surface externe qu'à l'intérieur), cela engendre un contraste de densité qui impose des contraintes. Afin de libérer ces contraintes, les verres sont généralement recuits après formation durant le processus de fabrication. Ainsi selon la vitesse de refroidissement on peut obtenir différents verres.

Contrairement à un cristal, le verre a une structure désordonnée (figure 1.3) et l'agencement des atomes est donc plus difficilement caractérisable, limitant les connaissances de tels matériaux ainsi que la compréhension de leurs propriétés. Ceci explique pourquoi les verres sont des matériaux qui ne sont toujours pas bien connus, bien que fabriqués depuis très longtemps.

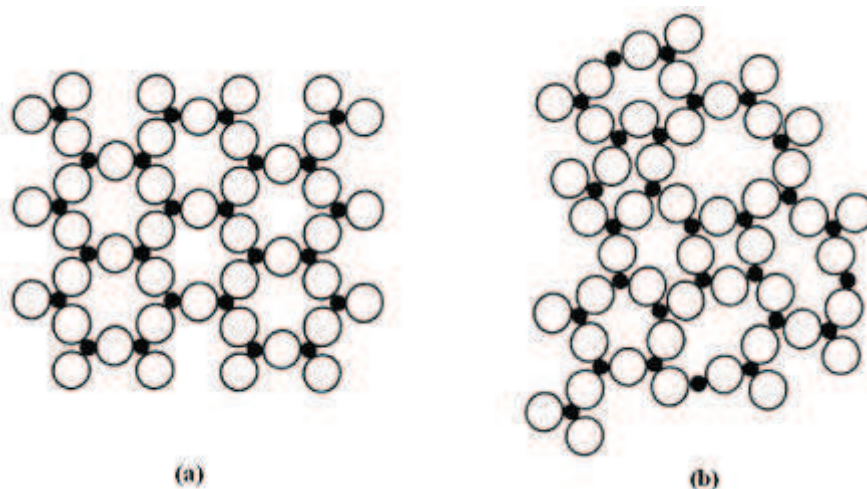


Figure 1.3 : Représentation de la structure d'un oxyde A_2O_3 . (a) : à l'état cristallin; (b) : à l'état vitreux

Les verres d'oxyde sont les verres les plus répandus. On les trouve dans beaucoup d'applications courantes : les vitrages, les flacons... Ces verres sont formés par addition d'oxydes, puis chauffés jusqu'à une température supérieure à la température de fusion et enfin refroidis brutalement. Les oxydes constituant ce type de verres ont été classés en trois catégories selon leur rôle structural au cours de la vitrification par Zachariasen [103] (Tableau 1.1).

Oxydes Formateurs	Oxydes Intermédiaires	Oxydes Modificateurs
SiO_2	Al_2O_3	LiO_2
GeO_2	TiO_2	Na_2O
B_2O_3		K_2O
P_2O_5		CaO
As_2O_5		SrO
As_2O_8		BaO
Sd_2O_3		PbO
V_2O_5		ZnO
		CdO
		La_2O_3

Table 1.1 : Classification des verres d'oxydes.

Les **cations formateurs** de réseau sont des éléments qui peuvent à eux seuls former un verre (Si, B, Ge...). Ce sont des éléments métalliques de valence assez élevée (généralement 3 ou 4, parfois 5), qui forment des liaisons mi-covalentes, mi-ioniques avec les atomes d'oxygène. Ils donnent des polyèdres de faible coordinence (3 ou 4), comme SiO_4 , BO_4 ou GeO_4 . Ces polyèdres (triangles ou tétraèdres) sont liés par leurs sommets et forment le réseau vitreux.

Les **cations modificateurs** de réseau (ou non-formateurs) ne peuvent pas former de verre à eux seuls. Ce sont essentiellement les alcalins, les alcalino-terreux et dans une moindre mesure certains éléments de transition et les terres rares. Les cations modificateurs de réseaux dépolymérisent le réseau vitreux en rompant les liaisons entre les triangles ou les tétraèdres.

Suivant la composition du verre, les **cations intermédiaires** peuvent avoir un rôle de formateurs ou de modificateurs de réseau.

1.1.2 Les milieux fondus

La notion de liquide ou milieu fondu est familière car elle fait référence à l'un des trois états de la matière : l'état solide, l'état liquide et l'état gazeux. Certaines caractéristiques des milieux fondus sont proches de l'état solide alors que d'autres de l'état gazeux (figure 1.4). En effet, comme les solides, les liquides sont très peu compressibles et l'énergie cinétique associée aux particules d'un liquide est faible. De façon comparable aux gaz, sous l'effet d'une pression de cisaillement, les liquides ont tendance à couler et à prendre la forme du récipient qui les contient. Contrairement aux gaz et aux solides, les liquides sont présents dans une gamme de températures et de pressions réduites.

L'étude des matériaux fondus à haute température présente un intérêt évident d'un point de vue fondamental et a aussi des applications importantes puisque l'état fondu est une étape essentielle dans de nombreux procédés industriels comme par exemple la fabrication du verre, la croissance de monocristaux ou la métallurgie. Il est donc important de pouvoir étudier la structure et la dynamique de ces liquides fondus.

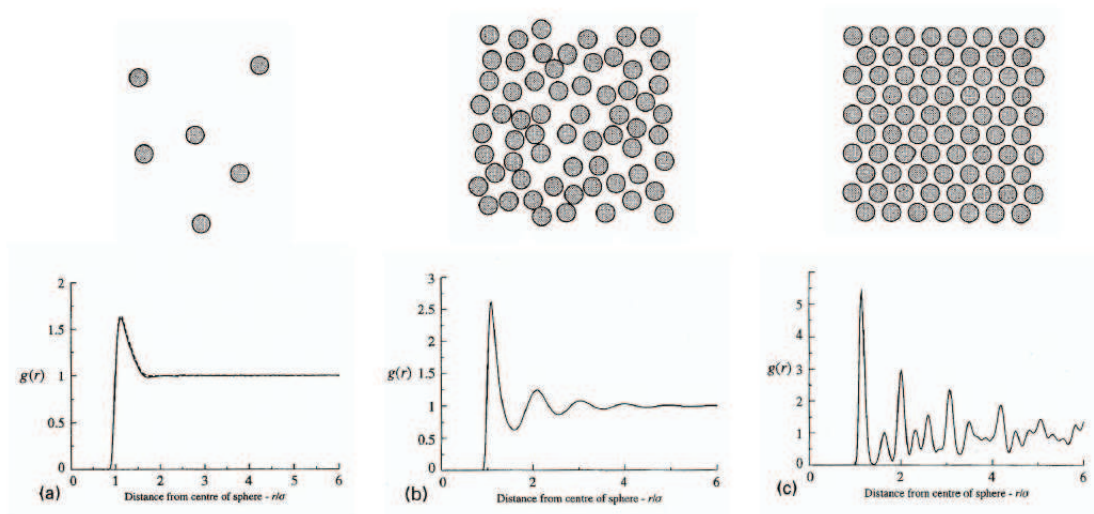


Figure 1.4 : Structure typique d'un gaz (a), d'un liquide (b) et d'un solide (c). En haut : configurations atomiques typiques des trois phases. En bas : Formes typiques des fonctions de corrélation de paires pour un gaz (a), un liquide (b) et un solide (c). [9]

Il n'y a pas d'ordre à longues distances mais au niveau de l'échelle atomique, les milieux fondus sont compacts et partiellement désordonnés. Pour des atomes sphériques seul le désordre de type translationnel est possible. Dans le cas de molécules, qui ne sont pas du tout sphériques, on peut noter la présence d'un désordre rotationnel.

1.2 Structure des verres et liquides fondus

Dans le cas d'un cristal, du fait des symétries et de la périodicité du réseau, la structure est définie par un petit nombre de paramètres et généralement, une mesure de diffraction des rayons X ou de neutrons est suffisante pour définir l'intégralité de la structure.

L'étude structurale de matériaux désordonnés, comme les verres ou les liquides fondus, est très différente. Le manque de périodicité, de symétrie et donc d'ordre à longue distance, signifie que pour définir complètement la structure de matériaux désordonnés, il faudrait connaître la position de tous les atomes présents, ce qui est clairement impossible. L'étude structurale des matériaux désordonnés se limite donc à une détermination de l'arrangement moyen des premières couches d'atomes autour de chaque espèce atomique. Les informations obtenues concernent essentiellement les distances entre les atomes, les nombres de voisins et le degré de désordre.

Toutes les informations structurales sont obtenues à partir de deux fonctions importantes : le facteur de structure statique $S(Q)$ qui décrit la structure dans l'espace réciproque et la fonction de distribution de paires $g(r)$ qui caractérise l'ordre local dans le matériau (dans l'espace direct).

Dans cette partie, nous faisons une description de ces deux fonctions fondamentales, nous décrivons les méthodes expérimentales permettant de les déterminer et nous détaillons la méthode de traitement des données que nous avons utilisée.

1.2.1 Description du formalisme

Le formalisme présenté dans la suite traite d'abord le cas d'un système monoatomique pour lequel le facteur de structure peut se définir facilement. La deuxième partie est une extension de ce formalisme aux systèmes polyatomiques.

Cas d'un Système Monoatomique

Fonction de distribution de paires et fonctions associées

Dans le cas d'un système monoatomique, composé de N atomes occupant un volume V , la densité atomique du système (nombre d'atomes par unité de volume) est :

$$\rho_0 = \frac{N}{V} \quad (1.1)$$

La fonction de distribution à une particule $\rho^{(1)}(\mathbf{r})$ peut s'écrire comme une série de points ou de fonctions δ :

$$\rho^{(1)}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (1.2)$$

où \mathbf{r}_i est la position de chaque atome i . On peut voir facilement que l'on retrouve bien le nombre d'atomes N par l'intégrale sur le volume : $\int_V \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$.

On considère maintenant une paire d'atomes à des positions \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 et on définit la fonction densité de paire $\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ qui s'écrit de la même façon que l'équation 1.2 :

$$\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^{N-1} \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_j) \quad (1.3)$$

On voit immédiatement que cette fonction est non-nulle seulement s'il y a à la fois un atome en \mathbf{r}_i et un atome en \mathbf{r}_j et $\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$ détermine donc la probabilité de trouver en même temps un atome dans les volumes $d\mathbf{r}_1$ et $d\mathbf{r}_2$.

En fait, $\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \neq \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) \rho^{(1)}(\mathbf{r}_2)$ car la probabilité qu'une particule se trouve en \mathbf{r}_2 peut dépendre de la probabilité d'avoir une particule en \mathbf{r}_1 . Ceci permet de définir la **fonction de distribution de paires** $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ tel que :

$$\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) \rho^{(1)}(\mathbf{r}_2) g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (1.4)$$

Si le système est homogène, on a alors $\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) = \rho^{(1)}(\mathbf{r}_2) = \rho_0$. De plus n'importe quel point de l'espace peut être pris comme origine.

On peut alors réécrire l'équation 1.4 en remplaçant $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ par $\mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$. Pour un système isotrope comme les verres ou les liquides fondus, on obtient alors :

$$\rho^{(2)}(\mathbf{r}) = \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho_0^2 g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho_0^2 g(\mathbf{r}) \quad (1.5)$$

La fonction de densité de paires est alors égale à la probabilité ρ_0 de trouver un atome à l'origine multiplié par la probabilité $\rho_0 g(\mathbf{r})$ de trouver un atome à la distance \mathbf{r} . Dans la pratique, on suppose qu'il y a un atome à l'origine (probabilité de 1) et l'équation précédente devient :

$$\rho^{(2)}(\mathbf{r}) = \rho_0 g(\mathbf{r}) \quad (1.6)$$

$g(\mathbf{r})$ est alors la probabilité de trouver un atome à une distance \mathbf{r} d'un autre atome pris comme origine et elle caractérise donc les distances entre les atomes.

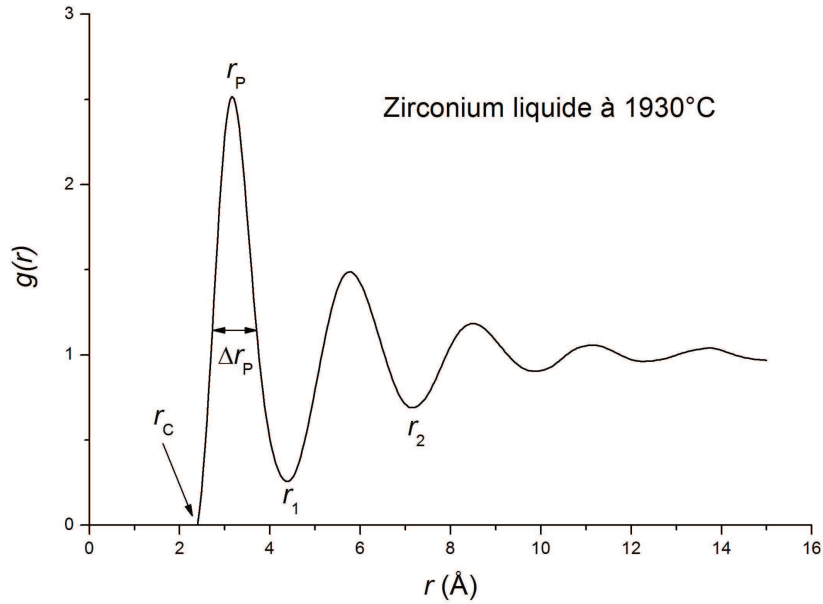


Figure 1.5 : Fonction de distribution de paires $g(r)$ du zirconium liquide à 1930°C [56].

La figure 1.5 montre une fonction de distribution de paire $g(r)$ typique d'un liquide monoatomique. L'exemple présenté est celui du zirconium liquide à 1930°C . En dessous d'une certaine valeur r_c correspondant à la plus courte distance d'approche des deux particules, la fonction est nulle. Le premier pic, intense et étroit, correspond à la localisation des plus proches voisins et caractérise la première sphère de coordination. La largeur Δr_p de ce pic permet d'avoir une information sur la distribution des distances autour de la distance interatomique la plus probable r_p (maximum du pic). Les oscillations qui suivent ont une intensité qui diminue et une largeur qui augmente. Elles correspondent aux couches d'atomes successives.

Aux grandes distances, il n'y a plus de corrélation entre les atomes et $g(\mathbf{r})$ tend vers 1. Cela veut dire que $\rho^{(2)}(\mathbf{r})$ tend vers la densité atomique moyenne ρ_0 .

D'après l'équation 1.6, le nombre d'atomes n situés entre les sphères de rayon \mathbf{r} et $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$ est égal à $\rho_0 g(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$.

Il faut noter que dans tout ce qui précède \mathbf{r} (en gras) est défini dans un repère cartésien et $d\mathbf{r}$ représente un élément de volume égal à $dx dy dz$. En coordonnées sphériques $d\mathbf{r}$ est remplacé par $r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi = 4\pi r^2 dr$ (caractère non gras). On a alors

$$n = 4\pi r^2 \rho_0 g(r) dr = RDF(r) dr \quad (1.7)$$

$RDF(r) = 4\pi r^2 \rho_0 g(r)$ est la **fonction de distribution radiale** (Radial Distribution Function). Elle peut être intégrée pour obtenir le nombre de coordination n_{coord} (nombre d'atomes voisins) dans une sphère de coordination donnée :

$$n_{coord} = \int_{r_1}^{r_2} RDF(r)dr = 4\pi\rho_0 \int_{r_1}^{r_2} r^2 g(r)dr \quad (1.8)$$

où r_1 et r_2 sont des distances consécutives donnant un minimum dans la fonction $g(r)$ (c.f. figure 1.5).

On définit également la **fonction de corrélation de paire** $G(r)$, appelée aussi la fonction de densité $D(r)$, par

$$G(r) = D(r) = 4\pi\rho_0 r [g(r) - 1] \quad (1.9)$$

En pratique, pour calculer les nombres de coordination, plutôt que $RDF(r)$, on utilise la **fonction de corrélation totale** $T(r)$:

$$T(r) = 4\pi\rho_0 r g(r) = \frac{RDF(r)}{r} \quad (1.10)$$

Avec cette fonction, les pics sont symétriques et permettent une modélisation plus facile par des gaussiennes. Si \bar{r} est la position du pic dans $T(r)$, la coordonnée est alors donnée par

$$n_{coord} = \bar{r} \int_{r_1}^{r_2} T(r)dr \quad (1.11)$$

Facteur de structure statique

Le facteur de structure statique $S(Q)$ est obtenu à partir de la fonction de distribution de paires $g(r)$ par la transformée de Fourier :

$$S(Q) = 1 + \rho_0 \int_0^\infty [g(\mathbf{r}) - 1] e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (1.12)$$

Dans l'intégrale, $\rho_0[g(\mathbf{r}) - 1]$ correspond à l'écart à la densité moyenne. Pour un système homogène et isotrope, la moyenne sur toutes les orientations de $\langle e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} \rangle$ est égale à $\sin(Qr)/Qr$ et $d\mathbf{r} = 4\pi r^2 dr$ en coordonnées sphériques. On a ainsi :

$$S(Q) = 1 + \rho_0 \int_0^\infty [g(r) - 1] \frac{\sin(Qr)}{Qr} 4\pi r^2 dr \quad (1.13)$$

Le facteur de structure $S(Q)$ est la grandeur mesurée lors d'une expérience de diffusion de neutrons ou de rayons X (c.f. la section 1.2.2). Une forme typique est schématisée sur la figure 1.6.

En fonction de la gamme de valeurs de Q observée, $S(Q)$ contient des informations sur différents aspects structuraux, aussi détaillés sur la figure 1.6.

Les très basses valeurs de Q , typiquement entre 0 et 0.3 \AA^{-1} , est le domaine correspondant aux fluctuations de densité ou de concentration. Elles caractérisent des

structures à une échelle mésoscopique.

La région $0.02-3 \text{ \AA}^{-1}$, permet de caractériser l'ordre à moyenne distance. Elle peut donner des informations sur des effets d'agrégation, des nanostructures ou des hétérogénéités.

L'ordre local des structures interatomiques ou intermoléculaires est caractérisé par la région allant de 0.2 à 15 \AA^{-1} . Dans cette région, les informations sur les corrélations entre premiers voisins sont concentrées aux valeurs de Q les plus petites. En particulier, dans le cas d'un système monoatomique, le premier pic intense (à $Q = Q_p$) est caractéristique d'une distance moyenne (dans l'espace directe) $d \approx 2\pi/Q_p$ entre atomes voisins.

En général, la région de l'espace au-delà de $8-10 \text{ \AA}^{-1}$, est dédiée à l'étude de structures intramoléculaires. Pour les paires d'atomes où les distances interatomiques sont bien définies, avec des liaisons covalentes par exemple, on arrive à trouver des pics jusqu'à des valeurs de Q de $40-60 \text{ \AA}^{-1}$.

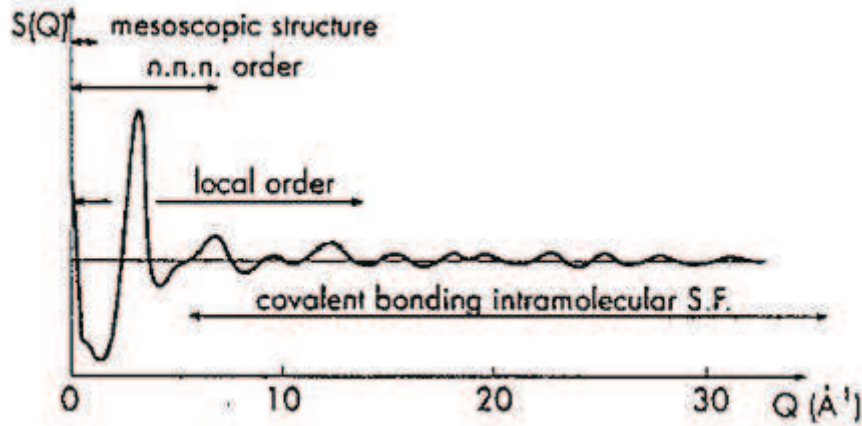


Figure 1.6 : Exemple de facteur de structure $S(Q)$ d'un liquide indiquant les régions en Q liées à différents aspects de la structure. D'après Chieux [20].

A partir de $S(Q)$, on peut alors retrouver la fonction de distribution de paire $g(r)$, par une transformée de Fourier inverse :

$$g(r) - 1 = \frac{1}{2\pi^2 r \rho_0} \int_0^\infty Q[S(Q) - 1] \sin(Qr) dQ \quad (1.14)$$

Il faut noter que l'intégrale utilisée dans l'équation précédente est définie sur tout l'espace (0 à ∞). En pratique, les mesures de diffraction sont faites dans un domaine en Q accessible plus petit et défini par une valeur Q_{max} .

L'intégration sur cet intervalle fini entraîne un élargissement des pics dans la fonction $g(r)$ ainsi que l'apparition de lobes parasites autour des pics.

Cet effet de troncature peut être réduit en utilisant une fonction de modification $M(Q)$, qui décroît lentement jusqu'à 0 à Q_{max} . La fonction de modification utilisée

dans ce travail est la fonction de Lorch [57] :

$$M(Q) = \begin{cases} \frac{\sin(Q\pi/Q_{max})}{Q\pi/Q_{max}} & Q < Q_{max} \\ 0 & Q \geq Q_{max} \end{cases} \quad (1.15)$$

La $g(r)$ devient alors :

$$g(r) - 1 = \frac{1}{2\pi^2 r \rho_0} \int_0^{Q_{max}} Q[S(Q) - 1] \sin(Qr) M(Q) dQ \quad (1.16)$$

Cas d'un Système Polyatomique

Pour un système polyatomique, les propriétés chimiques différentes des espèces atomiques donnent évidemment lieu à une corrélation entre les longueurs de diffusion et les positions des atomes. Comparé au système monoatomique, ces corrélations conduisent donc à des différences dans l'interprétation de $S(Q)$.

On considère un système composé par n types d'atomes différents. Il existe donc $n(n+1)/2$ paires atomiques $\alpha\beta$. Pour chacune d'elles on va alors définir un facteur de structure et une fonction de distribution de paires *partielles* $S_{\alpha\beta}(Q)$ et $g_{\alpha\beta}(r)$. D'après les équations 1.13 et 1.15, on peut écrire :

$$S_{\alpha\beta}(Q) - 1 = \frac{4\pi\rho_0}{Q} \int_0^\infty r[g_{\alpha\beta}(r) - 1] \sin(Qr) dr \quad (1.17)$$

$$g_{\alpha\beta}(r) - 1 = \frac{1}{2\pi^2 r \rho_0} \int_0^\infty Q[S_{\alpha\beta}(Q) - 1] \sin(Qr) dQ \quad (1.18)$$

Ici ρ_0 est toujours la densité atomique moyenne du système.

Comme nous le verrons dans la suite, $S(Q)$, qui est extraite directement d'une mesure de diffraction, est une somme pondérée des facteurs de structure partiels. Sa forme reste du même genre que celle présentée sur la figure 1.6 dans le cas du système monoatomique, mais cette fois les pics identifient des distances moyennes interatomiques ou intermoléculaires, selon le cas.

Comme $S(Q)$, $g(r)$ est une somme pondérée des fonctions de distribution de paires partielles $g_{\alpha\beta}(r)$. Celles-ci sont relatives à la probabilité de trouver un atome β à une distance r d'un atome α pris comme origine.

On peut aussi définir des fonctions de distribution radiale $RDF_{\alpha\beta}(r)$ et des fonctions de corrélation $T_{\alpha\beta}(r)$ *partielles* :

$$RDF_{\alpha\beta}(r) = 4\pi\rho r^2 g_{\alpha\beta}(r) \quad (1.19)$$

$$T_{\alpha\beta}(r) = 4\pi\rho r g_{\alpha\beta}(r) \quad (1.20)$$

Le nombre de coordination *partiel*, qui est le nombre moyen d'atomes β entre les couches sphériques de rayons r_1 et r_2 autour d'un atome α , est donné par l'intégration de la fonction de distribution radiale partielle $RDF_{\alpha\beta}(r)$:

$$n_{\alpha}^{\beta} = 4\pi\rho_0c_{\beta} \int_{r_1}^{r_2} r^2 g_{\alpha\beta}(r) dr \quad (1.21)$$

où c_{β} est la concentration de l'espèce β .

On peut noter que $g_{\alpha\beta}(r) = g_{\beta\alpha}(r)$, du fait de l'isotropie du système. Ceci est aussi valable pour les facteurs de structure partiels avec $S_{\alpha\beta}(Q) = S_{\beta\alpha}(Q)$, mais ce n'est pas le cas avec les nombres de coordination ($n_{\alpha}^{\beta} \neq n_{\beta}^{\alpha}$).

1.2.2 Diffusion des Neutrons et des Rayons X

Comme nous l'avons vu précédemment, le but des expériences est de pouvoir mesurer le facteur de structure $S(Q)$ afin de déterminer la fonction de distribution de paires $g(r)$ et dans le cas de matériaux polyatomiques, avoir le plus d'informations possibles sur les fonctions partielles $S_{\alpha\beta}(Q)$ et $g_{\alpha\beta}(r)$.

Le principe de base des techniques de diffusion que nous avons utilisées dans ce travail est le même pour les neutrons et les rayons X et est schématisé sur la figure 1.7.

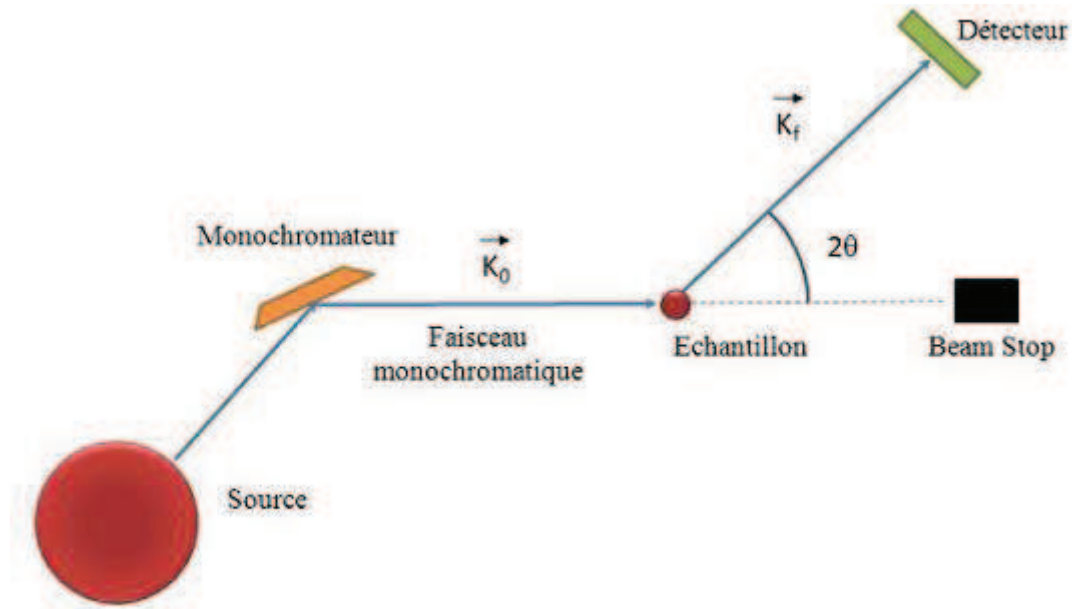


Figure 1.7 : Représentation schématique d'une expérience de diffraction de neutrons ou de rayons X.

L'échantillon est placé dans un faisceau monochromatique de longueur d'onde λ et on cherche à mesurer l'intensité diffusée en fonction de l'angle 2θ . Le vecteur de diffusion \vec{Q} est défini par la différence des vecteurs d'onde $\vec{k}_f - \vec{k}_0$. Comme la

diffusion est élastique, $\|\vec{k}_f\| = \|\vec{k}_0\| = 2\pi/\lambda$ et

$$Q = \|\vec{Q}\| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta \quad (1.22)$$

Les rayons X et les neutrons ont des interactions différentes avec la matière. Les photons interagissent avec les couches électroniques de l'atome tandis que les neutrons interagissent avec son noyau. L'intensité de ces interactions est caractérisée par la *longueur de diffusion*. Pour les neutrons, cette grandeur est généralement notée b et correspond à la racine de la section efficace. Elle dépend du spin de l'atome diffuseur. Avec les rayons X, on parle plutôt de facteur de diffusion atomique noté f qui dépend du type d'atome et en particulier du nombre d'électrons.

La figure 1.8 montre l'évolution relative des valeurs b et f en fonction de la masse atomique. Pour les rayons X, l'amplitude de diffusion augmente quasi linéairement avec la masse et donc le numéro atomique Z de l'atome. On peut noter aussi qu'elle diminue avec l'augmentation de l'angle de diffusion et donc de Q . Les neutrons ont des amplitudes de diffusion beaucoup plus faibles et contrairement aux rayons X, elles peuvent présenter des variations significatives pour des valeurs successives du nombre atomique Z . Elles peuvent aussi être négatives (avec Ti ou Mn par exemple). Cette propriété des neutrons est souvent exploitée dans les expériences de diffraction de neutrons. Cette différence de sensibilité au nombre atomique Z rend aussi ces deux techniques très complémentaires.

Pour les rayons X, le facteur de diffusion d'un atome α est une quantité complexe :

$$f_\alpha(Q, E) = f_\alpha^0(Q) + f'_\alpha(E) + i f''_\alpha(E) \quad (1.23)$$

où $f_\alpha^0(Q)$ est le facteur de diffusion dont on a parlé précédemment et qui dépend de Q . f' et f'' sont des termes de dispersion anormale qui dépendent de l'énergie incidente E et qui varient de façon significative au niveau des énergies correspondant aux seuils d'absorption. Dans nos calculs, les facteurs de diffusion f^0 sont calculés à partir des tables de Waasmaier et Kirfel [96] et les facteurs de dispersion anormale f' et f'' sont tirés des tables de Henke [40] ou de Sasaki [81].

Avec les neutrons, la partie imaginaire d'une longueur de diffusion est généralement très petite car les résonances d'absorption sont rares. Les longueurs de diffusion sont donc des constantes (b) dont les valeurs ont été compilées par Sears [83] pour tous les éléments et leurs différents isotopes.

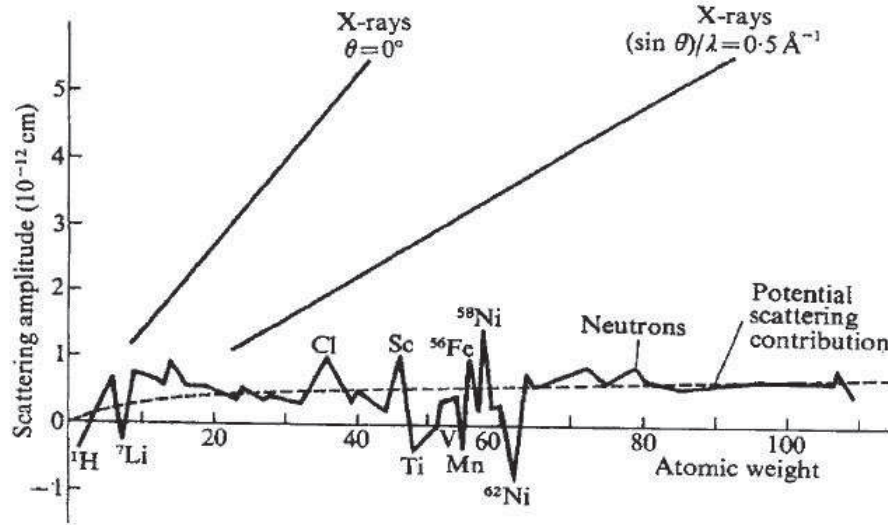


Figure 1.8 : Les grandeurs relatives des longueurs de diffusion b pour les neutrons et $f(Q)$ pour les rayons X. D'après Bacon (1975)

Les interactions rayonnement-matière étant différentes, les approches expérimentales utilisées avec les neutrons et les rayons X présentent aussi quelques variations. Dans la suite, nous avons donc séparé ces deux approches.

Diffusion des Neutrons : Approche Expérimentale

La Mesure

L'intensité $I(Q)$ mesurée lors une expérience de diffusion de neutrons (ou de rayons X), est le nombre de particules capté par seconde par une cellule de détection dans un angle solide $d\Omega$. Elle est donc donnée par la formule :

$$I(Q) = \Phi \frac{d\sigma}{d\Omega}(Q) d\Omega \quad (1.24)$$

où Φ est le flux du faisceau incident. La section efficace différentielle $d\sigma/d\Omega$ par atome, exprimée en barns par stéradian (1 barns= 10^{-24} cm²), est composée d'une partie cohérente qui dépend de Q et relative à la diffraction par des points corrélés dans l'espace, et d'une partie incohérente isotrope, relative à la diffraction par des points non-corrélés.

Pour un système monoatomique composé de N atomes on peut écrire :

$$\frac{1}{N} \left[\frac{d\sigma}{d\Omega}(Q) \right] = \frac{1}{N} \left[\frac{d\sigma}{d\Omega}(Q) \right]^{coh} + \frac{1}{N} \left[\frac{d\sigma}{d\Omega}(Q) \right]^{incoh} \quad (1.25)$$

$$= \bar{b}^2 S(Q) + (\bar{b}^2 - \bar{b}^2) \quad (1.26)$$

$$= b_{coh}^2 S(Q) + b_{incoh}^2 \quad (1.27)$$

où \bar{b} est la valeur moyenne de la distribution des longueurs de diffusion dans l'échantillon, et la partie incohérente $(\bar{b}^2 - \bar{b}^2)$ est la variance de cette distribution autour de la valeur moyenne.

La partie cohérente est déterminé par le facteur de structure $S(Q)$ décrit précédemment. Etant lié à la structure de l'échantillon, il n'intervient pas dans la contribution incohérente.

De même la section efficace totale σ de l'échantillon peut être écrite comme la somme de deux termes :

$$\sigma = \sigma_{coh} + \sigma_{incoh} = 4\pi N b_{coh}^2 + 4\pi N b_{incoh}^2 = 4\pi N \bar{b}^2 \quad (1.28)$$

Il est souvent plus pratique de décomposer $d\sigma/d\Omega$ de manière légèrement différente : une contribution *distincte*, relative à l'interférence entre les atomes, et une contribution *self*, relative aux atomes isolés :

$$\frac{1}{N} \left[\frac{d\sigma}{d\Omega}(Q) \right] = \frac{1}{N} \left[\frac{d\sigma}{d\Omega}(Q) \right]^{distinct} + \frac{1}{N} \left[\frac{d\sigma}{d\Omega}(Q) \right]^{self} \quad (1.29)$$

$$= \bar{b}^2 F(Q) + \bar{b}^2 \quad (1.30)$$

Dans cette équation, $F(Q) = S(Q) - 1$ est la fonction d'interférence.

Dans le cas d'un système polyatomique composé de N atomes α différents, on peut généraliser l'équation 1.29. On a alors :

$$\frac{1}{N} \left[\frac{d\sigma}{d\Omega}(Q) \right] = \bar{b}^2 F_T(Q) + \sum_{\alpha} c_{\alpha} \bar{b}_{\alpha}^2 \quad (1.31)$$

La fonction d'interférence totale $F_T(q)$ est une somme de toute les contributions partielles $F_{\alpha\beta}(Q)$ des paires d'atomes α, β pondérées par des coefficients basés sur les longueurs de diffusion \bar{b}_{α} et décrivant les interactions :

$$F_T(q) = \sum_{\alpha\beta} c_{\alpha} c_{\beta} \bar{b}_{\alpha} \bar{b}_{\beta}^* F_{\alpha\beta}(q) \quad (1.32)$$

où c_{α} est la concentration atomique de l'atome α avec $\sum_{\alpha} c_{\alpha} = 1$.

Le facteur de structure total est donné par :

$$S_T(Q) = F_T(Q) + 1 = \sum_{\alpha\beta} c_\alpha c_\beta \bar{b}_\alpha \bar{b}_\beta^* S_{\alpha\beta}(Q) = F_T(Q) + \sum_{\alpha\beta} c_\alpha c_\beta \bar{b}_\alpha \bar{b}_\beta^* \quad (1.33)$$

On peut noter que le facteur de structure partiel $S_{\alpha\beta}(q)$ converge vers 1 quand $Q \rightarrow \infty$, tandis que le facteur de structure total converge vers $\sum_{\alpha\beta} c_\alpha c_\beta \bar{b}_\alpha \bar{b}_\beta^* = (\sum_\alpha c_\alpha \bar{b}_\alpha)^2$.

Pour tenir compte de la limite thermo-dynamique pour un échantillon polyatomique, $S_T(Q)$ doit donc être normalisé par ce facteur pour donner $S(Q)$:

$$S(Q) = \frac{S_T(Q)}{(\sum_\alpha c_\alpha \bar{b}_\alpha)^2} = \frac{\sum_{\alpha\beta} c_\alpha c_\beta \bar{b}_\alpha \bar{b}_\beta^* S_{\alpha\beta}(Q)}{(\sum_\alpha c_\alpha \bar{b}_\alpha)^2} = \sum_{\alpha\beta} W_{\alpha\beta}^N S_{\alpha\beta}(Q) \quad (1.34)$$

Les valeurs limites de $S(Q)$ sont : $S(\infty) = 1$ et $S(0) = \rho_0 \chi_T k_B T$ où χ_T est la compressibilité isotherme, k_B la constante de Boltzman et T la température.

Le traitement de données de diffusion des neutrons

De manière générale, pour obtenir la section efficace différentielle $d\sigma/d\Omega$ de l'échantillon à partir de la mesure, il est nécessaire de soustraire d'abord la contribution du porte-échantillon, de l'environnement échantillon (four, cryostat, ...) et le bruit de fond du détecteur correspondant à du bruit neutronique ou électronique. En plus de la mesure avec l'échantillon, il est donc nécessaire de mesurer des diffractogrammes du récipient vide dans son environnement, de l'environnement sans conteneur et de l'instrument sans environnement.

La normalisation de $d\sigma/d\Omega$ s'effectue ensuite soit par rapport à l'intensité diffractée par un échantillon de référence qui a une section efficace de diffusion connue (habituellement du vanadium), soit à partir des limites $S(0)$ et $S(\infty)$ mentionnées précédemment. Il faut également tenir compte des éventuelles corrections dues à l'atténuation, à la diffusion multiple et à la diffusion inélastique.

Les corrections d'atténuation (dues à des effets d'absorption ou de diffusion) ont été déterminées par Paalman et Pings [69] dans le cas d'un échantillon de géométrie cylindrique entouré par un container annulaire. On dispose donc de coefficients qui dépendent de l'angle de diffraction et qui permettent de soustraire correctement la mesure sans échantillon en tenant compte de l'atténuation du container et de l'échantillon. Ces coefficients présupposent que chaque neutron qui contribue au diffractogramme n'est diffusé qu'une seule fois et il est donc nécessaire de calculer

aussi la diffusion multiple. On peut noter au passage que les coefficients d'atténuation pour les neutrons sont généralement beaucoup plus faibles que ceux pour les rayons X à une longueur d'onde donnée.

La diffusion inélastique est supprimée en utilisant la correction de Placzek [72]. Il s'agit de soustraire un polynôme quadratique de $d\sigma/d\Omega$ pour obtenir directement $F(Q)$ après normalisation.

Dans notre travail, nous avons utilisé un programme d'analyse de données de diffraction de neutrons appelé CORRECT (développé à l'ILL). Il permet de prendre en compte et de soustraire toutes les contributions décrites précédemment et d'obtenir directement à la fin, le facteur de structure $S(Q)$.

On calcule alors la fonction de distribution de paire $g(r)$ par transformée de Fourier (équation 1.15). On va ainsi avoir des informations sur les distances interatomiques et les nombres de coordination.

Diffusion des Rayons X : Approche Expérimentale

La Mesure

Dans le formalisme de Faber-Ziman [32], l'intensité cohérente diffractée $I_{coh}(Q)$ est reliée au facteur de structure $S(Q)$ par l'équation :

$$S(Q) = \frac{(I_{coh}(Q) - \langle |f(Q)|^2 \rangle)}{|\langle f(Q) \rangle|^2} + 1 \quad (1.35)$$

où $\langle |f(q)|^2 \rangle = \sum_{\alpha} c_{\alpha} |f_{\alpha}|^2$ et $|\langle f(Q) \rangle|^2 = |\sum_{\alpha} c_{\alpha} f_{\alpha}|^2$ sont respectivement la moyenne des carrés et le carré de la moyenne des facteurs de diffusion atomique f_{α} , introduits précédemment (équation 1.23). Les brackets $\langle \rangle$ indiquent une moyenne sur tous les atomes α du système.

Quand $Q \rightarrow \infty$, $I_{coh} \rightarrow \langle |f(Q)|^2 \rangle$ et $(S(Q) - 1) = 0$. Cela permet de faire la normalisation de la courbe expérimentale aux grandes valeurs de Q .

Lorsque $Q \rightarrow 0$, l'intensité cohérente $I_{coh} \rightarrow 0$ et $(S(q) - 1) = -\langle f(0)^2 \rangle / \langle f(0) \rangle^2$. Cette valeur permet de vérifier que la normalisation est correcte aux faibles valeurs de Q .

Le facteur de structure $S(Q)$ qui est relié à l'intensité cohérente n'est pas accessible directement à partir de l'intensité diffractée $I(Q)$ qui contient aussi plusieurs autres contributions :

- la diffusion de l'air $I_{Air}(Q)$
- la diffusion Compton $I_{Compt}(Q)$
- la diffusion multiple $I_{mult}(Q)$

Afin d'obtenir l'intensité cohérente $I_{coh}(Q)$, il est donc nécessaire de corriger la mesure en prenant en compte ces contributions et faire un certain nombre de corrections d'absorption dues à la géométrie sphérique de l'échantillon.

Comme pour les neutrons, $S(Q)$ est une somme pondérée des fonctions partielles :

$$S(Q) = \sum_{\alpha\beta} \frac{c_\alpha c_\beta f_\alpha(Q) f_\beta^*(Q)}{|\langle f(Q) \rangle|^2} S_{\alpha\beta}(Q) = \sum_{\alpha\beta} W_{\alpha\beta}^X(Q) S_{\alpha\beta}(Q) \quad (1.36)$$

Il faut remarquer ici que les poids $W_{\alpha\beta}^X(Q)$ des différents facteurs de structure partiels se calculent à partir des concentrations atomiques c_α et des facteurs de diffusion $f_\alpha(Q)$. Contrairement aux neutrons (c.f. equation 1.34), les poids des fonctions partielles sont donc ici dépendants de Q .

À partir de ce point, la fonction de distribution de paires se calcule avec le même programme que pour les neutrons. Comme pour $S(Q)$, les poids des fonctions partielles $g_{\alpha\beta}(r)$ ne sont pas constants, mais dans la pratique on utilise les valeurs calculées à $Q=0$:

$$g(r) = \sum_{\alpha\beta} W_{\alpha\beta}(0) g_{\alpha\beta}(r) \quad (1.37)$$

Le traitement de données de diffusion des rayons X

Les mesures de diffraction des rayons X sont réalisées à l'aide d'un détecteur à deux dimensions (2D) placé de manière à ce que l'axe du faisceau de rayons X corresponde à un coin du détecteur. On obtient alors des anneaux de diffusion comme présenté sur la figure 1.9 (a).

Les courbes de diffusion $I(Q)$ à une dimension (1D) sont obtenues en intégrant ces images 2D à l'aide du programme FIT2D développé à ESRF. Un paramétrage préalable est nécessaire pour tenir compte des différentes données de calibrations et de corrections (position du détecteur, position de l'axe du faisceau, soustraction du background, distorsion spatiale...). De plus pour éviter tout bruit parasite, il est possible d'appliquer un 'masque de correction' sur la figure 2D. En effet, on peut noter sur la figure 1.9 (a) la présence de points parasites qui correspondent à la saturation de certains pixels sur le détecteur. (cf 1.9 (b))

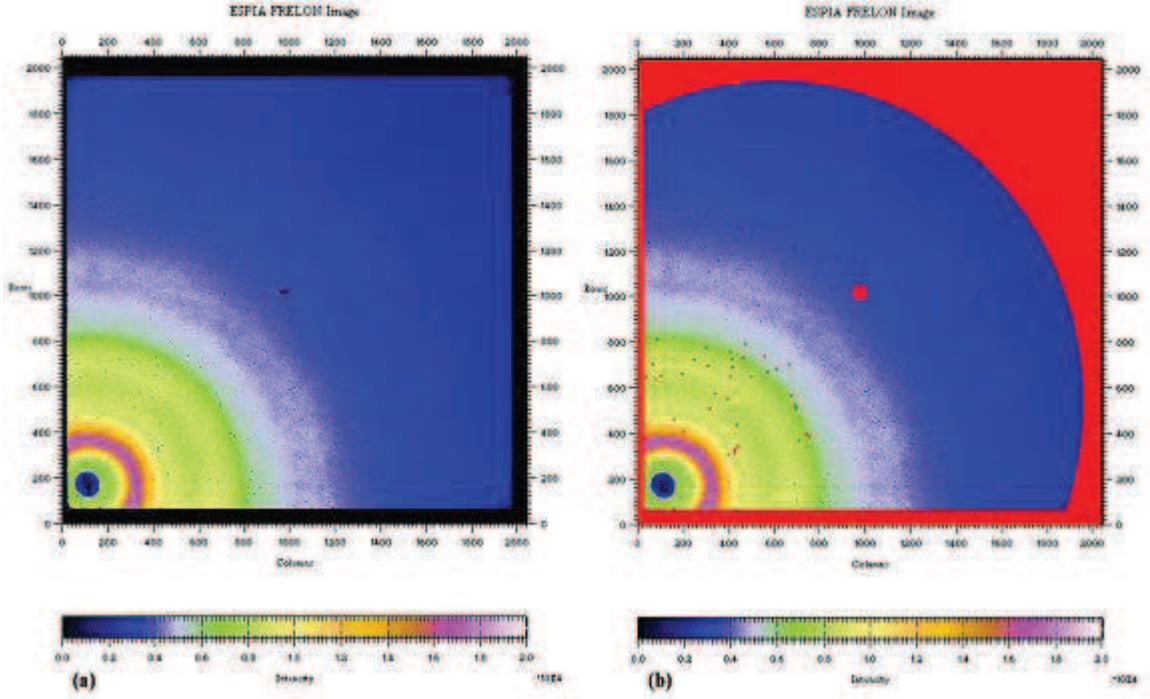


Figure 1.9 : Image 2D d'un spectre de Diffusion des rayons X sur un verre $LaAl_{11}Si_{19}O_{56}$; (a) : image 2D brute, (b) : image un masque de correction (b).

La courbe 1D obtenue est donc la représentation de l'intensité diffusée en fonction de Q . Afin de traiter les données 1D obtenues, le CEMHTI a développé un logiciel de calcul permettant d'extraire l'intensité cohérente à partir de la mesure et de calculer la fonction de distribution de paires. Ce programme est basé sur la procédure décrite par Wagner [97]. D'après cette méthode, l'intensité diffusée $I(Q)$ mesurée s'écrit sous la forme d'une somme de plusieurs contributions (cf 1.10) :

$$\frac{I(Q)}{I_0(Q)} = A(Q, E)[I_{coh}(Q) + I_{mult}(Q)] + A'(Q, E, E')I_{Compt}(Q) + I_{air}(Q) \quad (1.38)$$

- La diffusion de l'air $I_{air}(Q)$, est enregistrée au cours de l'expérience sans échantillon et soustraite à l'enregistrement total. Elle a une contribution importante, en réalité, qu'aux petits angles. A haute énergie, sa contribution est faible.
- la diffusion Compton a une énergie E' dépendante de l'angle de diffusion 2θ et de l'énergie E incidente, elle est décrite par la relation : $E' = E/(1 + 0.00392E \sin^2(\theta))$. Son intensité $I_{Compt}(Q)$ est calculée en utilisant les valeurs tabulées par Balyuzi [8].
- L'intensité $I_{mult}(Q)$ est due à la diffusion multiple. Elle est éliminée analytiquement en utilisant la procédure de Warren et Mozzi [98]

- Les coefficients $A(Q, E)$ et $A(Q, E, E')$ sont des termes d'atténuation qui dépendent de la géométrie de l'échantillon. Il sont calculés en intégrant le chemin optique du faisceau de rayons X sur le volume irradié de l'échantillon.

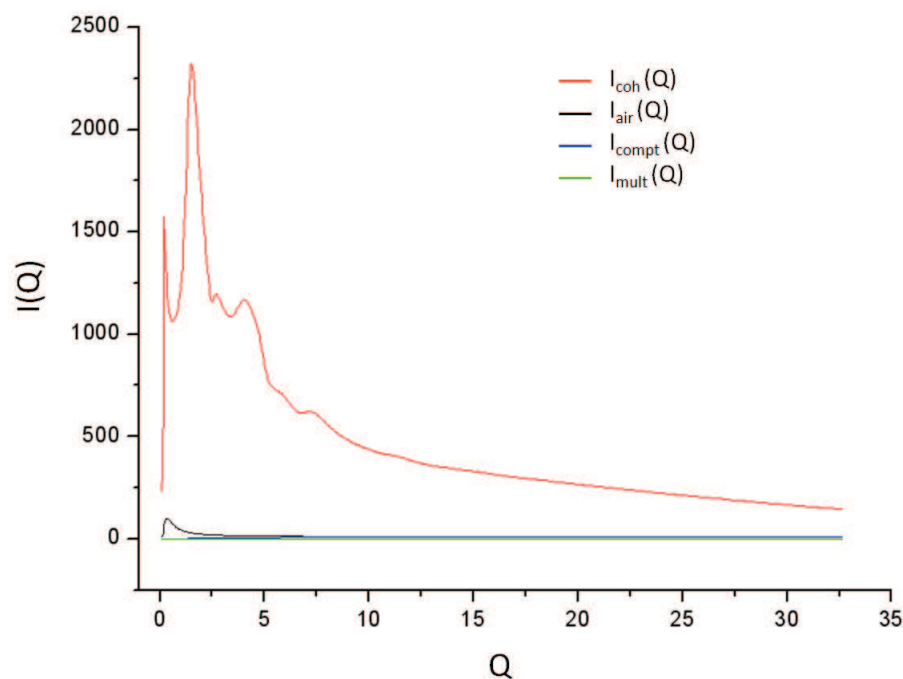


Figure 1.10 : Contribution des différentes intensités dans le cas des rayons X : $I_{coh}(Q)$, $I_{mult}(Q)$, $I_{Compt}(Q)$ et $I_{air}(Q)$

L'intensité cohérente $I_{coh}(Q)$ obtenue, est ensuite utilisée dans l'équation 1.35 pour calculer le facteur de structure. Comme avec les neutrons, le calcul de la fonction de distribution de paires correspondante donne des informations sur les distances interatomiques et les nombres de coordination.

1.2.3 Spectroscopie d'absorption des Rayons X

Un autre moyen d'accéder aux fonctions de distribution radiale de manière plus sélective est d'utiliser la spectroscopie d'absorption des rayons X. Le formalisme diffère de celui de la diffraction décrit précédemment. Dans cette partie nous allons donc présenter une description générale et simplifiée du phénomène d'absorption de rayons X, afin de mieux comprendre l'origine des différentes approximations qui conduisent à la formulation mathématique dans les systèmes ordonnés pour ensuite pouvoir se pencher sur le cas particulier des systèmes désordonnés comme les verres ou les liquides fondus.

Généralités

L'absorption des rayons X est une spectroscopie qui permet de sonder la structure à l'ordre local (distances interatomiques, nature et nombre de voisins) autour d'un atome absorbant donné, quel que soit l'état du matériau (solide, liquide, gaz) [1]. Il s'agit donc d'une sonde spécifique.

L'effet photoélectrique (ou ionisation) est le mécanisme prépondérant d'absorption des rayons X. Si on néglige la diffusion cohérente et la diffusion inélastique par effet Compton, l'absorption des rayons X suit la même loi que la lumière traversant un milieu imparfaitement transparent. La décroissance de l'intensité des rayons X durant la traversée d'un échantillon d'épaisseur x s'exprime par un coefficient d'absorption μ , fonction de l'énergie $E = h\nu$ des photons incidents.

L'échantillon étudié est irradié par un faisceau de rayons X, dont l'énergie E varie. Lorsque l'énergie incidente du photon E est supérieure à l'énergie de liaison E_0 d'un électron de cœur, ce dernier est excité vers un état vide du continuum. On peut alors visualiser un saut d'absorption correspondant à l'éjection de cet électron. A ce photoélectron peut être associée une onde électronique sphérique de vecteur d'onde k se propageant à partir de l'atome absorbant. En l'absence de voisins (atome isolé) le coefficient d'absorption décroît de façon monotone après seuil. Au contraire, dans le cas d'un solide, la courbe d'absorption présente, au dessus du seuil d'absorption, des oscillations autour de cette courbe monotone décroissante que donnerait des atomes isolés. Le principe ainsi que les zones EXAFS et XANES sont présentées sur la figure 1.11.

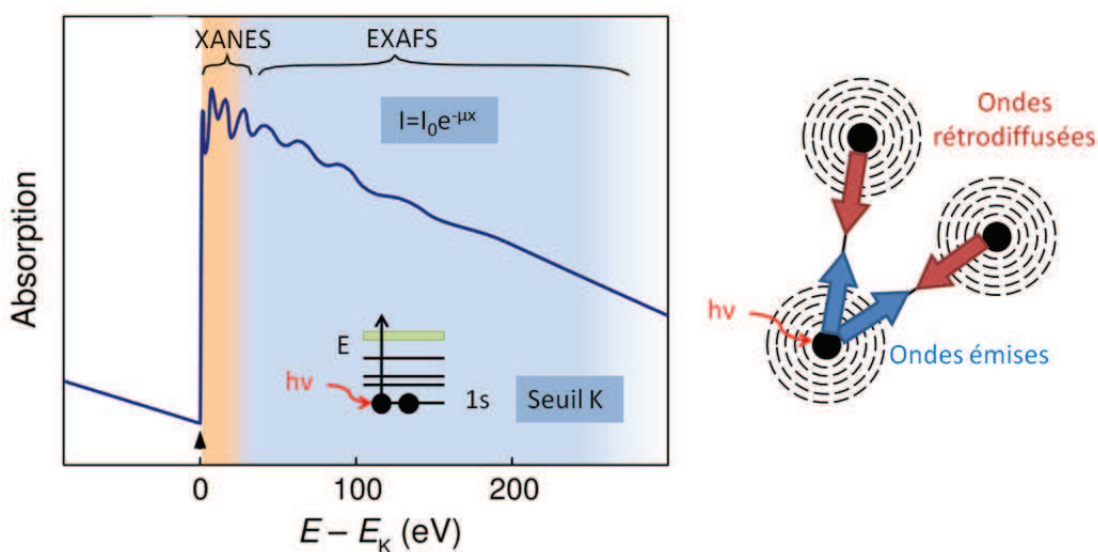


Figure 1.11 : Principe de la spectroscopie d'absorption des rayons X.

Ces oscillations dites EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure), situées entre 50 et 1000eV au dessus du seuil E_0 , résultent de l'interférence entre l'onde émise par l'atome absorbeur et les ondes rétrodiffusées par les atomes voisins. Entre 0 et 50eV (au voisinage immédiat du seuil), on observe une autre région dite XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) qui provient de transitions entre les orbitales au sein de l'atome absorbeur. Cette zone reflète la symétrie du site et l'état électronique de l'élément excité. L'interprétation de cette zone est toutefois assez complexe car elle nécessite des calculs de structure électronique faisant intervenir tous les atomes du solide.

Formulation mathématique pour la partie EXAFS

Pour un élément et un seuil d'absorption donnés, le signal expérimental EXAFS normalisé est calculé à partir des coefficients d'absorption après seuil par la relation :

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)} \quad (1.39)$$

Le terme $\mu(E)$ désigne le coefficient d'absorption et $\mu_0(E)$ le coefficient d'absorption atomique. La formulation du signal EXAFS suppose en premier lieu une approche semi-classique : le caractère quantique de la matière est pris en compte alors que le rayonnement électromagnétique est décrit par l'électromagnétisme classique. De plus, on suppose que seulement un électron intervient dans le processus (approximation monoélectronique) et que cet électron a une énergie cinétique suffisamment grande pour être considérée comme libre. Le coefficient d'absorption $\mu(E)$ est donné par la règle d'or de Fermi :

$$\chi\alpha \sum |\langle f|H|i\rangle|^2 \delta(E_i - E_f + h\nu) \quad (1.40)$$

où $|i\rangle$ et $|f\rangle$ sont les fonctions d'onde de l'atome dans l'état initial et final. H est l'hamiltonien d'interaction rayonnement - matière. La somme doit être faite sur tous les états finaux qui conservent l'énergie totale du système. Le calcul menant à l'expression théorique du signal EXAFS [90], obtenu au seuil K pour un cristal isotropique ou un polycristal, tient compte de plusieurs hypothèses :

- on suppose que seul le photoélectron participe au phénomène d'absorption (approximation à 1 électron).
- le potentiel de l'atome central possède une symétrie sphérique. Dans ces conditions, les fonctions d'onde solutions de l'équation de Shrödinger sont le produit d'une harmonique sphérique par une fonction de Hankel sphérique [62].
- on se place dans le cas d'une diffusion simple.
- on néglige la courbure de l'onde sphérique sortante au voisinage de l'atome absorbeur devant la faible dimension de celui-ci (approximation du petit atome).

- on néglige la variation spatiale du potentiel vecteur sur l’extension de la fonction d’onde.
- l’hamiltonien d’interaction entre le photon et l’atome est donc de la forme $\vec{\epsilon} \cdot \vec{r}$, produit scalaire de la direction de polarisation du champ électrique et du rayon vecteur (approximation dipolaire électrique).
- la distance entre premiers voisins autour de la valeur moyenne R_i est approximée à une gaussienne.

En définissant une couche atomique comme l’ensemble des atomes N_i qui sont de nature chimique identique i et à la même distance de l’atome central R_i , alors le signal EXAFS total s’écrit comme la somme sur toutes les couches i de signaux EXAFS partiels. En tenant compte de toutes les approximations mentionnées ci-dessus, on obtient la formule classique du signal EXAFS en diffusion simple au seuil K en fonction du vecteur d’onde k :

$$k\chi(k) = -S_0^2 \sum_i \frac{N_i A_i(k)}{R_i^2} \exp(-2\sigma_i^2 k^2) \exp\left(-\frac{2R_i}{\lambda(k)}\right) \sin(2kR_i + \phi_i(k)) \quad (1.41)$$

On peut classer les termes qui interviennent dans cette équation en deux catégories :

- les termes structuraux : N_i , R_i et σ_i^2 .
- les termes électroniques : $A_i(k)$, $\phi_i(k)$ et $\lambda(k)$.

S_0^2 est un facteur de réduction d’amplitude qui permet de tenir compte des processus multiélectroniques de type ‘shake-up’ et ‘shake-off’ [90]. Ils contribuent au saut d’absorption sans contribuer au signal EXAFS, diminuant ainsi l’amplitude des oscillations du fait de la normalisation de χ par le saut de μ_0 . $A_i(k)$ est l’amplitude de rétrodiffusion de chacun des atomes composant la couche de coordination i et $\phi_i(k)$ est le déphasage total produit par la rétrodiffusion du photoélectron par un atome dans la couche de coordination i . Le terme $\exp\left(-\frac{2R_i}{\lambda(k)}\right)$ décrit l’amortissement de l’onde dû au libre parcours moyen λ du photoélectron dans la matière. Il correspond aux pertes extrinsèques subies par le photoélectron lors de sa propagation dans le solide. Il joue un rôle prépondérant dans le signal EXAFS pour les faibles valeurs de k . Le terme de Debye-Waller σ_i représente l’écart type de la distribution des distances $g(r)$ de la paire (atome central + atome rétro diffuseur) engendrée par le désordre d’origine thermique et structural. La formulation EXAFS classique suppose que cette distribution des distances est une gaussienne de largeur σ (cas des systèmes peu désordonnés). Le désordre intervient alors dans le signal EXAFS comme un terme en $\exp(-2\sigma_i^2 k^2)$. En généralisant la formule EXAFS avec une fonction de distribution radiale $g(r)$ quelconque, l’expression du signal EXAFS s’écrit :

$$\chi(k) = \frac{NS_0^2 A(k)}{k} \int_0^\infty \frac{g(r)}{r^2} e^{\frac{-2r}{\lambda(k)}} \sin(2kr + \phi(k)) dr \quad (1.42)$$

Dans le cas des systèmes fortement désordonnés où cette distribution devient très asymétrique, il n'est pas simple de connaître la forme de cette distribution. En l'absence de formule analytique, il est donc très difficile de calculer l'expression exacte du signal EXAFS. Pour contourner cette difficulté, plusieurs méthodes ont été proposées [18, 22, 101].

Approche expérimentale

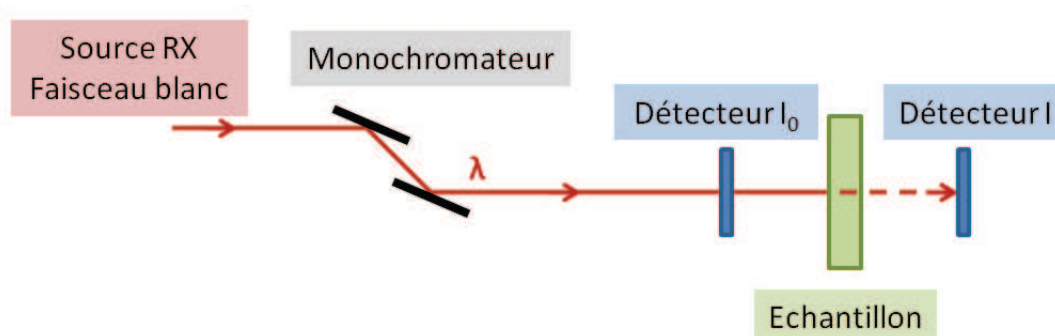


Figure 1.12 : Schéma explicatif du montage expérimental d'absorption de rayons X en transmission sur les lignes de lumière.

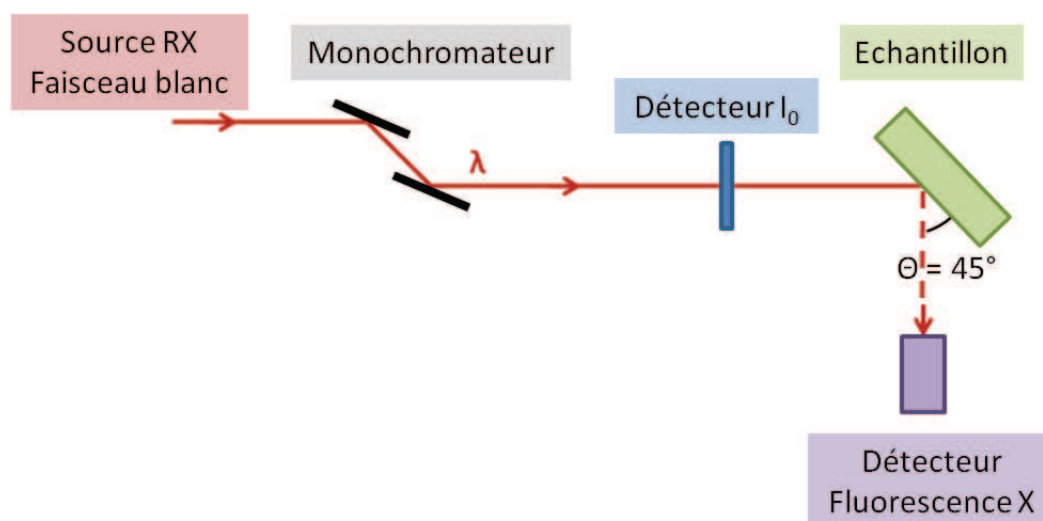


Figure 1.13 : Schéma explicatif du montage expérimental d'absorption de rayons X en fluorescence X sur les lignes de lumière.

De façon générale, le coefficient d'absorption se mesure en enregistrant l'intensité du faisceau avant et après l'échantillon. Ce type d'expériences demande un assez important flux de photon, donc elles sont principalement réalisées avec le rayonnement

synchrotron. Un montage expérimental en transmission est toujours constitué de la même façon quelque soit l'anneau sur lequel on travaille (cf figure 1.12). Pour le montage en fluorescence X la configuration utilisée est la suivante (cf figure 1.13).

Toutes nos mesures ont été réalisées sur les lignes lumière DIFFABS, SAMBA et LUCIA (Synchrotron SOLEIL, Gif sur Yvette, FRANCE). Dans ce travail, nous avons étudié des échantillons contenant de l'yttrium, du scandium et du lanthane. Nous avons travaillé en transmission au seuil K de l'Yttrium (17038 eV), et en fluorescence X au seuil K du Scandium (4492 eV) et au seuil L₃ du Lanthane (5483 eV). La zone de balayage utilisée pour les 3 systèmes est référencée dans le tableau 1.2.

Sc seuil K : 4492eV			
Domaine	4440eV → 4480eV	4480.2eV → 4535eV	4536eV → 5500eV
Pas	1eV/s	0.2eV/s	1eV/s
Temps d'acquisition	≈ 22 minutes		

Y seuil K : 17038eV			
Domaine	16900eV → 17020eV	17020.2eV → 17080eV	17082eV → 18000eV
Pas	1eV/s	0.2eV/s	1eV/s
Temps d'acquisition	≈ 22 minutes		

La seuil L₃ : 5483eV			
Domaine	5383eV → 5458eV	5458.2eV → 5573eV	5574eV → 5942eV
Pas	1eV/s	0.2eV/s	1eV/s
Temps d'acquisition	≈ 17 minutes		

Table 1.2 : Paramètres des scans utilisés pour les différents systèmes.

Pour les 3 systèmes, le temps d'acquisition moyen est d'environ 20 minutes. Pour obtenir un bon rapport signal / bruit, on a réalisé 3 acquisitions pour chaque échantillon en transmission et environ 8 acquisitions pour les échantillons en fluorescence.

1.3 Etude de la Dynamique

Dans les liquides fondus, la dynamique des atomes est collective du fait des symétries structurales et l'on distingue des modes de vibration acoustiques (ondes en phase) et optiques (déplacements en opposition de phase). Les modes acoustiques sont observables en particulier par diffusion inélastique des rayons X ou des neutrons ainsi que par la spectroscopie Brillouin. Certains modes optiques sont observables par diffusion Raman. Néanmoins, à l'état liquide, quand la vitesse du son dans le matériau est trop importante, il n'est pas possible d'observer les modes acoustiques par diffusion de neutrons, ceux-ci ne sont pas assez rapides (cf figure 1.14).

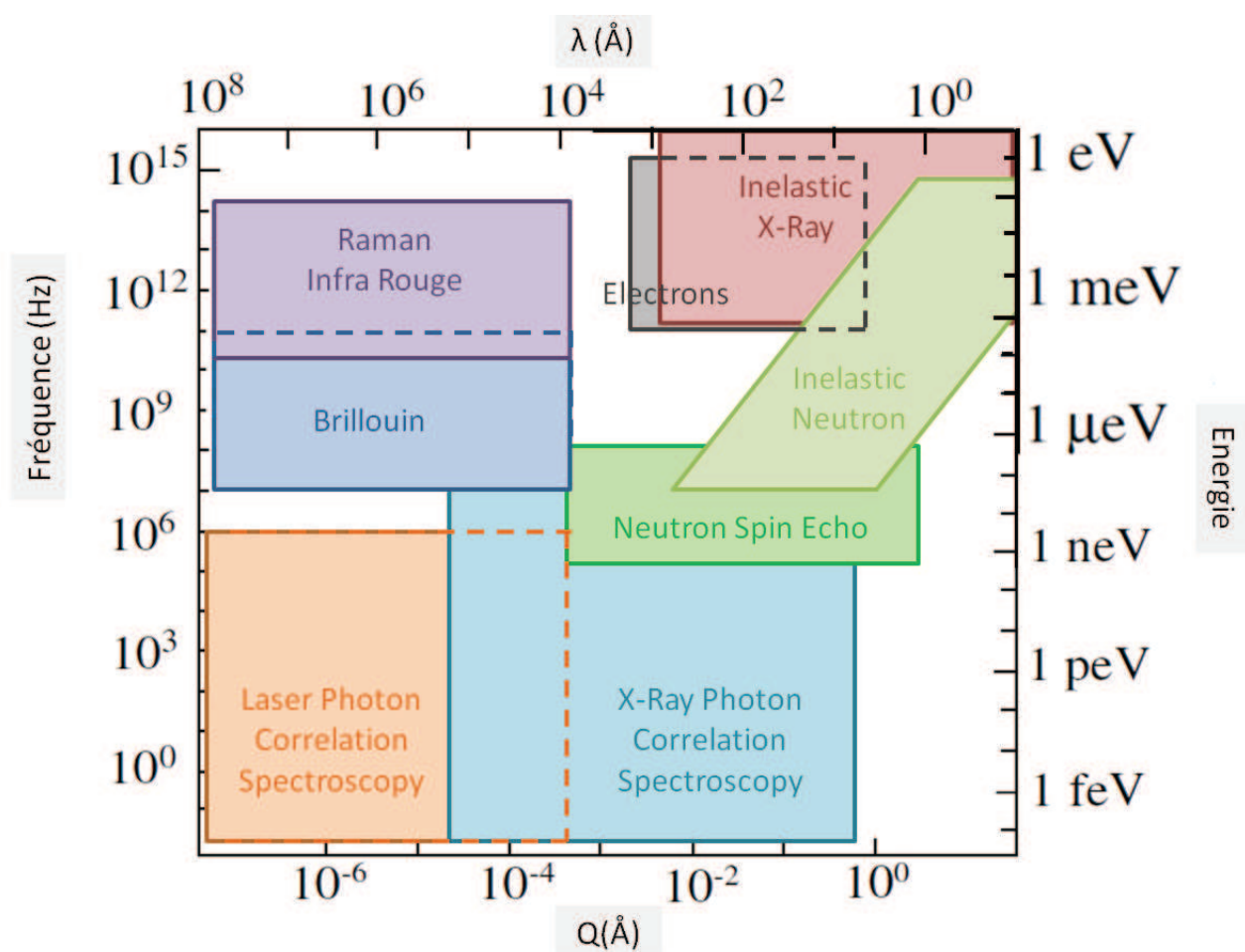


Figure 1.14 : Données collectées par A. Filhol. Ref. : Raman/Brillouin : C. Ecolivet, Univ. Rennes. X-Ray PCS : G. Grübel, ESRF, Grenoble. Neutrons : R. Currat, ILL, Grenoble.

1.3.1 Principe

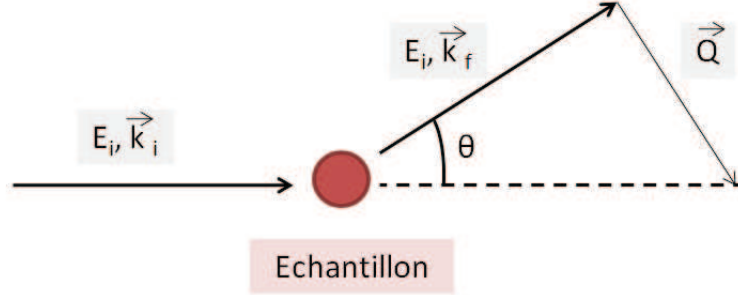


Figure 1.15 : Représentation schématique d'un processus de diffusion inélastique.

La figure 1.15 est une représentation schématique d'un processus de diffusion inélastique. Un faisceau monochromatique incident (de rayons X ou de neutrons), avec une certaine énergie E_i et un vecteur d'onde k_i , interagit avec l'échantillon. Il en résulte, entre autre, des interactions avec les phonons qui se traduisent par un processus inélastique possédant une énergie $E = \hbar\omega$ et un moment de transfert $\hbar Q$. Le faisceau de rayons X / neutrons est alors diffusé avec une énergie E_f différente et un vecteur d'onde k_f qui fait un angle θ par rapport au faisceau incident. En appliquant les lois de conservation de l'énergie, on a :

$$E = \hbar\omega = E_i - E_f \text{ et } \vec{Q} = \vec{k}_i - \vec{k}_f \quad (1.43)$$

Ce transfert d'énergie E peut-être positif ou négatif suivant que les photons ou neutrons cèdent ou prennent de l'énergie aux phonons. Il est aussi très faible comparé à l'énergie incidente et k_i est donc peu différent de k_f . On a alors :

$$Q = 2k_i \sin \frac{\theta}{2} \quad (1.44)$$

Si l'on étudie le transfert d'énergie E ou ω (généralement, on oublie \hbar) pour un angle de diffusion θ , on peut alors déterminer les énergies d'excitation correspondant à une certaine échelle de longueur. L'expérience consiste donc à mesurer l'intensité diffusée en fonction de ω pour différentes valeurs du vecteur de diffusion Q . On obtient ainsi des spectres $I(Q, \omega)$ qui dépendent du facteur de structure dynamique $S(Q, \omega)$:

$$I(Q, \omega) = A(Q)S(Q, \omega) \otimes R(Q, \omega) \quad (1.45)$$

où $R(Q, \omega)$ est la fonction de résolution et $A(Q)$ un terme de normalisation qui dépend de l'angle. Suivant la technique utilisée, le formalisme pour le traitement des données est différent et nous détaillons dans la suite, le cas de la diffusion inélastique des rayons X et des neutrons.

1.3.2 Diffusion Inélastique des Rayons X

La diffusion inélastique des rayons X (IXS) est un outil idéal pour étudier la dynamique dans les matériaux désordonnés (liquides, amorphes). Cette technique permet de mesurer les courbes de dispersion de phonons acoustiques dans une gamme de moment de transfert Q de l'ordre du nm^{-1} , relative à l'échelle mésoscopique.

Les premières expériences de diffusion inélastique des rayons X combinées à la lévitation aérodynamique ont été réalisées sur de l'alumine fondue par Sinn et al [88] à l'APS dans le cadre d'une collaboration avec le CRMD et le CEMHTI à Orléans. Par la suite la technique a été aussi utilisée pour étudier les métaux [80] et semi-conducteurs [2].

A la suite de ce travail, la méthode a été introduite au CEMHTI par I. Pozdnyakova qui a développé un dispositif de lévitation sur la ligne de lumière ID16 à l'ESRF et qui mis en place les moyens de calculs pour la modélisation des données. Les premières expériences ont été réalisées sur des aluminates de magnésium [74].

L'expérience est décrite dans le chapitre 3 et dans la suite, nous détaillons seulement le formalisme utilisé pour le traitement des données.

Traitement des données

La figure 1.16 montre les intensités $I(Q, \omega)$ mesurées lors d'une expérience IXS sur l'aluminate de magnésium MgAl_2O_4 liquide à 2250°C pour différentes valeurs du moment de transfert Q . Ces courbes présentent un triplet bien défini composé d'un pic Rayleigh central et de pics Brillouin latéraux symétriques. Les pics présents dans la partie positive des spectres, aussi appelés raies Stokes, correspondent à une perte en énergie des photons X. Les pics de la partie négative (raies Anti-Stokes) correspondent à un gain en énergie.

La dynamique des liquides n'est vraiment bien comprise que pour 2 échelles de distances L . Quand L est bien plus grande que les distances interatomiques, on est ici à des valeurs de Q proches de zéro. Dans ce cas, on peut appliquer la théorie hydrodynamique. L'autre cas est quand L est du même ordre de grandeur que les distances interatomiques. Ceci correspond à des valeurs de Q supérieures à la position du premier pic du facteur de structure. Dans ce cas, c'est la théorie cinématique qui est utilisée. Dans notre cas, les valeurs de Q varient entre 0.1 et 1 \AA^{-1} et on se trouve dans un domaine situé entre ces deux théories.

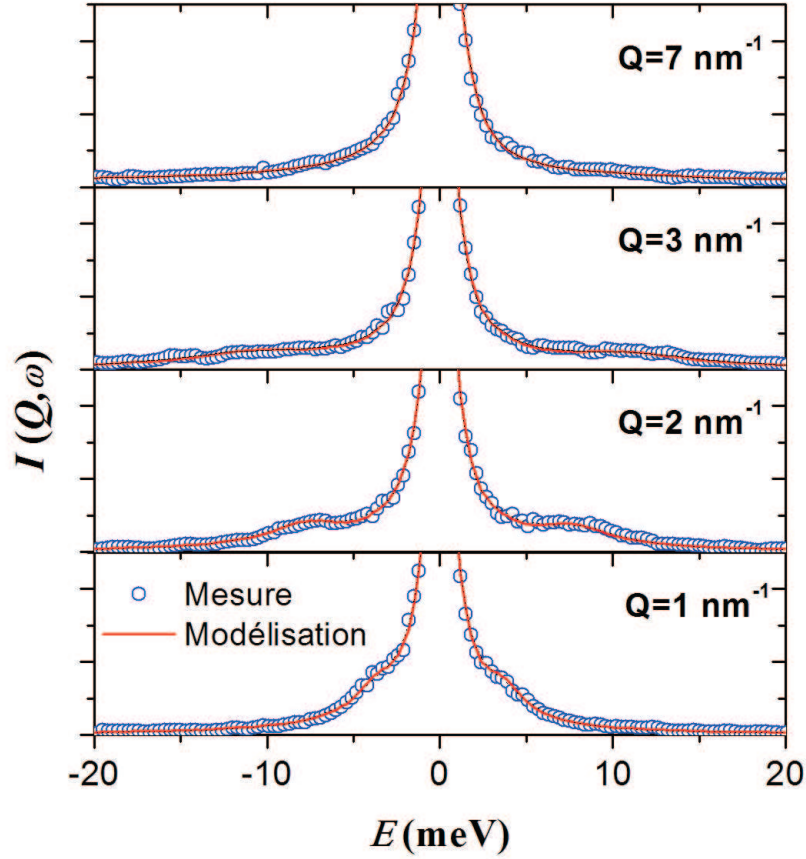


Figure 1.16 : Mesure IXS réalisée sur $MgAl_2O_4$ liquide à $2250^\circ C$ et modélisation des données [74].

Sinn et al [88] ont montré que pour l'alumine, l'utilisation de la théorie hydrodynamique pour interpréter les résultats donnait des valeurs de viscosité longitudinale très en deçà des valeurs de viscosité de cisaillement déterminée par Urbain [88]. Pour rendre compte des données expérimentales, ils ont utilisé la dépendance en fréquence des coefficients de transport décrite dans la théorie de l'hydrodynamique généralisée [7, 30].

Pour interpréter les données sur $MgAl_2O_4$ Pozdnyakova et coll. [74] ont utilisé cette extension de l'hydrodynamique classique associée au formalisme des fonctions mémoires qui décrivent les interactions du système et contiennent les informations sur les propriétés de transport. Ce formalisme est décrit en détail par Scopigno et coll. [82]. A partir de l'équation de Langevin généralisée, on peut définir le facteur de structure dynamique $S(Q, \omega)$ en fonction de la partie réelle (M') et imaginaire (M'') de la transformation de Fourier-Laplace de la fonction mémoire complexe $M(Q, t)$:

$$S(Q, \omega) = \frac{S(Q)\pi^{-1}\omega_0^2(Q)\tilde{M}'(Q, \omega)}{\left[\omega^2 - \omega_0^2(Q) + \omega\tilde{M}''(Q, \omega)\right]^2 + \left[\omega\tilde{M}'(Q, \omega)\right]^2} \quad (1.46)$$

où $\omega_0^2 = k_B T Q^2 / m S(Q)$ est le second moment de $S(Q, \omega)$ avec m la masse atomique. ω_0^2 relié à la vitesse du son isotherme par la relation : $c_t(Q) = \omega_0^2(Q)/Q$.

De façon générale, $M(Q, t)$ s'écrit comme la somme d'un terme d'un terme $M_L(Q, t)$ qui décrit les fluctuations de densité et d'un terme $M_{th}(Q, t)$ qui décrit les fluctuations thermiques et qui s'écrit de la forme :

$$M_{th} \approx (\gamma - 1)\omega_0^2 \exp[-\gamma D_T Q^2 t] \quad (1.47)$$

où D_T est la diffusivité thermique et $\gamma = c_p/c_v$ est le rapport des chaleurs spécifiques à pression et volume constant. Comme il a été observé avec Al_2O_3 [88] et MgAl_2O_4 [74], γ est proche de 1 et dans une première approximation les fluctuations thermiques sont négligées. La fonction mémoire utilisée se réduit donc aux fluctuations de densité et s'exprime dans notre modèle sous la forme de deux contributions :

$$M(Q, t) \approx M_L(Q, \omega) = 2\Gamma_S(Q)\delta(t) + \Delta_\alpha^2 e^{-t/\tau_\alpha(Q)} \quad (1.48)$$

Le premier terme est un processus instantané lié aux pics Brillouin de largeur Γ_S et décrit par une fonction delta. Il correspond à des interactions entre un atome et ses plus proches voisins. Le second terme correspond à un processus lent décrit par une loi de Debye où $\tau_\alpha(Q)$ est le temps de relaxation et $\Delta_\alpha(Q)$ un terme décrivant les forces de relaxation. Cette contribution liée au pic central correspond à la relaxation du système. L'utilisation de cette fonction permet de modéliser parfaitement les données expérimentales (figure 1.16).

Dans ce formalisme, la vitesse du son apparente $c_l(Q) = \omega_l(Q)/Q$ où $\omega_l(Q)$ est la position des maxima du spectre correspondant au courant longitudinal :

$$J_l(Q, \omega) = \omega^2 S(Q, \omega)/Q^2 \quad (1.49)$$

La viscosité longitudinale est calculée en utilisant l'équation :

$$\eta_l(Q) = \frac{\rho(\Delta_\alpha^2 \tau_\alpha + \Gamma_S)}{Q^2} \quad (1.50)$$

où ρ est la densité massique.

1.3.3 La diffusion quasi-élastique des neutrons (QENS)

La diffusion quasi-élastique des neutrons est une des meilleures techniques pour étudier la dynamique atomique dans la matière. Les premières mesures sur les liquides en lévitation, en utilisant cette méthode, ont été effectuées par Meyer et al [64]. En particulier, ils ont pu déterminer l'évolution du paramètre de diffusion D dans du Nickel fondu en fonction de la température. Avec les techniques neutroniques, la taille de l'échantillon est cruciale car les faisceaux sont très larges et la statistique de comptage est proportionnelle au volume de l'échantillon. La lévitation électromagnétique est donc idéale car elle permet de faire léviter des échantillons pouvant atteindre le centimètre de diamètre.

Comme pour la diffusion inélastique des rayons X, ce que l'on détermine est le facteur de structure dynamique $S(Q, \omega)$. L'expérience est décrite dans le chapitre 3 et dans la suite, nous détaillons seulement le formalisme utilisé pour le traitement des données.

Traitement des données

Le facteur de structure dynamique $S(Q, \omega)$ obtenu par QENS peut se décomposer en une composante translationnelle (déplacement des molécules sous l'effet des vibrations du réseau) et une composante rotationnelle (réorientation des molécules). Une approximation raisonnable est le découplage de ces deux composantes [26, 95]. On peut alors écrire $S(Q, \omega)$ sous la forme :

$$S(Q, \omega) \approx (S^{trans}(Q, \omega) \otimes S^{rot}(Q, \omega)) \exp(-Q^2 \langle u^2 \rangle) \quad (1.51)$$

avec

$$S^{trans}(Q, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{D_t Q^2}{(D_t Q^2)^2 + \omega^2} \quad (1.52)$$

il s'agit en fait de l'équation d'une Lorentzienne où $D_t Q^2 = \Gamma_t$ (D_t : facteur de diffusion translationnel)

$$S^{rot}(Q, \omega) = j_0^2(Q\rho)\delta(\omega) + \frac{1}{\pi} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) j_l^2(Q\rho) \frac{D_r l(l+1)}{(D_r l(l+1))^2 + \omega^2} \quad (1.53)$$

en réalité, il s'agit pour $S^{rot}(Q, \omega)$ d'une contribution translationnelle avec une contribution rotationnelle. Comme pour $S^{trans}(Q, \omega)$, il s'agit d'une équation d'une Lorentzienne où D_r est le facteur de diffusion rotationnel.

$\exp(-Q^2 \langle u^2 \rangle)$ est le facteur de *Debye-Waller* ou u représente le déplacement moyen de l'atome diffuseur.

Nous avons modélisé les spectres pour toutes les valeurs de Q en utilisant le formalisme décrit par Magazù et coll. [58] dans lequel le facteur de structure dynamique s'écrit de la forme :

$$S(Q, \omega) = A(Q) \left[F(Q) \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_{trans}(Q)}{\Gamma_{trans}^2(Q) + \omega^2} + (1 - F(Q)) \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_{rot}(Q)}{\Gamma_{rot}^2(Q) + \omega^2} \right] \otimes R(Q, \omega) \quad (1.54)$$

où les deux termes correspondent aux contributions translationnelle et rotationnelle. $R(Q, \omega)$ est la fonction de résolution mesurée avec un échantillon de vanadium. $A(Q)$ est un terme de normalisation et $F(Q)$ la fonction de diffusion.

La fonction de diffusion intermédiaire $S(Q, t)$ est calculée par une transformée de Fourier de $S(Q, \omega)$:

$$S(Q, t) = \hbar \int S(Q, \omega) e^{i\omega t} d\omega \quad (1.55)$$

En général, les liquides formateurs de verres présentent une relaxation non-exponentielle [63], et $S(Q, \omega)$ peut être modélisée raisonnablement par une fonction de type Kohlraush-Williams-Watts (KWW) :

$$S(Q, t) = A \exp \left[-(t/\tau)^\beta \right] \quad (1.56)$$

On peut alors déterminer le temps de relaxation du système.

CHAPITRE

2

ETUDE STRUCTURALE DE VERRES

$\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Sommaire

2.1	Contexte de l'Etude	40
2.1.1	Fabrication des Echantillons	40
2.1.2	Etat de l'art	41
2.2	Résultats Expérimentaux	46
2.2.1	Diffusion des Neutrons et des Rayons X	46
2.2.2	Spectroscopie d'absorption des Rayons X	62
2.3	Conclusion sur l'étude des systèmes vitreux $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	78

Dans cette partie, nous présentons un travail sur des verres réalisé dans le cadre d'une collaboration avec une équipe du laboratoire PROMES¹ à Perpignan.

Cette étude se place dans un cadre beaucoup plus général lié à la filière nucléaire et au devenir des déchets comme les produits de fission (I, Cs) et les actinides mineurs (Np, Am, Cm).

De nombreux travaux montrent que les verres aluminosilicatés présentent des propriétés intéressantes qui en font de bons candidats pour le stockage en grande quantité de ces actinides mineurs.

L'équipe du PROMES s'est donc intéressée à étudier les propriétés de plusieurs compositions de verres de type $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ contenant différents types d'oxydes supplémentaires comme Sc_2O_3 , Y_2O_3 et La_2O_3 .

Cette partie de la thèse s'est donc focalisée sur l'étude structurale de ces verres en utilisant des techniques complémentaires comme la diffraction des rayons X et des neutrons ainsi que l'absorption des rayons X.

Ces familles de verres contiennent 4 types d'atomes donnant 10 combinaisons de paires atomiques. L'étude structurale de ces composés n'est donc pas simple et au cours de ce chapitre, nous décrivons en détail la détermination de l'ensemble des paramètres structuraux accessibles.

1. PROcédés Matériaux et Energie Solaire - CNRS - Perpignan

2.1 Contexte de l'Etude

Les verres aluminosilicatés contenant des éléments cationiques comme Y^{3+} , La^{3+} et Sc^{3+} sont intéressants pour de nombreuses applications technologiques (comme par exemple les fibres optiques), ainsi que pour déterminer le principe général de formation de ces verres et leur structure. Ces verres possèdent des propriétés chimiques et physiques très attrayantes telles que :

- **Propriétés mécaniques** : module de Young $E \approx 100\text{GPa}$, dureté $H \approx 8\text{GPa}$ [45, 48, 59, 84]
- **Températures de transition vitreuse** élevée $T_g \approx 900^\circ\text{C}$ [5] [47, 49, 86]
- Une très bonne **durabilité chimique** : $S/V \text{ ratio}^2 \approx 10^{-5}$ à $10^{-7} \text{ g/m}^2\cdot\text{j}$ [14, 15, 54].

Ces propriétés physiques font de ces verres de bons candidats pour le stockage à long terme des actinides mineurs. Les rayons ioniques des actinides sont très proches de ceux des ions Sc^{3+} , La^{3+} et Y^{3+} et les verres $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ($\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}$) sont donc utilisés comme systèmes modèles afin d'étudier l'incorporation d'actinides mineurs (par exemple : Np , Am , Cm) sans avoir à travailler avec des échantillons radioactifs. Les premiers travaux ont été effectués à partir de lanthanides comme (La en particulier), ce qui explique la dénomination Ln . Bien que Y et Sc n'en soient pas, nous avons gardé la même dénomination Ln afin de rester en cohérence avec les études existantes sur ces systèmes [36].

Les propriétés physiques d'un verre sont étroitement liées à sa structure atomique. Malgré leur importance industrielle, quelques questions de base de la structure de verres aluminosilicates ne sont toujours pas résolues. Cette étude permet d'apporter quelques informations structurales.

2.1.1 Fabrication des Echantillons

Tous les échantillons ont été préparés par une équipe du Laboratoire PROMES à partir d'oxydes (La_2O_3 99.9%, Y_2O_3 99.9%, Sc_2O_3 99.9%, Al_2O_3 99.9% et SiO_2 99.9% - Aldrich). Après pesée, toutes ces poudres ont été broyées, mélangées puis fondues, sous air, durant 2 minutes sur une plaque réfrigérée associée à un four solaire à axe vertical de puissance 2kW avec un flux solaire moyen de 900 - 1000 W/m^2 . L'oxyde La_2O_3 a été d'abord 'pré-recuit' dans un creuset en alumine durant 2 heures à 1100°C afin d'éliminer les impuretés anioniques (CO_3^{2-} , HO^-) et H_2O . Après fusion, on obtient des billes vitreuses transparentes quasi-sphériques de masses comprises entre 50 et 200mg et de diamètres allant de 2 à 6 mm.

2. S/V : rapport surface échantillon / volume de solution

La formule générale de ces verres est $(\text{Ln}_2\text{O}_3)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{24-x}(\text{SiO}_2)_{76}$ où Ln représente donc Sc, Y et La. Ils sont nommés Ln x dans la suite. Dans cette étude, nous avons utilisé un lot de 9 échantillons dont les compositions sont reportées dans le tableau 2.1. Les caractéristiques principales des verres étudiés (densité, masse, diamètre) sont détaillées dans le tableau 2.2.

Echantillon	Composition nominale (% molaire)			Formule
	$\text{Ln}_2\text{O}_3(x)$	$\text{Al}_2\text{O}_3(24-x)$	SiO_2	
Ln2	2	22	76	$\text{LnAl}_{11}\text{Si}_{19}\text{O}_{56}$
Ln6	6	18	76	$\text{Ln}_3\text{Al}_9\text{Si}_{19}\text{O}_{56}$
Ln8	8	16	76	$\text{Ln}_4\text{Al}_8\text{Si}_{19}\text{O}_{56}$

Où Ln est : **La, Y et Sc**

Table 2.1 : *Echantillons étudiés de la forme $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.*

Echantillon	Densité	Masse	Diamètre
		mg	mm
Sc2	2.88	150.9	4.6
Sc6	2.88	62.4	3.4
Sc8	2.87	129.8	4.4
Y2	2.91	180.3	4.9
Y6	2.95	238.2	5.3
Y8	2.97	236.4	5.3
La2	2.94	120.0	4.2
La6	3.04	128.2	4.3
La8	3.09	161.9	4.6

Table 2.2 : *Densité, masse et diamètre des différents systèmes $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ étudiés.*

Pour vérifier l'exactitude de la composition, les échantillons ont été analysés au PROMES par MEB-EDX (Hitachi S 4500, EDS : Kevex) et par microsonde (CAMECA SX 100) après métallisation à l'or ou au carbone.

Les densités ont été déterminées par double pesée dans CCl_4 .

2.1.2 Etat de l'art

Toutes les compositions étudiées (2.1) montrent que pour les trois ternaires $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, (**Ln = La, Y et Sc**) les domaines de vitrification observés sont plus importants sur les échantillons élaborés avec l'utilisation du four solaire qu'avec d'autres techniques d'élaboration [78]. Ceci traduit l'intérêt de l'élaboration par fu-

sion solaire comparée aux méthodes en creuset. En particulier, la nucléation hétérogène est minimisée car la vitesse de refroidissement est beaucoup plus importante (≈ 100 à $150 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$). La figure (2.1), montre 3 thermogrammes (ATD) correspondant aux compositions (La2, Y2 et Sc2).

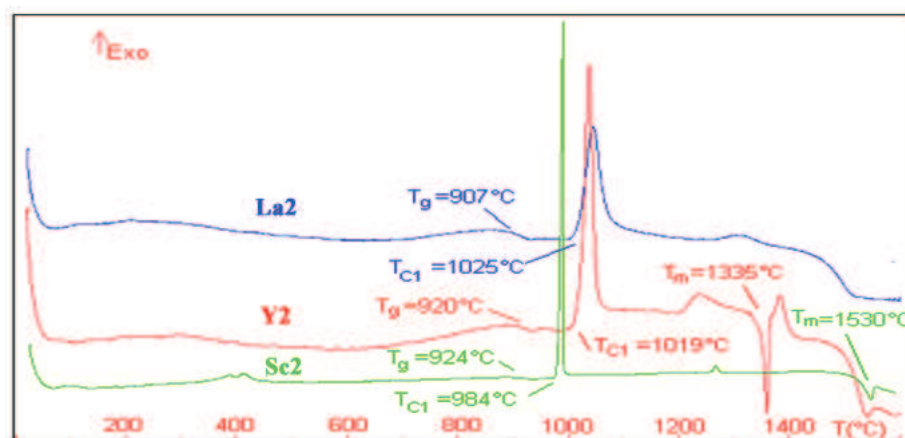


Figure 2.1 : Exemple de courbes ATD observées sur les verres Ln_2 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Y}$ et Sc) (vitesse de chauffe : $10^\circ/\text{min}$) [78]

Tous les thermogrammes montrent un point d'inflexion attribué à la température de transition vitreuse T_g correspondant à un effet endothermique. Les résultats obtenus sur les verres à base de lanthane et d'yttrium montrent que les températures de transition vitreuse T_g varient entre 860 et 925°C . Les pics de cristallisation observés sur certains verres sont plus ou moins larges selon leur composition. Plus le rayon ionique du cation Ln^{3+} augmente, plus la largeur du pic de cristallisation est importante, indiquant ainsi un lent processus de cristallisation. Cette largeur de pic augmente aussi avec la concentration en terre rare.

Les propriétés thermiques et mécaniques montrent une dépendance liée à la composition qui doit être rapprochée de la structure. Des récentes études en RMN de ^{27}Al sur le verre aluminosilicaté avec La_2O_3 ont montré une part significative d' Al^{V} [36], comme le montrent les figures suivantes.

Les spectres RMN MAS 1D et MQMAS 2D de ^{27}Al à $17,6\text{T}$ (750 MHz^{-1}) sont représentés sur la figure 2.2 pour le verre La2 : $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. La RMN permet de sonder l'environnement de l'aluminium, dont le signal s'étend ici d'environ -100 à 100 ppm .

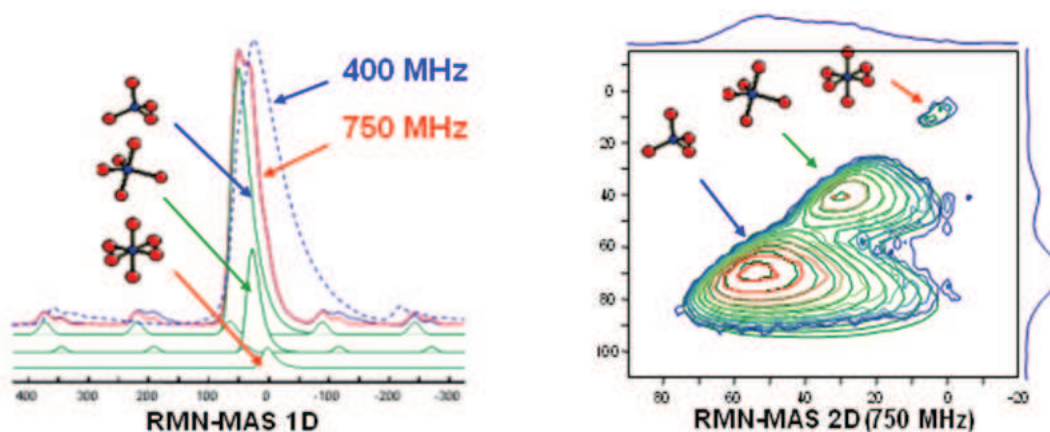


Figure 2.2 : Courbes de RMN MAS 1D et MQMAS 2D de ^{27}Al sur le verre La2 [36].

En plus des sites Al-O en coordination 4 et 6 (Al^{IV} et Al^{VI}), Les spectres précédents montrent clairement la présence d'ion Al^{3+} en coordination 5 (Al^{V}). Le tableau 2.3 est un récapitulatif des proportions des différents sites Al et de la coordination Al-O moyenne trouvées par RMN sur l'ensemble des verres étudiés.

Echantillon	% des différents sites Al			Coordinance moyenne
	% Al^{IV}	% Al^{V}	% Al^{VI}	
Sc2	62.6	32.5	4.9	4.42
Sc6	72.6	25.2	2.2	4.29
Sc8	72.4	23.7	3.9	4.32
Sc12	79.1	19.2	1.7	4.23
Y2	71.4	26.4	2.3	4.31
Y6	84.4	14.9	0.7	4.16
Y12	84.5	14.9	0.6	4.16
La2	76.5	21.8	1.7	4.25
La6	91.5	8.3	0.3	4.09
La12	94.8	4.4	0.7	4.06

Table 2.3 : % des différents sites Al et coordiance Al-O pour les différents systèmes de la forme : $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (Résultats internes obtenus par Pierre Florian).

Ces résultats sont représentés graphiquement sur les figures 2.3 et 2.4. La figure 2.3 montre en particulier que la concentration en espèces Al^{V} diminue lorsque le rayon ionique du cation Ln augmente. Les rayons ioniques sont listés dans le tableau 2.8. La figure 2.4 montre que la proportion des sites Al^{V} et Al^{VI} diminue quand on augmente la concentration du verre en Ln. A l'opposé, le nombre de sites Al^{IV} augmente entraînant une baisse de la coordiance Al-O moyenne. Les données RMN pour Y8 et La8 n'ont pas été déterminées pour le moment, mais des résultats obtenus avec la composition $x=12$, non étudié dans la thèse, sont aussi présentés sur les graphes.

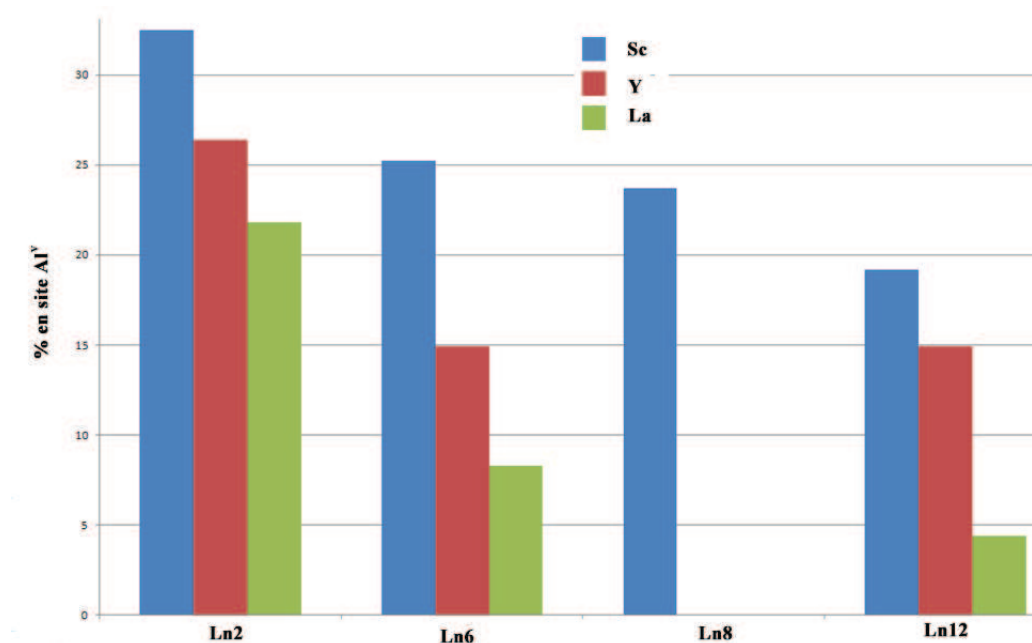


Figure 2.3 : Histogramme représentant le % en site Al^{V} en fonction de la concentration en Ln ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Y}$ et Sc).

Des auteurs [3] [37] ont indiqué que la constante de couplage quadripolaire de l'aluminium dépendrait principalement de l'angle O-Al-O et de la distance Al-O et serait donc liée à la distorsion du tétraèdre AlO_4 .

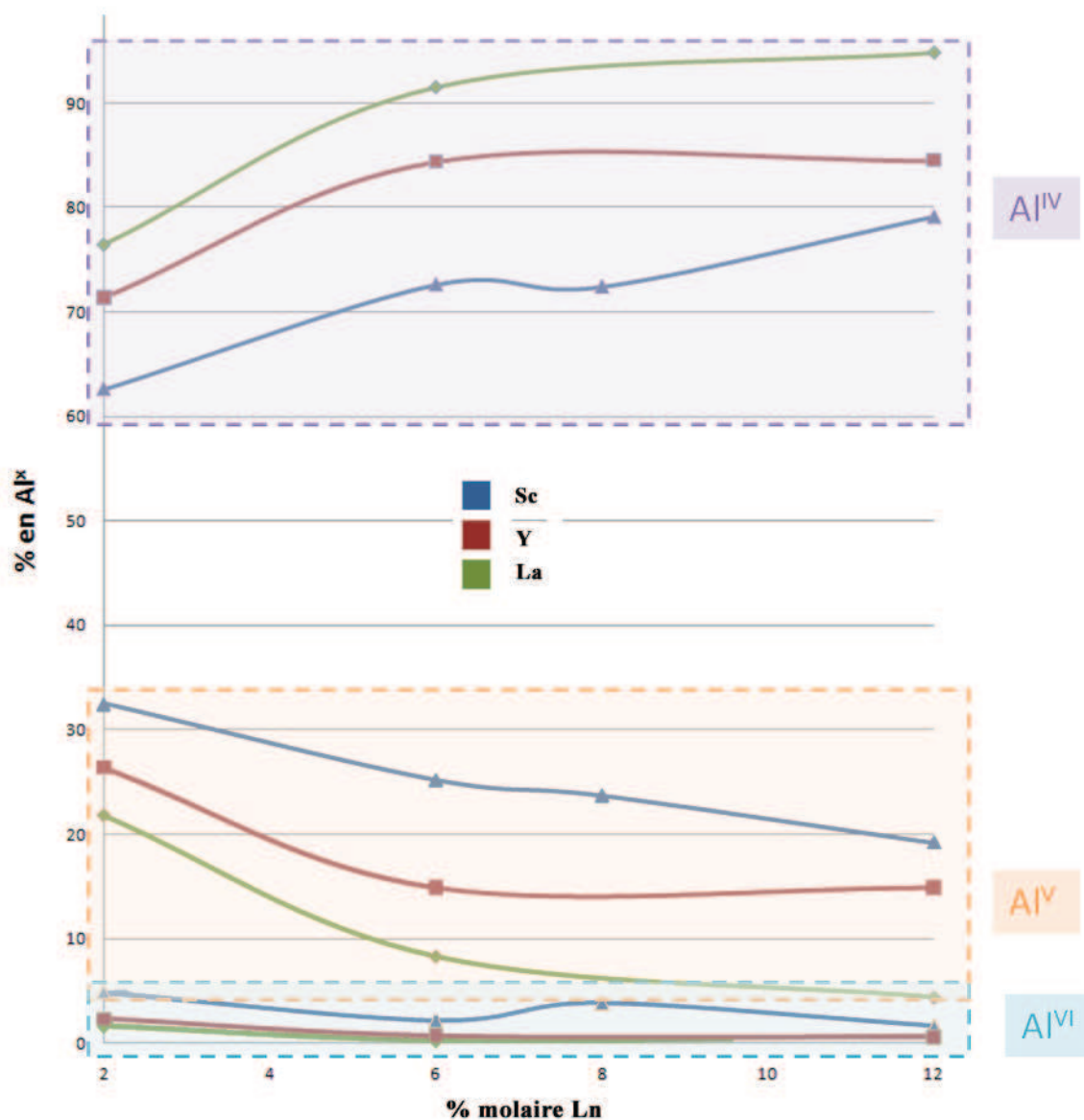


Figure 2.4 : Courbe représentant le pourcentage en Al^V en fonction du pourcentage molaire en Ln.

Comme le montre les études précédentes, les propriétés de ces verres sont liés à leur structure à l'échelle atomique. Afin de compléter ces travaux, nous avons donc étudié ces verres en utilisant la diffraction des rayons X et des neutrons ainsi que l'absorption des rayons X. Les résultats obtenus sont présentés dans la suite de ce chapitre.

2.2 Résultats Expérimentaux

Le tableau 2.5 récapitule l'ensemble des techniques qui ont été utilisées pour analyser ces verres et les informations auxquelles nous avons eu accès. Ce tableau montre que pour cette étude, les techniques disponibles sur les synchrotrons (DRX et EXAF) et sur les sources de neutrons (Diffraction) peuvent compléter efficacement les résultats obtenus par RMN [36].

Environnement	Diffusion RX		Diffusion Neutrons		EXAFS		RMN	
	D	CN	D	CN	D	CN	D	CN
Al	X	X	X	X				X
Si	X	X	X	X				
Ln	X	X	X	X	X	X		

Figure 2.5 : Présentation des informations auxquelles nous avons eu accès. (*D* : Distance inter-atomique, *C* : Coordinence)

2.2.1 Diffusion des Neutrons et des Rayons X

Les expériences de diffusion des neutrons ont été effectuées en utilisant le diffractomètre D4c de l'ILL (décrit en Annexe A). Nous avons utilisé une longueur d'onde de 0.5 \AA et l'intensité diffusée a été mesurée dans une gamme de vecteur de diffusion Q de $0.3\text{-}23 \text{ \AA}^{-1}$. Les mesures par diffusion des rayons X ont été réalisées sur la ligne ID11 de l'ESRF (décrite en Annexe B), à une longueur d'onde de 0.202 \AA (103.7594 keV) et en utilisant le détecteur Frelon a permis d'obtenir une valeur maximale en Q utilisable de 16 \AA^{-1} .

Les facteurs de structure $S^N(Q)$ et $S^X(Q)$ obtenus expérimentalement pour les 3 systèmes $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ et les différentes compositions sont représentés sur la figure 2.6.

La première information structurale qui se dégage de ces courbes est que l'on peut visualiser une évolution notable du facteur de structure $S^X(Q)$ en fonction de l'augmentation de la concentration du cation Ln^{3+} alors qu'il semble ne pas y avoir d'évolution (ou très peu) dans le cas des neutrons.

Cette évolution est particulièrement visible sur les courbes $S^X(Q)$ dans la zone entre $Q = 2$ et $Q = 6 \text{ \AA}^{-1}$. Si on regarde les poids des différentes fonctions partielles (tableau E.1 en annexe E), ceci peut être expliqué par le fait que les poids neutro-

niques pour les paires atomiques Ln-X ($X = \text{Si}, \text{Al}, \text{Ln}, \text{O}$) sont plus faibles que pour les rayons X.

Pour les 3 systèmes, le premier pic de $S^{\text{N}}(Q)$, trouvé à environ 1.62 \AA^{-1} , a une position similaire à celui de la silice (SiO_2). Ce pic est donc dû essentiellement aux paires Si-O. Le peu d'évolution de ce pic avec l'augmentation de la concentration en Ln va dans ce sens. Le pic plus intense à environ 2.80 \AA^{-1} , qui est beaucoup plus faible avec les rayons X, est généralement dû en grande partie aux liaisons O-O dont le poids du facteur de structure partiel représente environ 50% du facteur de structure total $S^{\text{N}}(Q)$ contre environ 20% avec les rayons X (voir tableau E.1 en annexe E).

Le premier pic dans $S^{\text{X}}(Q)$ est décalé vers 1.80 \AA^{-1} . Il contient essentiellement les informations sur les liaisons cations-cations dont le poids est plus important avec les rayons X.

Dans le cas des rayons X, le second pic est relativement large pour la composition Ln2 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Y}$ et Sc). On peut noter à sa base gauche un léger épaulement qui a tendance à augmenter avec l'augmentation en terre rare. Dans le cas de La, on notera toutefois que ce qui n'est qu'un épaulement pour la composition La2 se transforme en pic à part entière pour la composition La8. La seconde partie du pic de $S^{\text{X}}(Q)$, représente un pic très large aux alentours de 4.82 \AA^{-1} , toutefois ce pic est inexistant sur la courbe du facteur de structure totale de $S^{\text{N}}(Q)$. Il est difficile de conclure car les fonctions $S(Q)$ contiennent toutes les fonctions dues à l'ensemble des paires atomiques et il n'est pas possible de définir la contribution exacte de chacune d'elle.

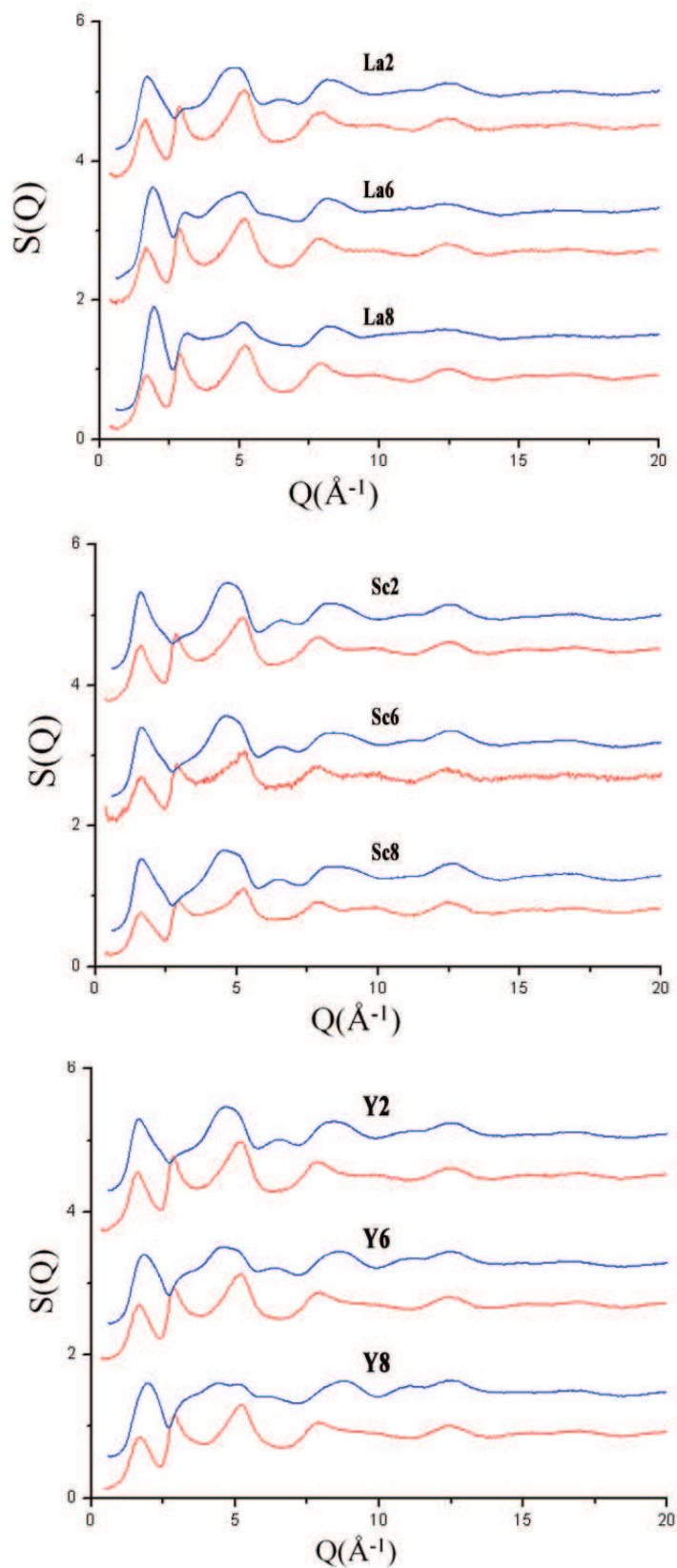


Figure 2.6 : Facteurs de structure totaux $S^N(Q)$ et $S^X(Q)$ obtenus avec les neutrons (en rouge) et les rayons X (en bleu) pour les 3 compositions étudiées : Ln2, Ln6, Ln8. Les courbes sont décalées pour une meilleure clarté.

Système : $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

La figure 2.7 représente les fonctions de distribution de paires obtenues par transformée de Fourier des facteurs de structure présentés précédemment dans le cas des échantillons Sc2, Sc6 et Sc8.

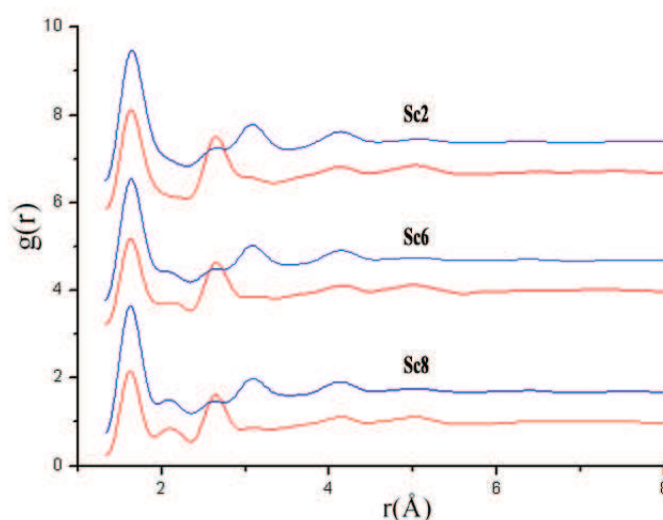


Figure 2.7 : Fonctions de distribution de paires $g^N(r)$ et $g^X(r)$ obtenues avec les neutrons (en rouge) et les rayons X (en bleu) pour les 3 compositions Sc étudiées : Sc2, Sc6, Sc8. Les courbes sont décalées pour une meilleure clarté.

On peut noter que plusieurs pics sont clairement visibles :

- le premier pic est trouvé à une position autour de 1.64 \AA avec les rayons X et les neutrons, quelle que soit la composition. Ce pic correspond à la superposition des corrélations dues aux paires Si-O et Al-O.
- le second pic est bien visible avec les rayons X et les neutrons pour la composition Sc8 mais il s'atténue avec la diminution en terre rare. On peut donc en déduire qu'il s'agit de la contribution des paires Sc-O qui se situe à environ 2.15 \AA .
- pour le pic suivant, on peut noter un pic très intense au niveau de $g^N(r)$. Il s'agit donc de la contribution de paires O-O dont la position est à 2.7 \AA .
- le dernier pic exploitable quant à lui n'apparaît clairement que sur la fonction de distribution de paire $g^X(r)$. Il est difficile de lui donner une attribution car toutes les corrélations sont présentes. Il y a en particulier la superposition des corrélations dues aux différentes liaisons cation-cation.

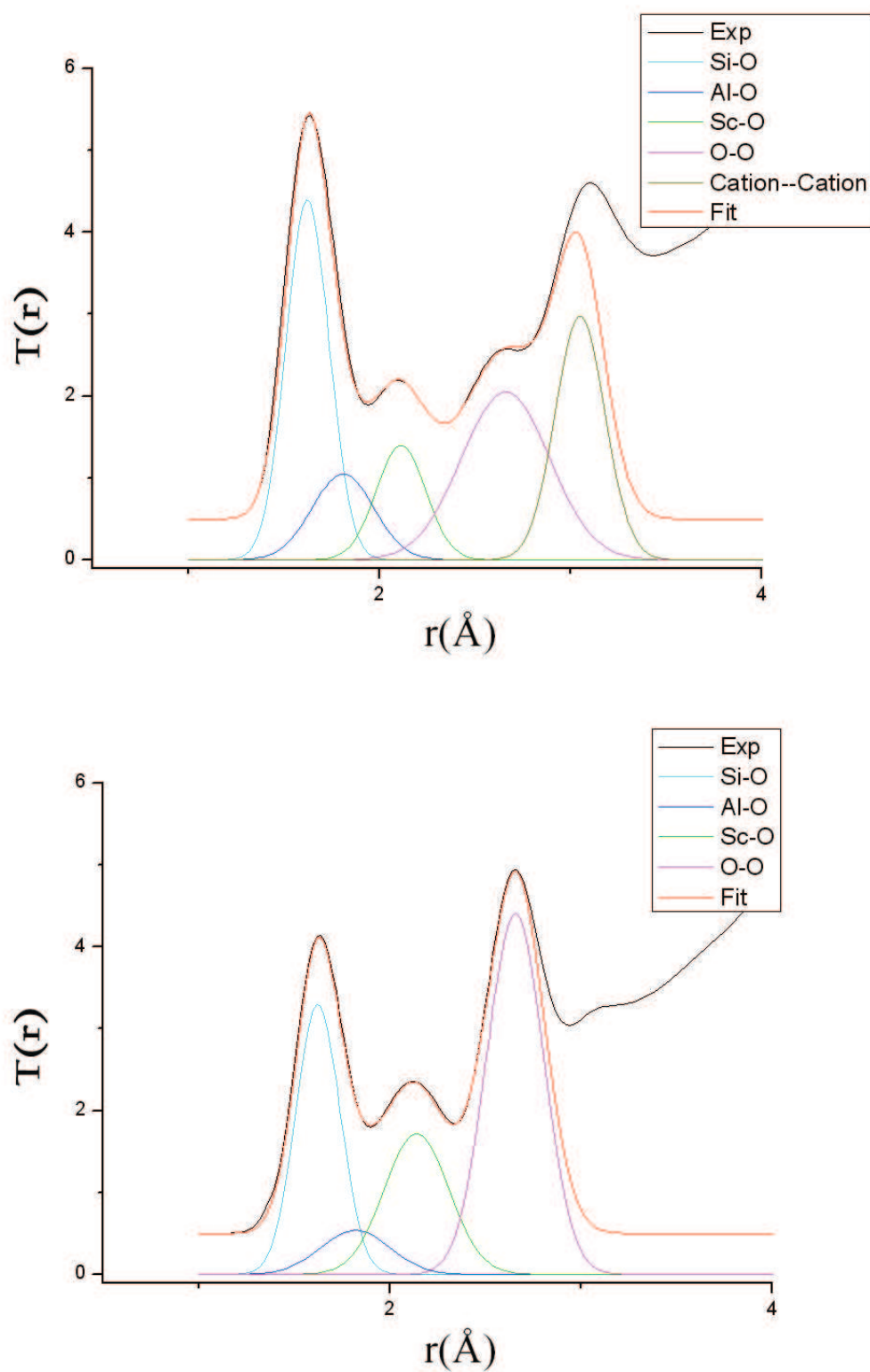


Figure 2.8 : Fonctions de corrélation totales $T^X(r)$ (en haut) et $T^N(r)$ (en bas) expérimentale et modélisée (décalée vers le haut de 0.5 pour une meilleure clarté), ainsi que les fonctions de distributions partielles modélisées par des gaussiennes pour le système : $\text{Sc}_4\text{Al}_8\text{Si}_{19}\text{O}_{56}$ (Sc8).

La figure 2.8 présente les fonctions $T(r)$ obtenues avec les rayons X et les neutrons. Pour déterminer les coordinences Si-O, Al-O et ScO, nous avons modélisé ces courbes par des gaussiennes. Comme nous l'avons vu, le premier pic est une superposition des corrélations Si-O et Al-O et nous l'avons donc modélisé par 2 gaussiennes. Les deux pics suivants correspondant aux liaisons Sc-O et O-O sont modélisés par une gaussienne unique. Dans le cas des rayons X, une 5^{eme} gaussienne est utilisé pour tenir compte du pic suivant correspondant aux corrélations cation-cation. Avec les neutrons, le rapport entre les intensités des pics O-O et cation-cation est inversé et, en première approximation, il n'était pas nécessaire d'utiliser la 5^{eme} gaussienne.

L'ensemble des résultats obtenus avec la diffusion des rayons X et des neutrons sur les verres au Scandium sont détaillés dans le tableau 2.4.

		r(Å)				CN		CN moyenne (RMN)
Erreurs		±0.03				±0.5		
		Si-O	Al-O	Sc-O	O-O	Si-O	Al-O	Al-O
Sc2	X	1.62	1.81	2.12	2.67	4.0	4.5	4.42
	N	1.61	1.82	2.10	2.68	4.0	4.4	
Sc6	X	1.62	1.82	2.11	2.69	3.9	4.2	4.29
	N	1.62	1.80	2.11	2.68	4.0	4.4	
Sc8	X	1.62	1.81	2.11	2.66	4.1	4.4	4.37
	N	1.62	1.82	2.13	2.66	4.0	4.5	

Table 2.4 : Sommaire des paramètres structuraux déterminés expérimentalement par diffusion des neutrons (indiqués par 'N') et des rayons X (indiqués par 'X') : distances interatomiques r et coordinences moyennes $CN_{\alpha\beta}$ pour les systèmes $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

On peut noter que pour les paramètres structuraux que l'on a réussi à extraire des mesures, il n'y a pas de réel changement au niveau de la structure quel que soit la composition du système.

Si l'on s'intéresse aux paires Si-O, les coordinences calculées avec les neutrons sont en bon accord avec celles obtenues avec les rayons X et une valeur de 4.0 a été trouvée. Il en va de même pour la distance interatomique qui a été estimée à environ 1.62 Å.

Pour les paires Al-O, tout comme Si-O, les résultats obtenus avec les neutrons et les rayons X sont concordants. La distance interatomique est autour de 1.82 Å alors que pour la coordinence, on peut noter une légère variation de 4.2 à 4.5. Toutefois cette variation n'est pas significative car elle entre dans la barre d'erreur sur la coordinence qui est de ±0.5. Il est intéressant ici de comparer les résultats que nous avons obtenus avec les résultats de RMN [36] qui montrent que toutes les

coordinences Al-O trouvées sont en bon accord.

Le calcul de la valeur de la coordinence pour les paires Sc-O n'est pas évidente car pour les faibles concentrations en Sc, le pic à modéliser n'apparaît pas clairement, ni avec les neutrons ni avec les rayons X.

Le seul cas où on trouve le plus d'informations sur ce pic est le cas de l'échantillon Sc8, car il y a plus de Sc_2O_3 et le pic est assez bien défini. En utilisant la position trouvée avec Sc8 pour toutes les compositions, on trouve des nombres de coordinence entre environ 6.7 et 7.2 à une position $r=2.13 \text{ \AA}$.

On a dans tous les cas, un bon accord entre les résultats obtenus avec les neutrons et les rayons X.

Système : $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

La figure 2.9 représente les fonctions de distribution de paires obtenues par transformée de Fourier des facteurs de structure présentés précédemment pour les échantillons Y2, Y6 et Y8.

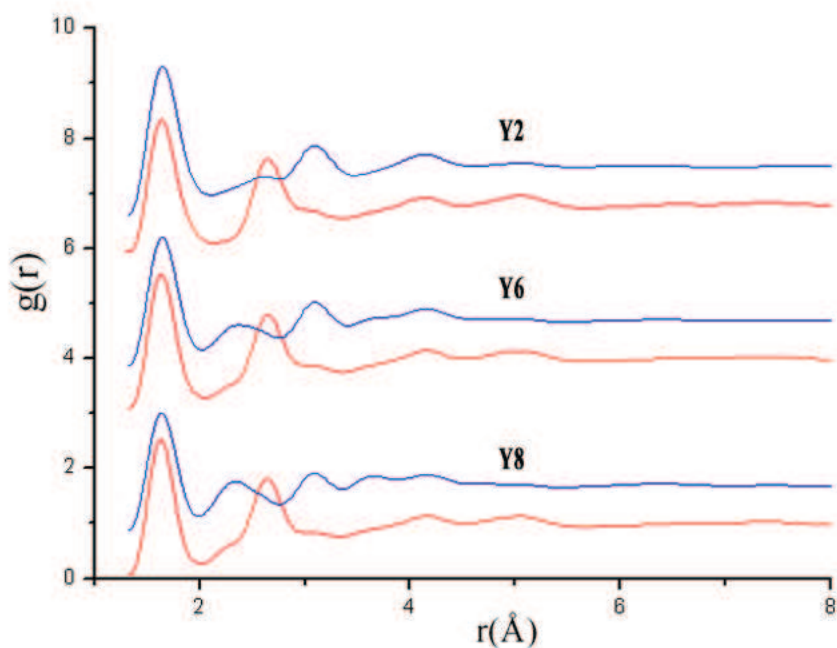


Figure 2.9 : Fonctions de distribution de paires $g^N(r)$ et $g^X(r)$ obtenues avec les neutrons (en rouge) et les rayons X (en bleu) pour les 3 compositions Y étudiées : Y2, Y6, Y8. Les courbes sont décalées pour une meilleure clarté.

On peut noter une certaine ressemblance avec les fonctions de distribution de paires $g^{\text{N}}(r)$ et $g^{\text{X}}(r)$ des systèmes Sc :

- le premier pic est trouvé à une position autour de 1.64 Å avec les rayons X et les neutrons, quelle que soit la composition. Comme précédemment, ce pic correspond à la superposition des corrélations dues aux paires Si-O et Al-O.
- dans $g^{\text{N}}(r)$, la position du pic le plus intense suivant se trouve à 2.7 Å. Il s'agit de la contribution des paires O-O. Dans le cas des rayons X, ce pic est beaucoup moins intense. Sur la courbe correspondant à Y2, on voit clairement qu'il est à la même position.
- contrairement aux verres au scandium, on ne visualise pas clairement un second pic correspondant aux paires Y-O. Sur la courbe $g^{\text{N}}(r)$ on peut juste noter un épaulement à gauche du pic correspondant aux liaisons O-O. Pour $g^{\text{X}}(r)$, on peut aussi voir un épaulement à gauche du pic O-O pour la composition Y2. Logiquement, cet épaulement augmente en intensité avec l'augmentation de la concentration en Y_2O_3 . Pour l'échantillon Y6, les intensités des pics Y-O et O-O sont similaires et on a un pic large incluant les 2 contributions. Pour Y8, c'est le pic O-O qui devient un épaulement à droite du pic Y-O. Il est difficile de déterminer sa position directement à partir de $g(r)$. Elle sera calculée par la suite avec le fit de $T(r)$.
- comme pour Sc le pic suivant n'est bien visible que sur la fonction de distribution de paires $g^{\text{X}}(r)$. Il est aussi difficile de lui donner une attribution car toutes les corrélations sont présentes. Il y a encore une fois la superposition des corrélations dues aux différentes liaisons cation-cation.

Pour déterminer les coordinences on suit le même protocole que pour Sc-O. Toutefois, pour la coordinence Y-O c'est un peu plus compliqué à modéliser car il y a recouvrement avec O-O pour le pic Y-O dont l'intensité est aussi plus faible qu'avec Sc-O.

La figure 2.10 montre la fonction de corrélation totale $T(r)$ obtenue expérimentalement pour la composition Y8, ainsi que la modélisation par les gaussiennes pour la détermination de la coordinence des différentes contributions.

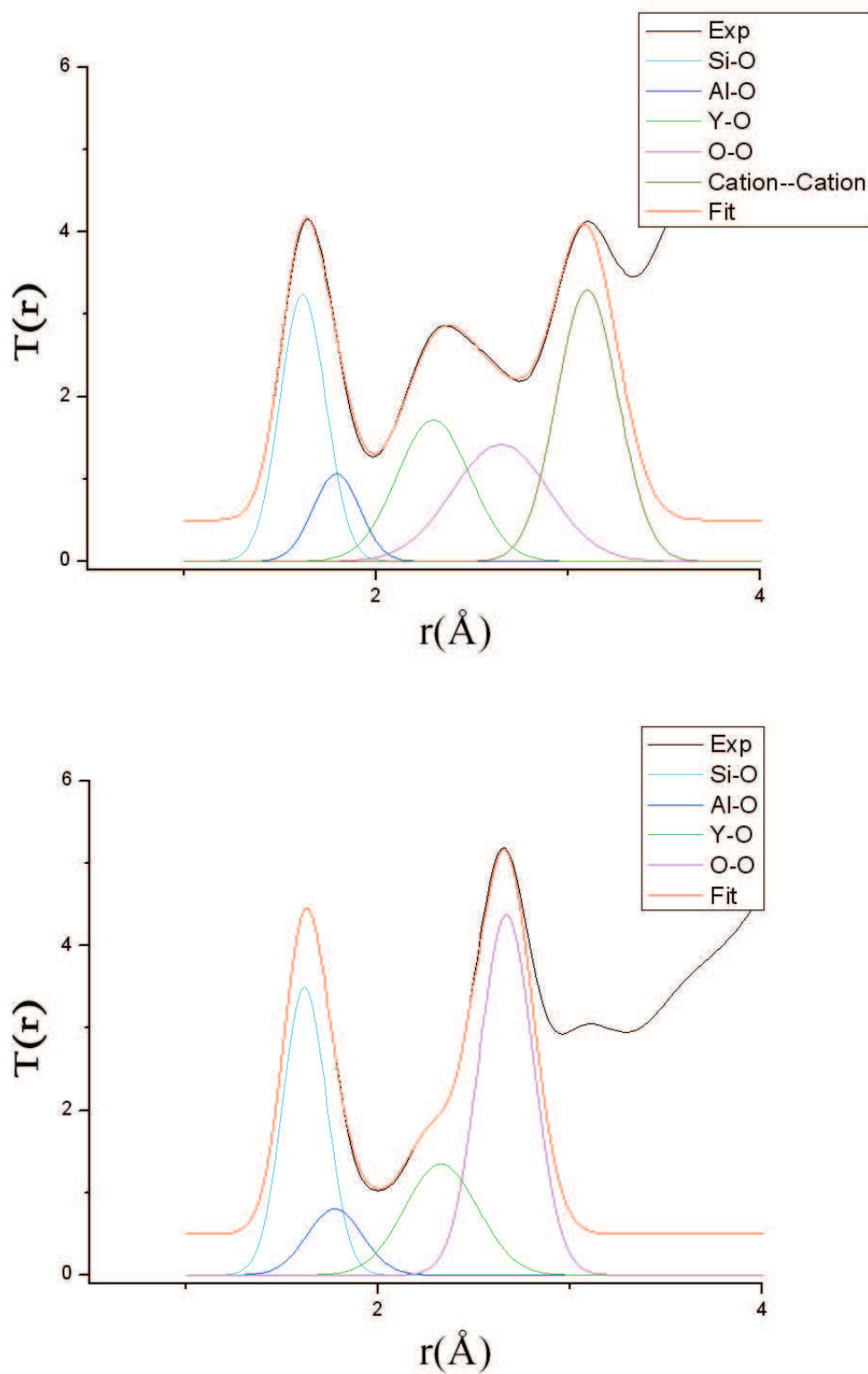


Figure 2.10 : Fonctions de corrélation totale $T^X(r)$ (en haut) et $T^N(r)$ (en bas) expérimentale et modélisée (décalée vers le haut de 0.5 pour une meilleure clarté), ainsi que les fonctions de distributions partielles modélisées par des gaussiennes pour le système : $\text{Y}_4\text{Al}_8\text{Si}_{19}\text{O}_{56}$ (Y8).

Les résultats obtenus avec les rayons X et les neutrons pour l'ensemble des échantillons à l'yttrium sont détaillés dans le tableau 2.5.

		r(Å)				CN		CN moyenne (RMN)
Erreurs		±0.03				±0.5		
		Si-O	Al-O	Y-O	O-O	Si-O	Al-O	Al-O
Y2	X	1.61	1.80	2.31	2.69	3.9	4.4	4.31
	N	1.62	1.81	2.30	2.68	4.0	4.3	
Y6	X	1.61	1.80	2.32	2.70	4.0	4.3	4.16
	N	1.61	1.82	2.31	2.68	4.0	4.2	
Y8	X	1.62	1.80	2.33	2.69	4.0	4.3	
	N	1.62	1.81	2.32	2.70	4.1	4.1	

Table 2.5 : Sommaire des paramètres structuraux déterminés expérimentalement par diffusion des neutrons (indiqués par 'N') et des rayons X (indiqués par 'X') : distances interatomiques r et coordinences moyennes $CN_{\alpha\beta}$ pour les systèmes $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

Tout comme pour les systèmes Sc, on peut noter que pour les paramètres structuraux que l'on a réussi à extraire, il n'y a pas non plus de grands changements au niveau de la structure quel que soit la composition du système.

Pour les paires Si-O, les coordinences calculées avec les neutrons sont en bon accord avec celles obtenues avec les rayons X et avec une valeur d'environ 4.0. Comme avec Sc-O, la distance interatomique est à environ 1.62 Å.

Pour les paires Al-O, tout comme Si-O, les résultats neutrons et rayons X obtenus sont concordants. Nous avons déterminé une distance interatomique autour de 1.81 Å et des coordinences variant entre 4.1 et 4.4. Il est à nouveau intéressant de comparer les résultats que nous avons obtenus avec les résultats obtenus par RMN [36]. La coordinence Al-O est toujours en bon accord avec les mesures effectuées par RMN.

Le calcul de la valeur de la coordinence pour les paires Y-O n'est pas facile. Dans certains cas, notamment pour les faibles concentrations, le pic à modéliser n'apparaît pas clairement, ni avec les neutrons ni avec les rayons X. Comme avec le scandium, le seul cas où on trouve le plus d'information sur ce pic est le cas de l'échantillon avec la plus forte concentration en Y à savoir Y8. En utilisant sa position pour toutes les compositions, on trouve des nombres de coordinence variant entre environ 6.1 et 6.6 à une position $r=2.3$ Å.

Même si le traitement des données n'est pas facile, on a néanmoins toujours un bon accord entre les résultats obtenus avec les neutrons et les rayons X.

Système : $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

La figure 2.11 représente les fonctions de distribution de paires obtenues par transformée de Fourier des facteurs de structure présentés précédemment pour les échantillons La2, La6 et La8.

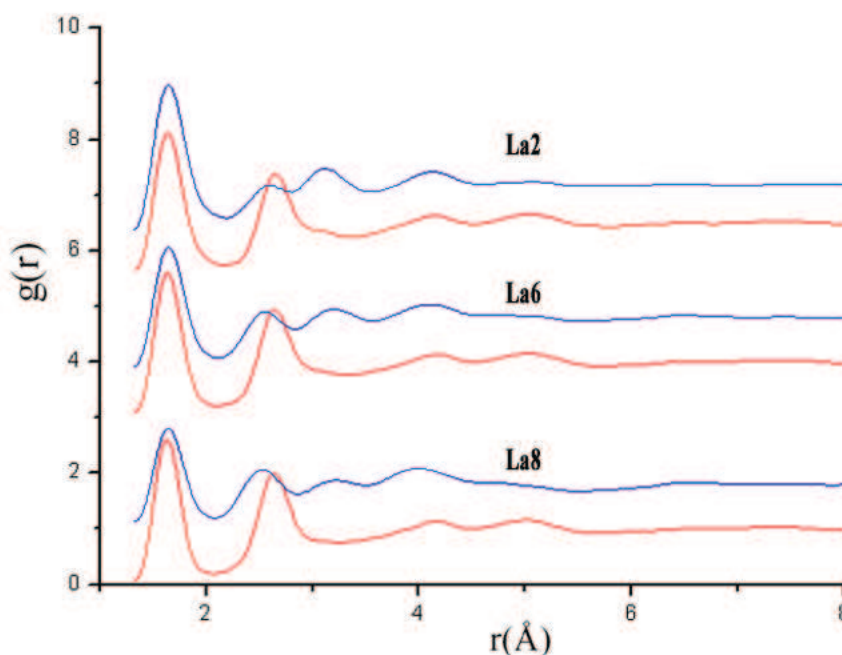


Figure 2.11 : Fonctions de distribution de paires $g^N(r)$ et $g^X(r)$ obtenues avec les neutrons (en rouge) et les rayons X (en bleu) pour les 3 compositions La étudiées : La2, La6, La8. Les courbes sont décalées pour une meilleure clarté.

On peut noter que plusieurs pics sont clairement visibles :

- encore une fois, le premier pic est trouvé à une position autour de 1.64 Å avec les rayons X et les neutrons, quelque soit la composition. Ce pic correspond toujours à la superposition des corrélations dues aux paires Si-O et Al-O.
- comme pour les deux systèmes précédents, le pic à 2.7 Å bien défini sur la courbe $g^N(r)$ correspond aux paires O-O. On peut supposer qu'il est à la même position sur la courbe $g^X(r)$.
- le pic qui doit correspondre aux corrélations La-O est plus difficilement exploitable que précédemment car il n'apparaît plus clairement sur la courbe. On ne distingue même pas un épaulement. En fait, le rayon ionique de La^{3+} étant supérieur à celui de Sc^{3+} et Y^{3+} , la distance La-O est plus grande que Sc-O et

Y-O et les corrélations La-O et O-O sont donc maintenant très proches. Avec les rayons X, on a donc un pic très large correspondant à la superposition des deux contributions. Avec les neutrons, les corrélations O-O sont plus intenses et constituent la majeure partie de ce pic. En tenant compte d'une distance O-O de 2.7 Å, on estime la position de la contribution des paires La-O autour de 2.5 Å.

- comme précédemment, le pic suivant qui apparaît plus clairement sur $g^X(r)$ est difficilement exploitable car il est dû à un grand nombre de contributions incluant toutes les corrélations cation-cation.

La figure 2.12 montre la fonction $T(r)$ obtenue expérimentalement pour la composition La8, ainsi que la modélisation par les gaussiennes pour la détermination de la coordinence des différentes contributions.

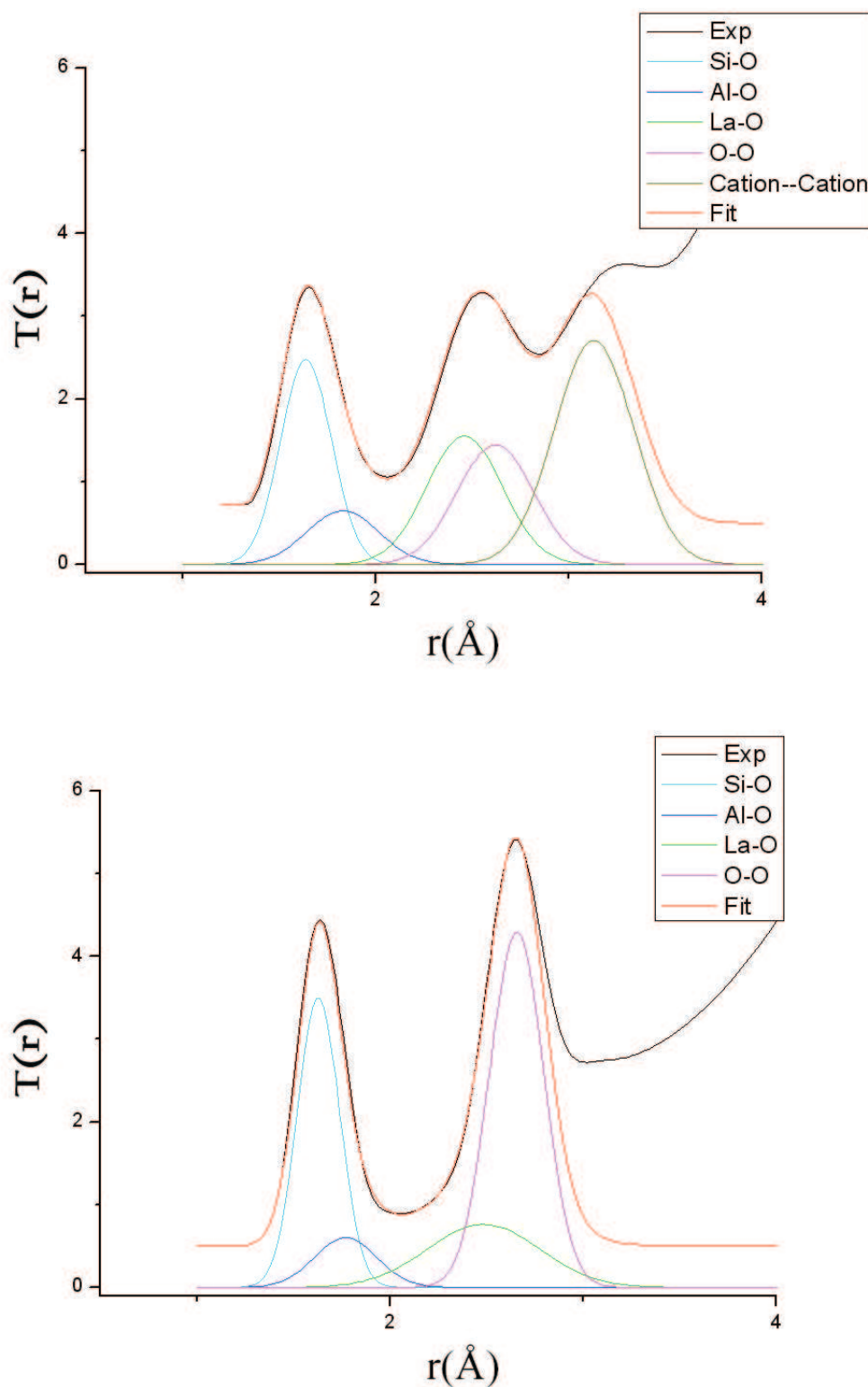


Figure 2.12 : Fonctions de corrélation totale $T^X(r)$ (en haut) et $T^N(r)$ (en bas) expérimentale et modélisée (décalée vers le haut de 0.5 pour une meilleure clarté), ainsi que les fonctions de distributions partielles modélisées par des gaussiennes pour le système : $\text{La}_4\text{Al}_8\text{Si}_{19}\text{O}_{56}$ (La8).

Les résultats obtenus avec les rayons X et les neutrons pour l'ensemble des verres

au lanthane sont détaillés dans le tableau 2.6.

		r(Å)				CN		CN moyenne (RMN)
Erreurs		±0.03				±0.5		
		Si-O	Al-O	La-O	O-O	Si-O	Al-O	Al-O
La2	X	1.61	1.80	2.49	2.69	4.0	4.4	4.25
	N	1.62	1.82	2.51	2.70	4.0	4.3	
La6	X	1.62	1.82	2.52	2.68	4.1	4.3	4.09
	N	1.62	1.81	2.51	2.69	4.0	4.2	
La8	X	1.61	1.81	2.50	2.67	4.0	4.2	
	N	1.62	1.82	2.51	2.69	4.2	4.1	

Table 2.6 : Sommaire des paramètres structuraux déterminés expérimentalement par diffusion des neutrons (indiqués par 'N') et des rayons X (indiqués par 'X') : distances interatomiques r et coordinences moyennes $CN_{\alpha\beta}$ pour les systèmes $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

Tout comme pour les systèmes Sc et Y, on n'observe pas de réels changements structuraux quel que soit la composition du système.

Pour les paires Si-O, les coordinences autour de 4 calculées avec les neutrons sont en bon accord avec celles obtenues avec les rayons X. La distance interatomique a été estimée à environ 1.62 Å pour tous les échantillons.

Pour les paires Al-O, les résultats neutrons et rayons X obtenus sont aussi concordants. La distance interatomique est trouvée autour de 1.82 Å et la coordinence se trouve entre 4.1 et 4.4. La coordinence Al-O est encore une fois en bon accord avec les mesures effectuées par RMN [36].

Comme précédemment, pour le calcul de la coordinence, nous avons utilisé l'échantillon le plus riche en Lanthane : La8. En fixant les positions des gaussiennes dans le fit de $T(r)$ aux mêmes valeurs pour les rayons X et les neutrons, on trouve des nombres de coordination pour La-O variant entre 9.8 et 10.5 pour une position à 2.5 Å.

On peut noter que l'accord est toujours bon entre les résultats obtenus avec les neutrons et les rayons X.

Récapitulatif des mesures de neutrons et de rayons X

Comme on a pu le voir précédemment, pour les 3 systèmes, on obtient un bon accord entre les données de diffusion des neutrons et des rayons X pour la détermination de la coordinence et de la distance interatomique pour les paires Si-O et Al-O.

De plus, les résultats obtenus sont en concordance avec les données RMN trouvées dans la littérature.

L'approche de la RMN est intéressante à combiner avec les données de neutrons et de rayons X pour la paire Al-O, car elle nous permet d'avoir un renseignement supplémentaire que n'offre pas la diffusion, c'est la distribution des sites Al^{IV} , Al^V et Al^{VI} . En effet la seule constatation que l'on puisse faire ici avec les neutrons et les rayons X est que la coordinence moyenne de la paire Al-O est légèrement supérieure à 4. Ceci s'explique par la présence non négligeable d' Al^V .

De plus, on observe par RMN une diminution de la proportion de sites Al^V quand on augmente soit le rayon Ln^{3+} soit sa concentration (tableau 2.3). Ceci se traduit par une diminution des coordinences moyennes jusqu'à environ 0.2 ($x=12$), ce qui n'est pas observable par diffusion compte tenu de l'incertitude de 0.5 sur les coordinences Al-O. La diffusion, quant à elle, permet de remonter aux distances interatomiques. Ceci montre la complémentarité de ces deux techniques.

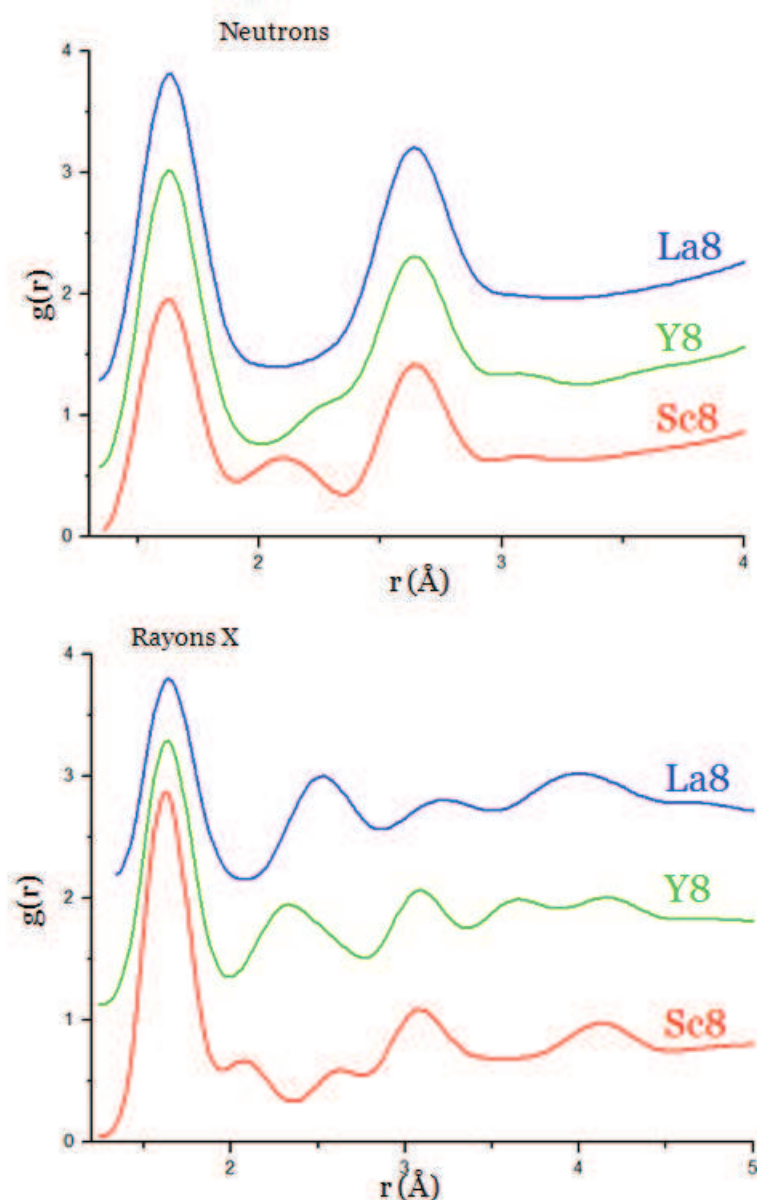


Figure 2.13 : Fonctions de distribution de paires $g^N(r)$ et $g^X(r)$ obtenues avec les neutrons (en haut) et les rayons X (en bas) pour les 3 différentes compositions : Sc8, Y8, La8. Les courbes sont décalées pour une meilleure clarté.

Si on s'intéresse maintenant aux contributions des paires Ln-O, pour les 3 systèmes (La, Y et Sc) on a pu noter que la détermination de la coordinence devenait assez complexe du fait de la faible visibilité du pic Ln-O. On a toutefois essayé de déterminer une coordinence pour ces systèmes (cf tableaux 2.7).

Si l'on se réfère aux tables de Shannon pour les rayons ioniques [85] et reproduites dans le tableau 2.8 pour La, Y et Sc, on peut estimer la cohérence de ces résultats. En particulier, si on considère un rayon ionique de 1.34-1.35 Å pour l'oxygène, ceci donne une distance autour de 2.1 Å pour Sc-O en coordinence 6. Ceci est en bon accord avec nos résultats. Pour une distance de 2.3 Å avec Y-O, on devrait avoir

	Sc-O	Y-O	La-O
CN	entre 6.7 et 7.2	entre 6.1 et 6.6	entre 9.8 et 10.5
$r(\text{\AA})$	2.13	2.30	2.50

Table 2.7 : *Sommaire des paramètres structuraux déterminés expérimentalement par diffusion des neutrons et des rayons X : distances interatomiques r et coordinences $CN_{\alpha\beta}$ pour les systèmes $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.*

une coordinence autour de 7. Cette valeur est encore une fois, très proche de ce que l'on trouve. Enfin pour La-O la distance estimée à 2.5 Å devrait conduire à une coordinence de 8 bien inférieure à la valeur obtenue par diffraction. Dans ce dernier cas, le problème principal vient du fait que le pic correspondant à la liaison La-O n'est pas bien défini dans la fonction de distribution de paires $g(r)$.

Ion	Charge	Coordination	Crystal Radius (Å)	Ionic Radius (Å)
La	3	VI	1.172	1.032
		VII	1.24	1.1
		VIII	1.3	1.16
		IX	1.356	1.216
		X	1.41	1.27
		XII	1.5	1.36
Y	3	VI	1.04	0.9
		VII	1.1	0.96
		VIII	1.159	1.019
		IX	1.215	1.075
Sc	3	VI	0.885	0.745
		VIII	1.01	0.87

Table 2.8 : *Tables de Shannon pour les ions La, Y et Sc. [85]*

Une méthode expérimentale qui pourrait nous aider à avoir plus de précision sur les coordinences des paires Ln-O aux seuils des cations Ln^{3+} est l'absorption des rayons X.

2.2.2 Spectroscopie d'absorption des Rayons X

Dans cette partie, nous allons essayer d'obtenir des informations plus précises sur les paires Ln-O. Nous présenterons de façon plus détaillée les résultats obtenus pour

le composé Y et notamment Y8, toutefois toutes les compositions ont été mesurées. Pour les systèmes Y, nous avons travaillé en transmission au seuil K de l'yttrium à 17038 eV (cf figure 1.12). Nous avons mesuré 4 compositions de la forme $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (Y2, Y6, Y8 et Y12) ainsi qu'un échantillon modèle à savoir l'oxyde d'yttrium Y_2O_3 . Pour de meilleures comparaisons, nous utiliserons également les données sur les formes cristallisées des composés YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) ainsi que $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

Pour les fits nous avons utilisé le code de calcul IFEFFIT [67]. Il s'agit d'un programme ab-initio qui permet de calculer le signal EXAFS $\chi(k)$ en tenant compte des phénomènes de diffusion multiple, à partir d'un cristal dont on a imposé la taille et la structure. La comparaison des oscillations calculées pour des structures cristallographiques connues avec les spectres expérimentaux sert à identifier dans certains cas le type de voisins autour de l'atome absorbeur et à interpréter l'origine des pics observés sur les transformées de Fourier.

Le code de calcul FEFF se base sur la formule EXAFS suivante :

$$\chi_{path}(k) = \frac{S_0^2 N_{degen} Amp(k)}{k R_{eff}^2} \exp(-2\sigma^2 k^2) \sin(2k R_{eff} + \phi(k)) \quad (2.1)$$

et

$$k = \sqrt{k_{FEFF}^2 - E_0 \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)} \quad (2.2)$$

On commence les fits en utilisant comme points de départ les paramètres des modèles cristallisés. On fixe le paramètre coordinence et on laisse les autres paramètres libres ($S_0, R_{eff}, \sigma^2 \dots$). Les paramètres libres vont osciller autour de la position initiale donnée pour trouver le meilleur fit.

1° Modèle : Y_2O_3

Sur la figure 2.14 nous pouvons voir les spectres d'absorption de rayons X mesurés pour les échantillons Y8 et Y_2O_3 .

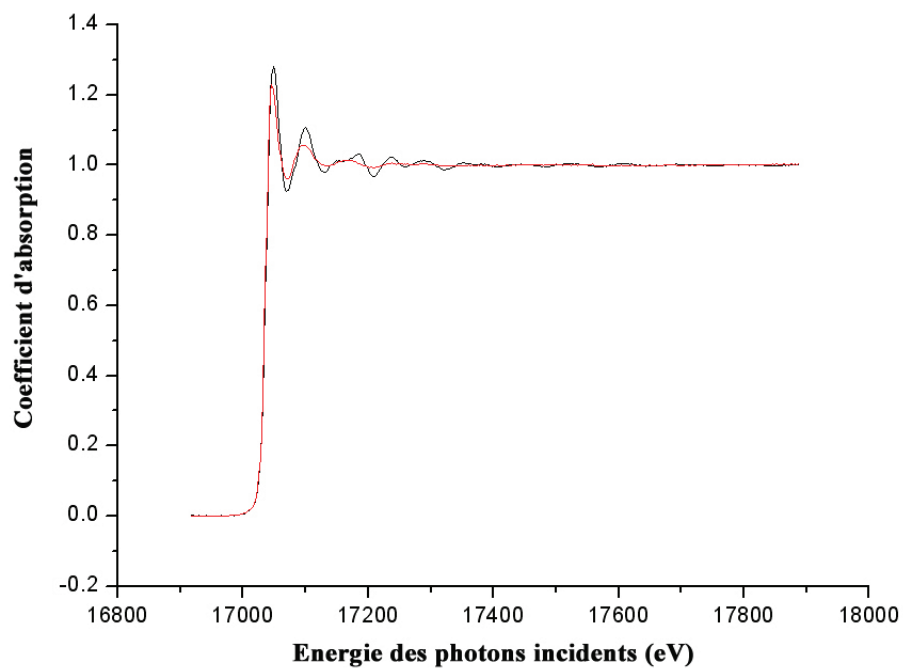


Figure 2.14 : Evolution du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons incidents pour les échantillons Y8 (en rouge) et Y_2O_3 (en noir).

Sur la figure 2.15 nous reportons les oscillations EXAFS de l'échantillon Y8 avec l'échantillon modèle Y_2O_3 , ainsi que les transformées de Fourier correspondantes.

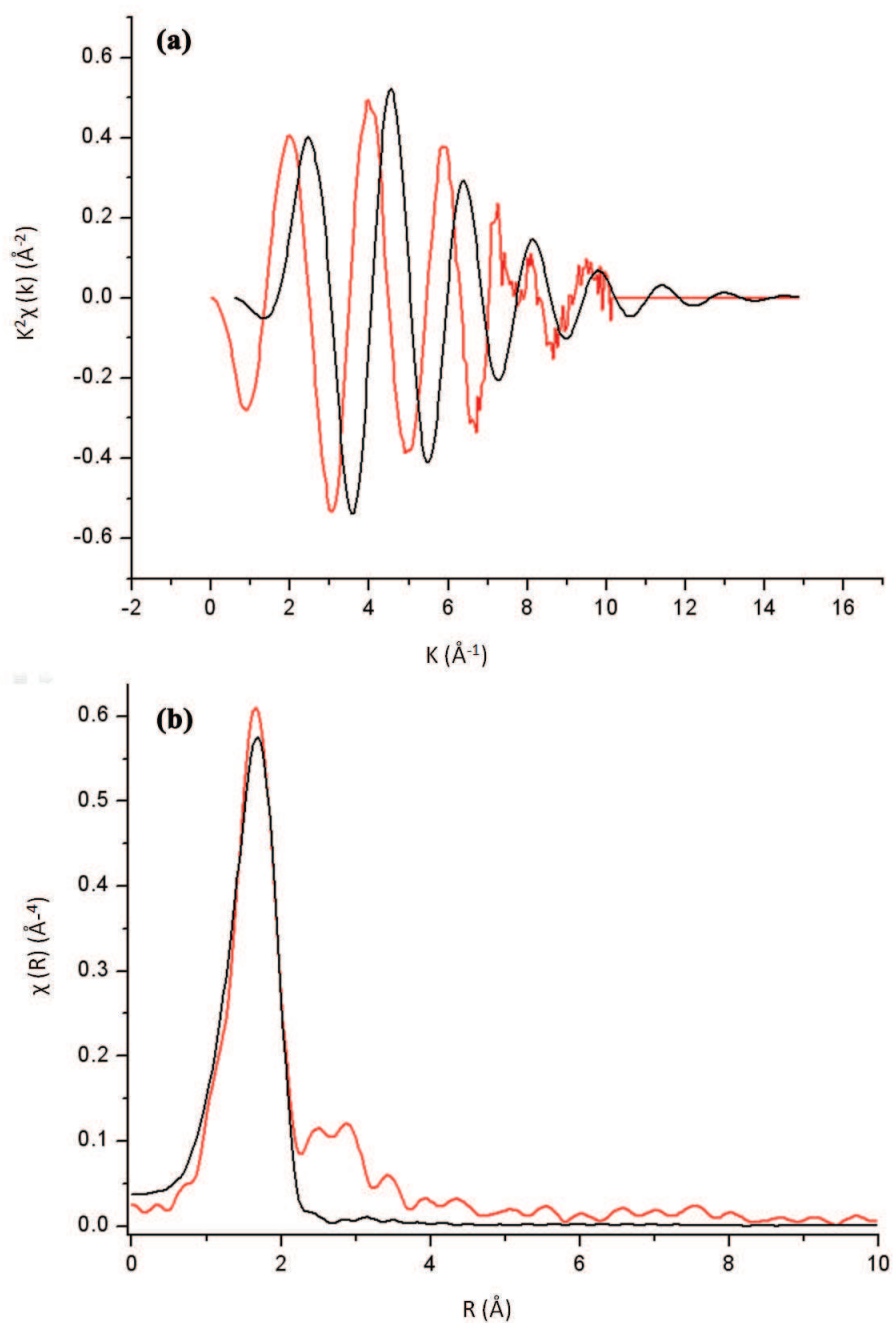


Figure 2.15 : Comparaison entre (a) les oscillations EXAFS et (b) le module des transformées de Fourier de ces oscillations obtenues au seuil K de l'yttrium pour l'échantillon Y8 (en rouge) et pour l'échantillon modèle Y_2O_3 (en noir).

Sur un examen purement qualitatif de ces spectres, on voit de façon assez nette que les oscillations EXAFS du système Y8 ont un décalage non négligeable par rapport à celles de l'échantillon modèle Y_2O_3 . De plus si l'on se réfère à la courbe de la transformée de ces oscillations, on reproduit au bon endroit le pic le plus intense avec des amplitudes presque similaires. Toutefois, la partie à droite du pic principal est totalement inexistante sur l'échantillon modèle alors que pour le système Y8 on

voit de très nets pics.

De part les résultats qualitatifs que nous venons de voir, il semble donc inutile de se pencher plus sur ce modèle qui n'est pas en accord avec notre échantillon d'étude Y8. Nous présentons donc dans la suite, une nouvelle comparaison sur un nouvel échantillon modèle de type YAG cette fois-ci.

2° Modèle : YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$)

Pour ce modèle, nous n'avons pas pu passer l'échantillon sur la ligne de lumière au moment des expérimentations. Aussi pour essayer de faire une comparaison, nous utilisons les données centralisées dans la littérature sur le modèle cristallisé [19]. Dans le tableau 2.9 est référencé la structure cristalline du YAG, détaillée pour les paires Y-O et Y-Al.

	Y-O		Y-Al	
	CN	r(Å)	CN	r(Å)
	4	2.31	2	3.004
	4	2.44	4	3.3585
Total	8	2.38	6	3.24

Table 2.9 : Distances interatomiques r et coordinences $CN_{\alpha\beta}$ pour le système cristallin YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$).

Sur la figure 2.16 nous reportons les oscillations EXAFS de l'échantillon Y8 avec l'échantillon modèle YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) dont la modélisation avec IFEFFIT était la plus concluante, ainsi que les transformées de Fourier correspondantes.

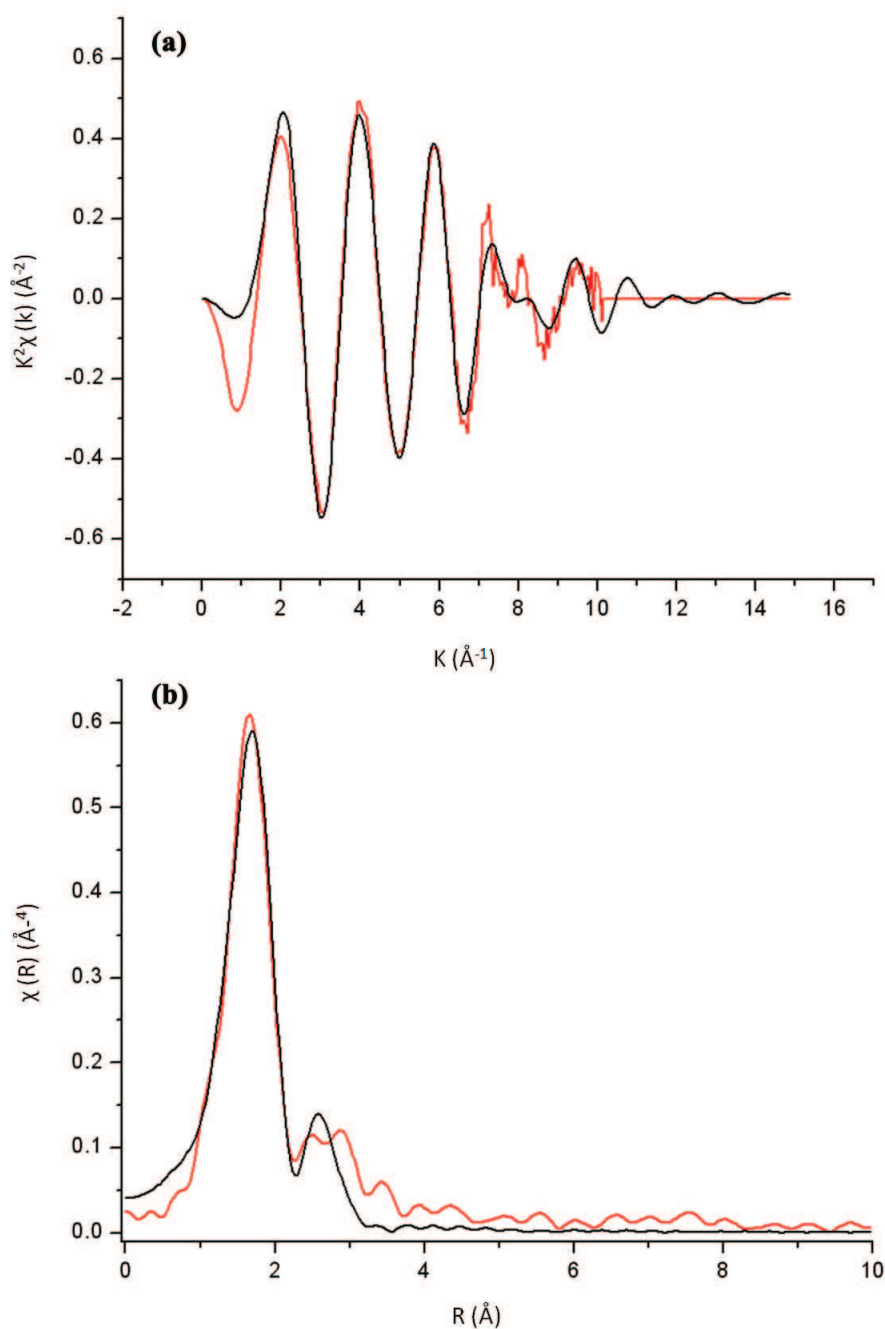


Figure 2.16 : Comparaison entre (a) les oscillations EXAFS et (b) le module des transformées de Fourier de ces oscillations obtenues au seuil K de l'yttrium pour l'échantillon Y8 (en rouge) et pour le modèle YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) (en noir).

Contrairement à la comparaison précédente, avec le modèle oxyde d'yttrium (Y_2O_3), la courbe d'oscillation EXAFS du système modèle YAG se superpose beaucoup mieux avec la courbe d'oscillation EXAFS de Y8.

Si l'on regarde la transformée de Fourier, on peut faire les mêmes constatations. Toutefois, l'épaule sur la droite du pic central, bien que présent sur le système modèle YAG, n'est pas tout à fait similaire à notre échantillon Y8. Ceci montre que

la structure n'est pas tout à fait correcte. Nous proposons donc dans la suite une comparaison avec un autre modèle : $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

3° Modèle : $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

On s'intéresse maintenant à l'échantillon modèle $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Le choix de ce système n'est pas anodin, en effet, si on se réfère au diagramme de phase du système $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ présenté sur la figure 2.17, on peut obtenir un mélange de mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Si}_2\text{O}_7$) + $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ + SiO_2 .

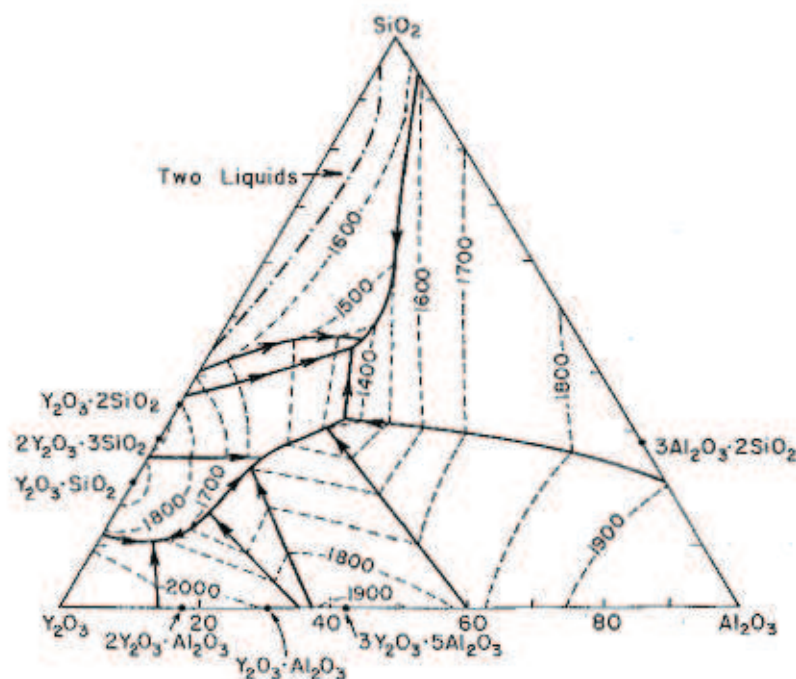


Figure 2.17 : Diagramme de phase pour le système $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [17].

De plus, ceci semble être confirmé par des mesures de diffraction de rayons X effectuées sur les même échantillons que ceux étudiés ici et qui ont subi différents recuits afin de cristalliser les phases amorphes présentes [79]. Les phases cristallines observées par diffraction sont :

- pour Y8 : Mullite + $z\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$
- pour Y12 : Mullite + $y\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

Il existe apparemment plusieurs formes polymorphes pour $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, qui ont fait l'objet de plusieurs études [11–13, 33, 46]. Si l'on se réfère à la littérature, il existe 4 formes stables distinctes : α , β , γ et δ et 2 formes métastables : z et y . Sur la figure

2.18 on peut voir les domaines d'existences pour la formation des différentes phases $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

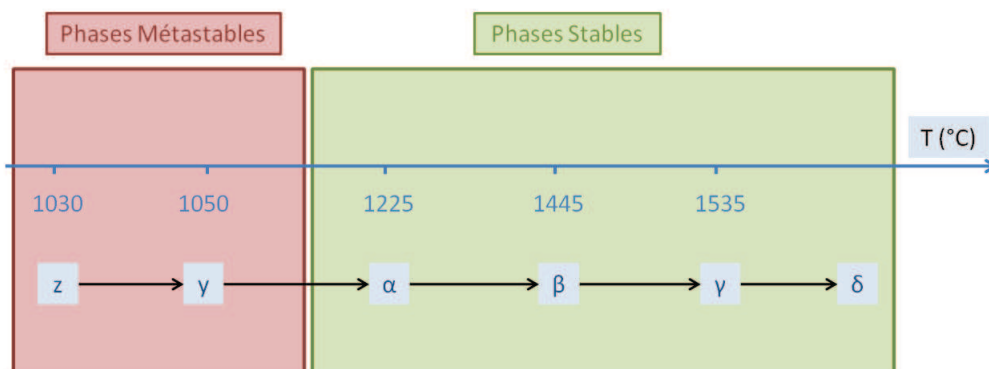


Figure 2.18 : Domaines d'existence pour la formation des différentes phases $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ [10, 39].

Dans le cas de notre échantillon Y8, le recuit du verre a été de 15h à 1150°C. La phase que l'on devrait donc trouver est l'une des deux phases métastables (z ou y). Si l'on s'intéresse de plus près à ces deux phases métastables, on peut noter qu'il y a très peu de différences entre les deux. En particulier, elles ont le même groupe d'espace avec toutefois, des différences sur le nombre de site Y. Dans le cas du système z- $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ [39] il n'y a qu'un seul site Y, alors que l'on en compte 2 pour le y- $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ [10]. Les structures cristallines des deux phases métastables de $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ pour les paires Y-O et Y-Si sont reportées dans le tableau 2.10

	Y-O		Y-Si	
	CN	r(Å)	CN	r(Å)
z- $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	7	2.35	4	3.28
y- $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ Site I	6	2.36	4	3.22
y- $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ Site II	6	2.29	4	3.38

Table 2.10 : Distances interatomiques r et coordinences $CN_{\alpha\beta}$ pour les systèmes cristallins $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

Sur la figure 2.19 nous présentons les oscillations EXAFS de l'échantillon Y8 avec celles des 3 modèles $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (z, y (site I) et y (site II)) dont les modélisations avec FEFF étaient les plus concluantes, ainsi que les transformées de Fourier correspondantes.

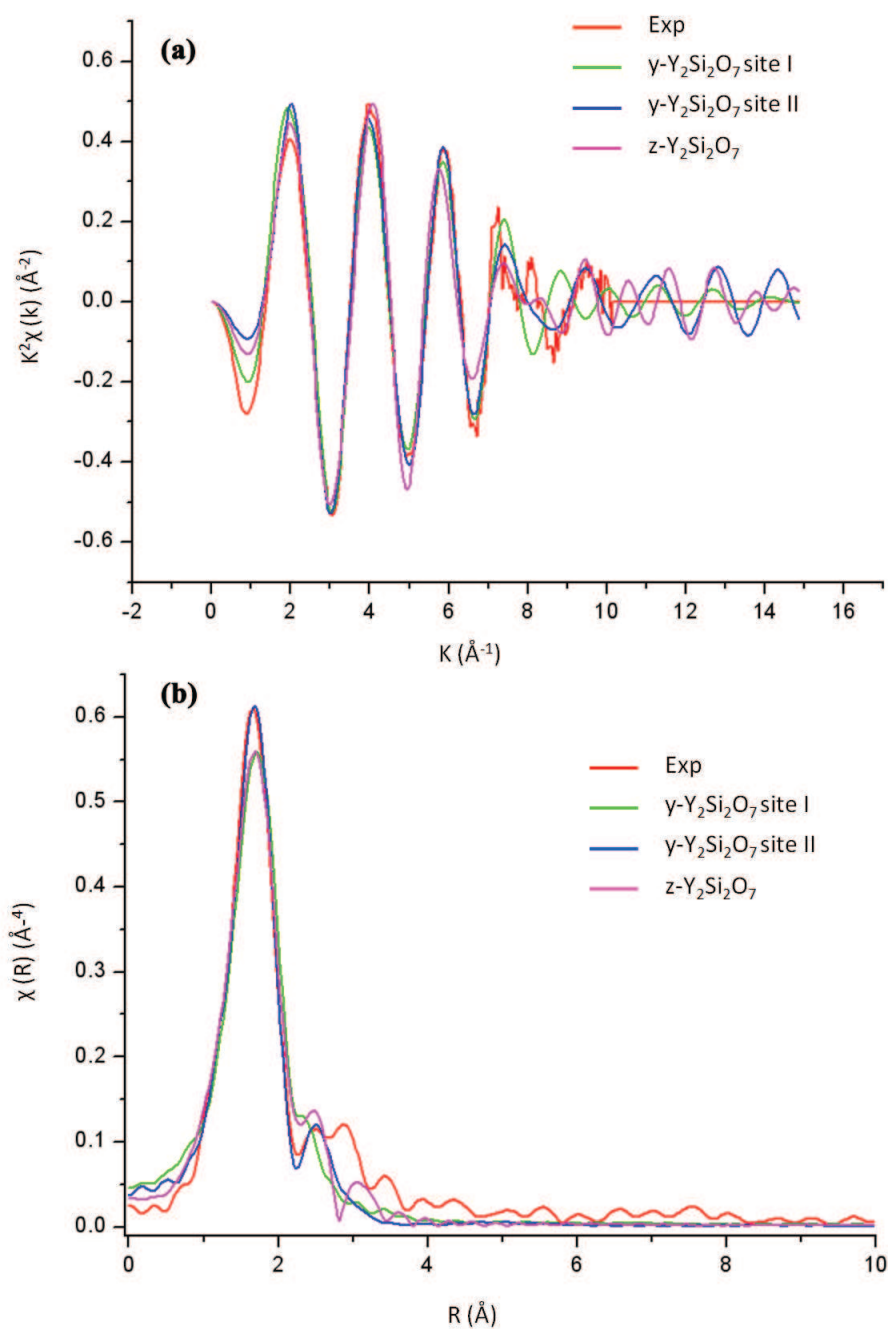


Figure 2.19 : Comparaison entre (a) les oscillations EXAFS et (b) le module des transformées de Fourier de ces oscillations obtenues au seuil K de l'yttrium pour l'échantillon Y8 et pour les modèles : $z\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, $\gamma\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ site I et $\gamma\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ site II.

Le modèle $\gamma\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ site II semble être celui qui coïncide le mieux avec notre échantillon Y8. Cette fois-ci, l'épaule à gauche est beaucoup mieux reproduit même s'il manque une petite contribution pour arriver à une superposition 'parfaite'. Le modèle $z\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ reproduit également de façon assez correcte les oscillations EXAFS et la TF expérimentales. Dans le tableau 2.11 sont résumées les valeurs des paramètres obtenues par les modélisations avec IFEFFIT.

fit modèle : y- $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ site II						
S_0^2	E_0 (eV)	CN	R (Å)	R_{cristal} (Å)	σ^2 (Å ⁻²)	σ (Å ⁻¹)
0.56	-2.6	2 O	2.24623	2.1916	0.000778	0.027
		2 O	2.335194	2.2784		
		2 O	2.459928	2.4001		
		2 Si	3.120736	3.2946		
fit modèle : z- $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$						
S_0^2	E_0 (eV)	CN	R (Å)	R_{cristal} (Å)	σ^2 (Å ⁻²)	σ (Å ⁻¹)
0.56	-2.6	1 O	2.20425	2.2041	0.00243	0.049
		1 O	2.25205	2.2519		
		1 O	2.31335	2.3132		
		1 O	2.32295	2.3228		
		1 O	2.38296	2.3828		
		1 O	2.45566	2.4555		
		1 O	2.4830	2.4829		
		1 Si	3.15181	3.1516		
		1 Si	3.18051	3.1803		
		1 Si	3.35822	3.3580		
1 Si	3.44163	3.4414				

Table 2.11 : Paramètres finaux des modélisations obtenus avec IFEFFIT pour les modèles : y- $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ site II et z- $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

A ce stade de l'étude et avec les données que nous possédons, il est difficile de conclure de façon catégorique et donner une distance interatomique ainsi qu'une coordinence pour les paires Y-O et Y-Si. Pour Y-O, tout laisse à penser que la coordinence est entre 6 et 7 ; ce qui est en accord avec les données trouvées précédemment en diffusion des neutrons et des rayons X. Toutefois ceci ne reste qu'une piste. Etant donné que les systèmes y- $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et z- $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ sont difficiles à synthétiser, il n'est pas envisageable non plus de pouvoir les passer comme échantillon de référence sur les lignes de lumière. Une méthode qui pourrait toutefois permettre de lever les incertitudes sur les résultats obtenus, serait l'utilisation de la dynamique moléculaire *ab-initio*.

Etude des systèmes : $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ et $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Pour l'étude de ces deux systèmes, nous n'avons pu appliquer intégralement le même raisonnement que précédemment. Tout d'abord il faut noter que cette fois-ci on ne travaille plus en transmission mais en fluorescence. De ce fait, toutes les mesures ont été prises pour limiter au maximum les effets de "self absorption". Ensuite, il est plus difficile de trouver des informations dans la littérature sur ces composés. Nous avons donc utilisé une autre approche qui est la suivante. Nous nous sommes appuyés sur les tables de Shannon [85] des ions La et Sc (tableau 2.8). En effet, à partir des coordinences possibles pour les atomes Sc et La, nous avons cherché dans la littérature différents modèles cristallisés pour chacune des coordinences. Dans les tableaux 2.12 et 2.13 nous présentons les différents modèles choisis.

	Sc	
CN	6	8
Modèle	$\beta\text{-Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	ScAlO_3
Références	[89]	[76]

Table 2.12 : Composés cristallographiques sélectionnés pour l'étude des systèmes $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

	La					
CN	6	7	8	9	10	12
Modèle	La_2O_3 cubique	La_2O_3 trigonal	$\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$			LaAlO_3 trigonal
Références	[16]	[71]	[21]			[44]

Table 2.13 : Composés cristallographiques sélectionnés pour l'étude des systèmes $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

Cas du système Sc8

Sur la figure 2.20, nous présentons les oscillations EXAFS ainsi que les transformées de Fourier associées pour l'échantillon Sc8 et les différents modèles calculés à partir des choix précédents (cf tableau 2.12).

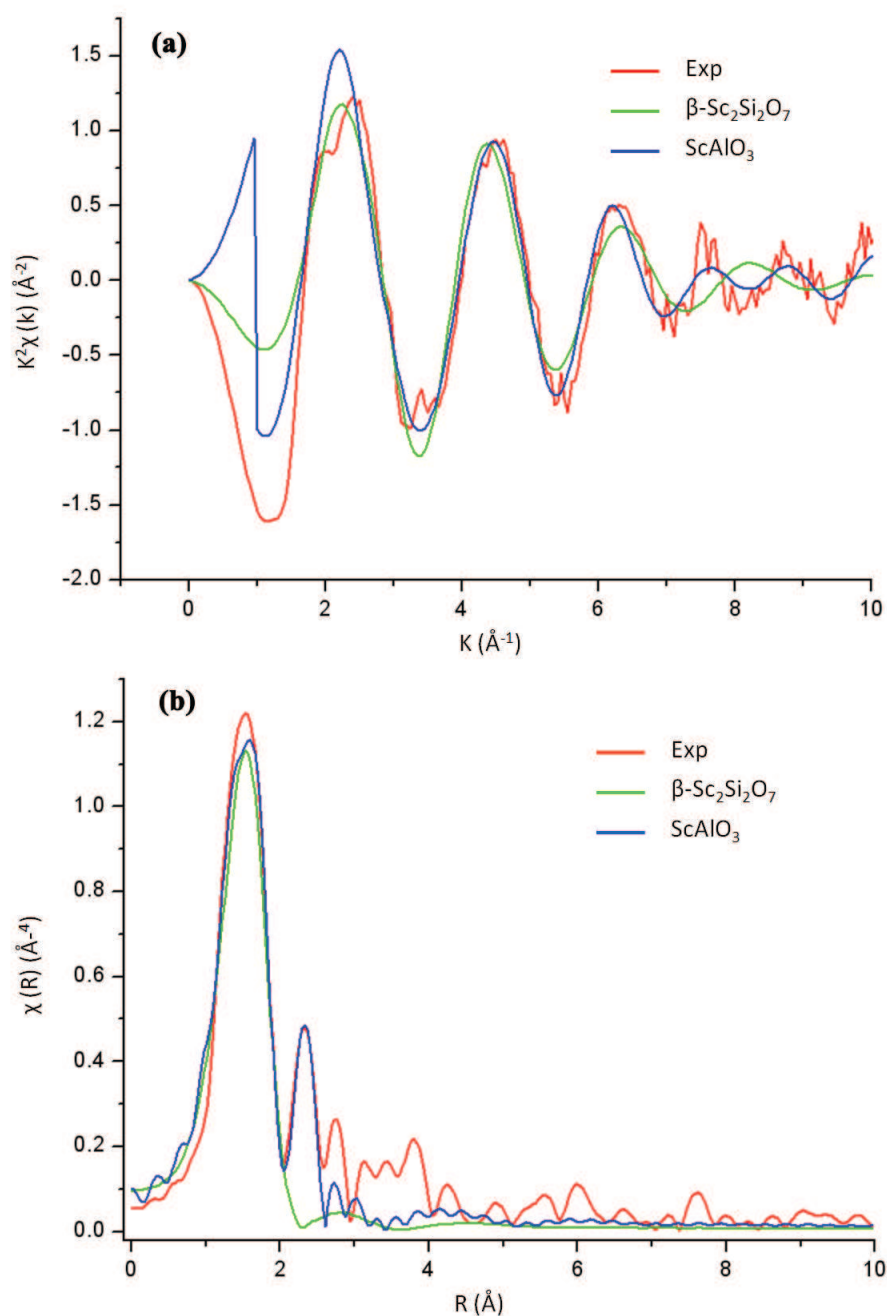


Figure 2.20 : Comparaison entre (a) les oscillations EXAFS et (b) le module des transformées de Fourier de ces oscillations obtenues au seuil K du scandium pour l'échantillon Sc8 et pour les modèles : $\beta\text{-Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et ScAlO_3 .

Si l'on regarde les spectres de plus près, il semble que le fit qui correspond le mieux est ScAlO_3 de coordinence 8. Si on regarde les paramètres de fit trouvés (tableau 2.14), ceux-ci semblent tout à fait corrects, à savoir : un σ d'environ 0.05 (correct étant donné que les mesures ont été réalisées à température ambiante), les distances interatomique assez proches du modèle cristallisé et E_0 et S_0^2 dans les normes.

Il n'est toutefois pas possible d'être catégorique car on peut noter sur le fit du

fit modèle : ScAlO_3							
S_0^2	E_0 (eV)	CN	$\text{CN}_{\text{cristal}}$	R (\AA)	R_{cristal} (\AA)	σ^2 (\AA^{-2})	σ (\AA^{-1})
		1 O	1 O	1.9616	2.0587		
		1 O	2 O	2.1305	2.1087		
1.41	3.83	2 O	1 O	2.1602	2.1400	0.002883	0.053
		2 O	2 O	2.3758	2.3331		
		2 O	2 O	2.6467	2.5520		

Table 2.14 : Paramètres finaux des modélisations obtenus avec IFEFFIT pour le modèle ScAlO_3 .

composé modèle ScAlO_3 qu'il manque un peu d'amplitude sous le premier pic pour que la superposition soit parfaite. Néanmoins, la coordinence trouvée proche de 8 est légèrement supérieure à la valeur obtenue par diffraction (6.7 - 7.2).

Une mesure avec ce composé de référence est indispensable pour confirmer ces observations.

Cas du système La8

Sur la figure 2.21, nous présentons les oscillations EXAFS ainsi que les transformées de Fourier associées pour l'échantillon La8 et les différents modèles calculés à partir des choix précédents (cf tableau 2.13). On peut tout de suite noter que la qualité des mesures n'est pas très bonne (très bruitée), aussi l'interprétation des résultats est d'autant plus difficile à faire.

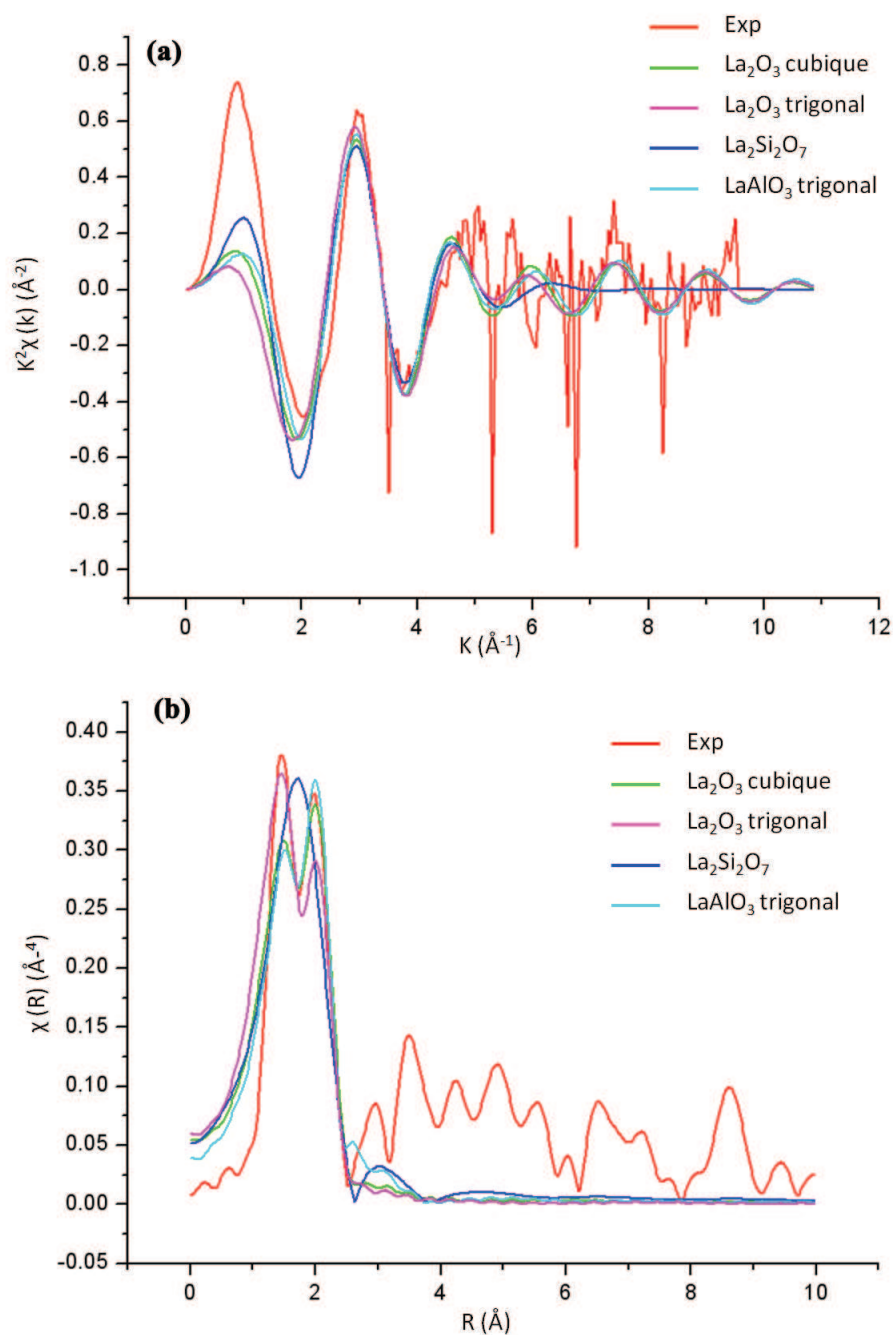


Figure 2.21 : Comparaison entre (a) les oscillations EXAFS et (b) le module des transformées de Fourier de ces oscillations obtenues au seuil L_3 du lanthane pour l'échantillon La8 et pour les modèles : La_2O_3 cubique, La_2O_3 trigonal, $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (haute température), LaAlO_3 trigonal.

Si l'on regarde les spectres de plus près, il semblerait que le fit qui va le mieux soit La_2O_3 trigonal de coordinence 7. Toutefois, si on regarde les paramètres de fit trouvés (tableau 2.15), on peut noter dans un premier temps que le σ est déjà relativement élevé. De plus la valeur trouvée pour le E_0 est elle aussi très discutable.

Il semble donc compliqué d'arriver à conclure pour ce système et de donner même un ordre de grandeur pour la coordinence de la liaison La-O. Tout d'abord, il faudrait

fit modèle : La_2O_3							
S_0^2	E_0 (eV)	CN	$\text{CN}_{\text{cristal}}$	R (Å)	R_{cristal} (Å)	σ^2 (Å ⁻²)	σ (Å ⁻¹)
1.15	-7.38	1 O	2 O	2.2216	2.4204	0.015908	0.126
		2 O	2 O	2.2224	2.4213		
		2 O	1 O	2.4924	2.6923	0.0154151	0.119
		2 O	2 O	2.4926	2.6926		

Table 2.15 : Paramètres finaux des modélisations obtenus avec IFEFFIT pour le modèle La_2O_3 trigonal.

refaire les mesures pour essayer d'avoir de belles oscillations EXAFS et également pouvoir trouver des échantillons modèles à mesurer pour les coordinence 9 et 10; surtout qu'en DRX on serait plutôt vers une coordinence 10 (8 d'après la distance mesurée et les rayons ioniques).

Récapitulatif des mesures de spectroscopie d'absorption des rayons X

Il est intéressant de noter que seul le spectre d'absorption des rayons X des systèmes $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ présente un 'pré-pic'. Il pourrait être intéressant pour des expérimentations futures d'analyser l'information contenue dans le signal de la zone XANES (figure 2.22).

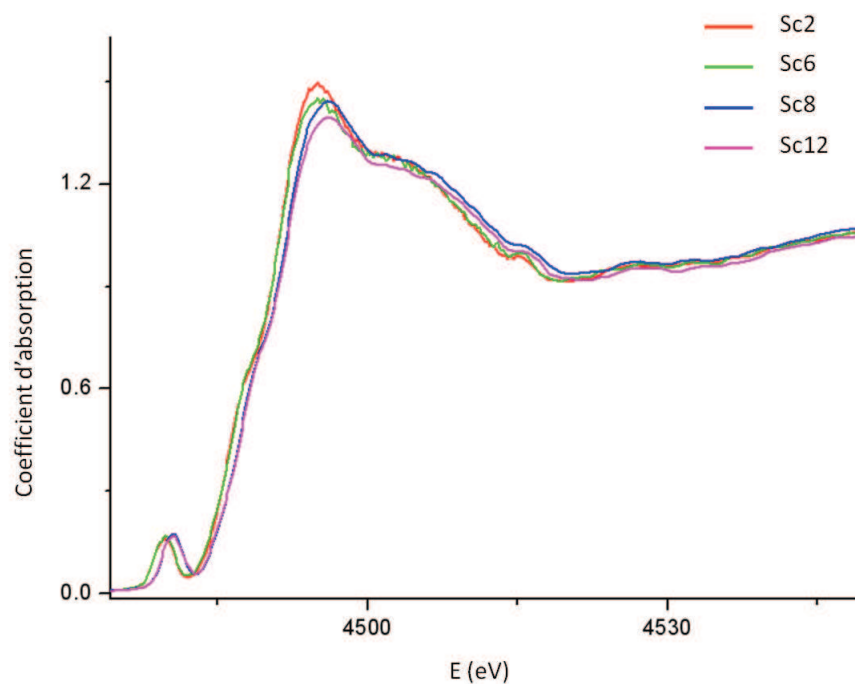


Figure 2.22 : Spectre d'absorption des rayons X pour les systèmes $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

Pour les systèmes $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, la coordinnence approximative semblerait tendre plutôt vers 8, pour les systèmes $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ entre 6 et 7 et pour les systèmes $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ il n'est pas possible de faire de proposition quant à la coordinnence pour la liaison La-O pour le moment.

De plus, nous n'avons présenté que les résultats pour les modèle Ln8, toutefois, toutes les compositions on été mesurées ainsi que quelques compositions supplémentaires ($x=12$). On peut noter au moins pour les systèmes à base d'Yttrium et de Scandium que la coordinnence de la paire Ln-O ne semble pas changer avec l'ajout du cation Ln^{3+} (cf figure 2.23).

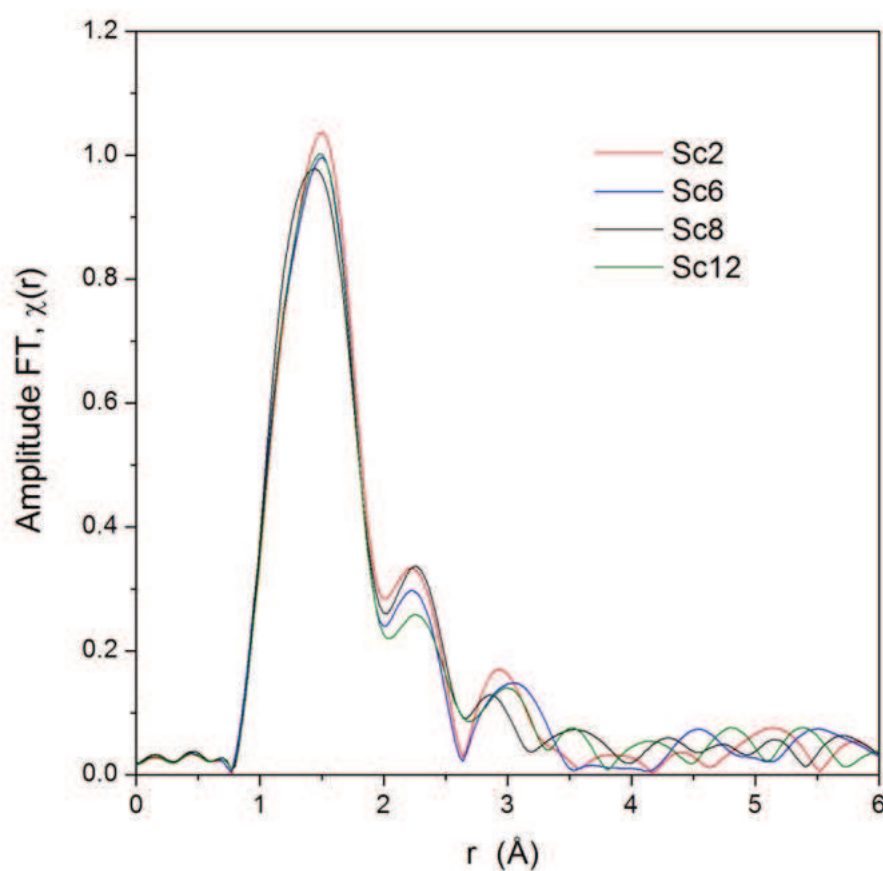


Figure 2.23 : Transformées de Fourier des oscillations EXAFS obtenues au seuil K du scandium pour les systèmes $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

2.3 Conclusion sur l'étude des systèmes vitreux $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

En combinant les techniques de diffraction de rayons X et de neutrons avec l'absorption des rayons X, nous avons pu déterminer certains paramètres structuraux pour les systèmes $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Pour toutes les compositions, les distances interatomiques et les coordinences obtenues pour les paires Si-O et Al-O avec les rayons X et les neutrons sont en très bon accord. La concordance est aussi excellente avec les résultats sur ces verres par RMN de ^{27}Al .

En ce qui concerne les paires Ln-O, s'il est possible d'estimer les distances interatomiques, il est plus difficile de déterminer les nombres de coordination. Même si nous avons trouvé des distances et des coordinences raisonnables pour les liaisons Sc-O et Y-O, les investigations que nous avons entreprises se sont avérées assez complexes. En particulier, avec La-O, elles ne permettent pas une détermination fiable des paramètres structuraux. Néanmoins, à ce stade de l'étude, nous pensons avoir de bonnes pistes pour orienter les futur travaux de recherches.

Les résultats obtenus par diffraction combinés à la RMN de ^{27}Al montrent que la proportion d' Al^{V} diminue quand la distance Ln-O augmente. Ceci confirme les résultats obtenus par D. Neuville et coll [29] avec les cations : Mg^{2+} , Na^+ et Ca^{2+} .

Afin d'exploiter au maximum les données expérimentales obtenues aussi bien en diffusion (rayons X et neutrons) qu'en absorption des rayons X, il semble indispensable de combiner ces techniques avec de la dynamique moléculaire *ab-initio*. L'utilisation de ce mode de simulation permettrait, à partir des données expérimentales de rayon X et de neutrons, de valider le modèle de simulation qui nous permettrait par exemple d'avoir accès à la distribution des sites pour l'aluminium, ou bien à des informations sur les paires Ln-O ou cation-cation. Pour l'absorption des rayons X, cela nous permettrait de ne plus travailler en utilisant des systèmes cristallisés comme modèles de référence mais d'injecter dans le calcul d'EXAFS (IFEFFIT) directement les trajectoires calculées sur les systèmes vitreux.

CHAPITRE

3

ETUDE STRUCTURALE ET DYNAMIQUE DES LIQUIDES FeO ET CaAl₂O₄

Sommaire

3.1 Méthodes Haute Température	81
3.1.1 Les moyens de chauffage	81
3.2 Etude structurale de FeO liquide	88
3.2.1 Contexte de l'étude	88
3.2.2 Résultats Expérimentaux	89
3.2.3 Conclusion de l'étude sur FeO	98
3.3 Etude de la dynamique de CaAl₂O₄	99
3.3.1 Contexte d'Etude	99
3.3.2 Etude par diffusion inélastique des rayons X (IXS)	101
3.3.3 La diffusion quasi-élastique des neutrons X	108
3.3.4 Conclusion de l'étude sur CaAl ₂ O ₄	115
3.4 Conclusion	116

Une des activités principales du groupe “Etude par rayonnements synchrotron et neutronique” du CEMHTI est l’étude de la structure et de la dynamique dans les milieux fondus en utilisant les techniques de lévitation sur les grands instruments (synchrotrons et sources de neutrons).

Dans ce cadre, le groupe est amené à développer et mettre en œuvre des montages spécifiques afin d’étudier les propriétés des matériaux fondus. Dans le cadre de la thèse, deux nouveaux montages ont été réalisés. L’un sur la ligne de lumière ID16 de l’ESRF pour étudier les propriétés électroniques, l’autre sur l’instrument IN8 de l’ILL afin d’étudier la dynamique. Dans ce chapitre, nous présentons deux études sur les matériaux fondus qui ont été réalisées, en partie, avec ces nouveaux dispositifs.

Ce chapitre est donc divisé en 3 parties :

La première est une présentation des moyens de chauffage utilisés. Elle décrit en particulier la lévitation aérodynamique associée au chauffage par laser CO₂, présente la technique pour mesurer la température et donne des détails sur les montages expérimentaux.

La seconde partie est une étude structurale de l’oxyde de fer FeO à l’état liquide. Cette étude a débuté il y a une dizaine d’année au laboratoire mais n’a pas pu être menée à son terme à cause de nombreuses contradictions entre les résultats expérimentaux. Nous présentons dans cette partie, une nouvelle étude structurale de ce composé et proposons un modèle pour l’arrangement atomique en accord avec l’ensemble des données expérimentales.

La troisième partie concerne l’étude de la dynamique dans le composé CaAl₂O₄. Ce travail est une continuation des études structurales effectuées en lévitation au laboratoire sur ce composé. Dans cette partie, nous avons utilisé les techniques de diffusion inélastique des rayons X et des neutrons qui peuvent donner des informations intéressantes sur la dynamique.

3.1 Méthodes Haute Température

3.1.1 Les moyens de chauffage

L'une des principales difficultés pour l'étude de matériaux en fusion est d'amener le matériau à haute température et cela dans de bonnes conditions expérimentales. De nombreux dispositifs, commercialisés ou pas, permettent d'atteindre de hautes températures. Par exemple, certains fours commercialisés par les sociétés Anton-Paar¹ et Edmund Bühler² permettent d'atteindre des températures de 1600°C sous air et de 2300 à 2400°C sous vide ou atmosphères neutres. Toutefois, pour l'étude des matériaux fondus à très haute température, il est souvent difficile d'utiliser ce type de dispositif car le liquide est contenu dans un récipient. En effet, à partir de 1000°C, les expériences peuvent être confrontées à différents problèmes dont certains sont incontournables avec l'utilisation de fours traditionnels et qui deviennent critiques pour les très hautes températures :

- l'échantillon liquide peut réagir avec le support et ainsi être contaminé. Ceci est souvent le cas car il n'existe aucun matériau qui soit complètement inerte vis à vis des liquides fondus à haute température.
- Le support peut influencer les mesures expérimentales.
- Il est généralement difficile d'atteindre des températures supérieures à 1600°C avec des fours traditionnels, si on ne travaille pas sous vide ou atmosphères inertes.

Ces différentes difficultés ont donc amené à développer des techniques sans contacts qui présentent de nombreux avantages :

- Il est possible d'atteindre de très hautes températures : supérieures à 3000°C.
- La pureté de l'échantillon est maintenue.
- L'absence de nucléation hétérogène donne accès facilement à des états métastables comme la surfusion, en maintenant l'échantillon à l'état liquide plusieurs centaines de degrés en dessous de la température de cristallisation.

Diverses équipes à travers le monde ont développé différentes techniques de lévitation. Depuis 25 ans, ces techniques permettent d'étudier la structure [51], la dynamique [88] et les propriétés thermophysiques [31] de matériaux à hautes températures. Les techniques de lévitation peuvent être utilisées également comme moyen d'élaboration et de vaporisation de matériaux [53]. Dans le paragraphe suivant, nous allons donner une description rapide de ces différentes techniques de lévitation.

1. <http://www.anton-paar.com/>

2. <http://www.edmund-buehler.de/>

Les Techniques de Lévitiation

Le principe de la lévitation est assez simple : *le but consiste à créer une force qui compense la force de gravité de l'échantillon*. Cette force peut se présenter sous différentes formes :

- Un flux de gaz : *la lévitation aérodynamique*, développée aux Etats-Unis par D. A. Winborne et P. C. Nordine [100]. Il existe également *la lévitation sur film de gaz*, développée par J. Garnier et C. Potard [38].
- Un champ électrostatique : *la lévitation électrostatique*. Cette technique de lévitation a été développée dans les années 80 par Rhim et ses collaborateurs [75] au *Jet Propulsion Laboratory* (Californie).
- Un champ électromagnétique : *la lévitation électromagnétique*, brevetée par Muck en 1923 [66], est l'une des plus anciennes techniques utilisées pour faire des expériences sans contact. Dans l'article de D. Holland-Moritz et al [43], le principe de fonctionnement de cette technique est bien exposé.
- Une onde acoustique : *la lévitation acoustique*.
- Une combinaison des techniques précédentes.

Le choix du dispositif de lévitation dépend beaucoup de la nature du matériau à étudier, de la température à atteindre et également des différentes contraintes externes (environnement du four de lévitation, par exemple). Chacune de ces méthodes présente donc des avantages et des inconvénients selon l'étude que l'on souhaite réaliser.

La Lévitiation Aérodynamique

La lévitation aérodynamique est la technique que l'on a utilisée tout au long de ce travail. Elle a été développée aux Etats-Unis par D. A. Winborne et P. C. Nordine [100] et au CEMHTI par J.-P. Coutures [23] qui l'a adaptée aux études par RMN. En 1997, une équipe américaine a combiné la lévitation aérodynamique avec des mesures de diffusion [50] et elle a été utilisée avec des expériences d'absorption des rayons X par C. Landron au CEMHTI [52]. La figure 3.1 illustre le principe de la technique de lévitation aérodynamique.

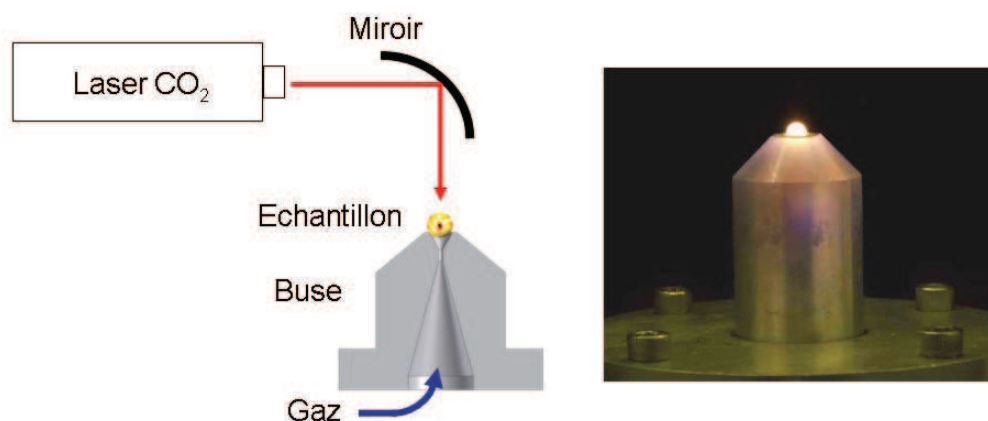


Figure 3.1 : Schéma d'un dispositif de lévitation aérodynamique.

L'échantillon sphérique, d'un diamètre d'environ 3mm, est mis en lévitation par l'injection d'un gaz passant à travers la buse (buse de type convergent/divergent) et arrivant sous l'échantillon. Le débit du flux de gaz est régulé de façon précise à l'aide de débitmètres massiques avec un débit de l'ordre de 0,5 litre/minute. Quand l'échantillon est en lévitation, il est chauffé grâce à des lasers CO₂ ($\lambda = 10,6 \mu\text{m}$) focalisés sur l'échantillon à l'aide d'un ou plusieurs miroirs. L'échantillon est ainsi chauffé jusqu'à la fusion. La stabilisation de l'échantillon se fait en réglant le débit de gaz injecté sous l'échantillon.

Les avantages de cette méthode sont la simplicité d'utilisation ainsi que la compacité des dispositifs. Ceci permet donc de les associer facilement à diverses techniques d'analyses. En outre, même si la longueur d'onde du laser CO₂ est plus adaptée pour l'étude des oxydes, cette technique permet aussi d'étudier des métaux et des semiconducteurs [51].

Les montages expérimentaux

La difficulté des expériences est de mesurer l'intensité diffusée par l'échantillon à l'état fondu dans de bonnes conditions. Ceci nécessite d'une part la conception et le développement de dispositifs spécifiques pour travailler à très hautes températures et d'autre part, l'accès à des sources de rayonnement synchrotron et de neutrons permettant de réaliser des mesures de diffusion de qualité. Le laboratoire (CEMHTI) a donc développé plusieurs dispositifs basés sur la lévitation aérodynamique de l'échantillon combiné à un chauffage par laser CO₂.

Dispositifs Expérimentaux : Généralités

La figure 3.2 est une vue schématique d'un dispositif de lévitation aérodynamique. Le principe de fonctionnement est assez simple : l'échantillon est chauffé par

une combinaison de deux ou trois lasers CO₂ de 125W. Les faisceaux laser sont focalisés sur l'échantillon à l'aide de miroirs sphériques et/ou plans. Les rayons de courbures des miroirs sont calculés de façon à obtenir un faisceau d'environ 1mm de diamètre au niveau de l'échantillon. Le faisceau laser pénètre dans la chambre de lévitation au travers de fenêtres NaCl, transparentes à la longueur d'onde de travail.

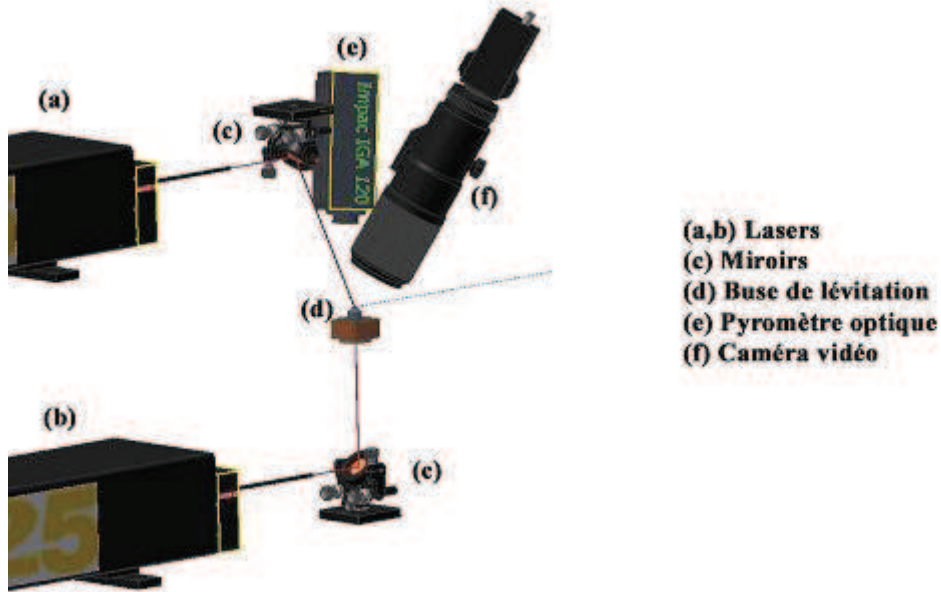


Figure 3.2 : Vue schématique du montage général de Lévitation aérodynamique.

Afin de compenser le refroidissement dû au flux de gaz et obtenir une température plus homogène, on dispose d'un laser focalisé sur l'échantillon par le dessous, et passant par le trou à l'intérieur de la buse de lévitation (figure 3.3, 3.4).

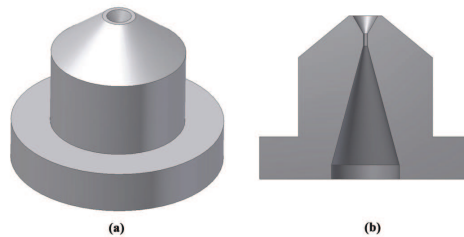


Figure 3.3 : Vue schématique de face (a) et en coupe (b) d'une buse en aluminium utilisée avec les rayons X.

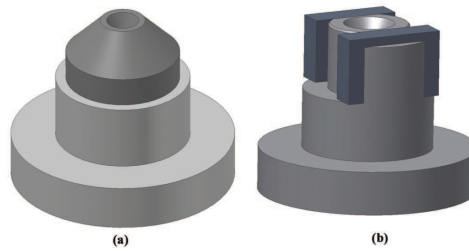


Figure 3.4 : *Vue schématique d'une buse en aluminium surmonté d'un chapeau (a) ou de barrettes (b) en B₄C utilisée avec les neutrons.*

Pour éviter de trop faire chauffer la buse, celle-ci est refroidie grâce à une circulation d'eau passant par un bain thermostatique.

La température est mesurée par pyrométrie optique. Le choix du pyromètre se fait selon la température de fusion du matériau à étudier. Ainsi nous avons à notre disposition toute une gamme de pyromètres : simple longueur d'onde allant de 75°C à 3000°C, double longueur d'onde allant de 1000°C à 3000°C.

Dans toutes nos expériences, la température est mesurée avec un pyromètre IGA5 (IMPAC) fonctionnant dans une gamme de longueurs d'onde de 1.45-180 μm et dans une gamme de températures allant de 900 à 3000°C. Sa précision est de $\pm 0.1\%$ (donnée constructeur).

Une caméra vidéo placée verticalement permet d'obtenir en continu, des images précises de l'échantillon afin de contrôler la lévitation pendant le chauffage. De même, une petite caméra vidéo horizontale, placée à l'intérieur de la chambre, permet de contrôler la stabilité verticale et de déterminer la position de l'échantillon dans le lévitateur.

Selon le matériau utilisé il est possible de pomper la chambre et de la remplir ensuite avec le gaz de lévitation. La composition de ce gaz peut varier, mais généralement il s'agit d'argon pur ou bien d'un mélange d'argon/oxygène.

La figure 3.5 présente des images enregistrées pendant une expérience sur un aluminate d'yttrium fondu à 2100°C. Environ 2/3 de l'échantillon se trouve à l'extérieur de la buse pendant l'expérience.

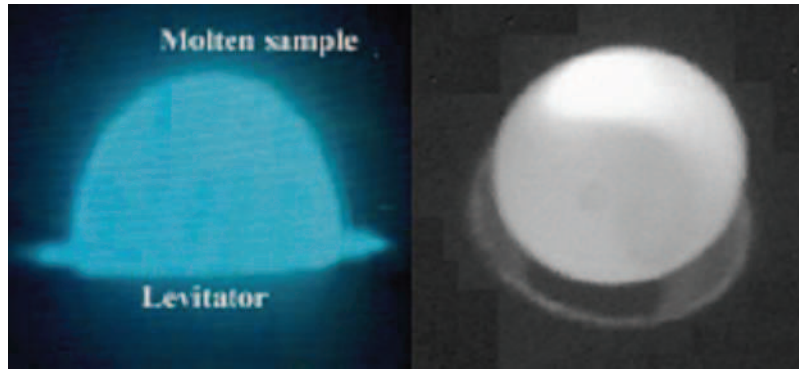


Figure 3.5 : Images d'une bille liquide prises par les caméras horizontale (gauche) et verticale (droite)

Mesure de la Température

La mesure de la température est une phase importante de l'expérience. En effet, la qualité des résultats obtenus dépend fortement de la détermination de la température. Nous la mesurons par pyrométrie optique car elle permet une mesure sans contact. De plus, cette technique est facile d'utilisation. Il est toutefois nécessaire de connaître l'émissivité spectrale de l'échantillon afin de dériver la température réelle T de la température apparente T_a mesurée par le pyromètre suivant l'équation :

$$\frac{1}{T} - \frac{1}{T_a} = \frac{\lambda}{C_2} \ln \epsilon_\lambda \quad (3.1)$$

où C_2 est la constante de radiation secondaire de Planck ($=1.4388$ cm K) et ϵ_λ est l'émissivité spectrale du matériau à la longueur d'onde de travail λ du pyromètre. Quand elles sont référencées dans la littérature, on utilise les valeurs des émissivités publiées. Si cela n'est pas le cas, une calibration du pyromètre est alors nécessaire. Pour cela, il suffit de comparer la température de cristallisation de l'échantillon avec la valeur attendue sur le diagramme de phase [41]. Ceci est illustré sur la figure 3.6 qui montre l'évolution de la température lors du refroidissement d'une bille d'alumine fondue en lévitation aérodynamique, après coupure du chauffage laser. Le maximum du pic de cristallisation est proche de la température de fusion du matériau (2054°C) et cette valeur est utilisée pour la calibration du pyromètre.

Une autre forme de pyromètre que l'on utilise également est le pyromètre bi-couleur (pyromètre à double longueur d'onde). L'utilisation de ces pyromètres nous affranchit ainsi de la calibration étant donné qu'il n'est plus nécessaire de connaître l'émissivité du matériau étudié.

Les températures mesurées pendant les expériences sont généralement très stables. Seules quelques petites variations périodiques peuvent intervenir de $\pm 30\text{K}$ dues à

la rotation de l'échantillon.

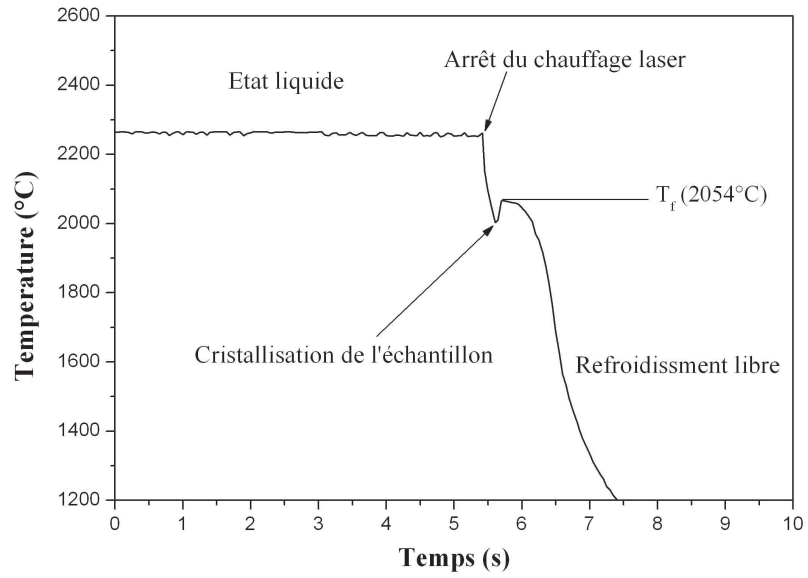


Figure 3.6 : Courbe de refroidissement d'une bille d'alumine liquide après coupure du chauffage.

3.2 Etude structurale de FeO liquide

Nous avons vu que pour les verres, les études structurales pouvaient être difficiles. Ceci est aussi le cas à haute température même pour des composés relativement simples. Dans la suite, nous présentons une étude sur FeO liquide où la combinaison de différentes techniques va permettre de lever des contradictions qui ne permettaient pas de définir précisément la structure du liquide.

3.2.1 Contexte de l'étude

Dans sa thèse de doctorat, G. Wille [99] a étudié les oxydes de fer liquides en utilisant notamment la diffusion et l'absorption des rayons X ainsi que la diffusion de neutrons. Les nombreuses données obtenues au cours de cette étude n'ont pas permis de conclure et de proposer une structure pour FeO cohérente avec l'ensemble des résultats expérimentaux. En particulier, de nombreuses contradictions ont été mises en évidence.

A l'état solide, la phase stable de l'oxyde de fer FeO présente une structure cristallographique de type NaCl contenant des lacunes de fer donnant une large gamme de compositions Fe_{1-x}O avec x variant entre 0.05 et 0.15. Dans tous les cas, les ions Fe²⁺ sont entourés de 6 voisins oxygène à une distance moyenne variant entre 2.19 Å pour $x = 0.05$ (Fe_{0.95}O) à 2.12 Å pour $x = 0.15$ (Fe_{0.85}O). Sa densité est de 5.7 et son point de fusion est de 1370°C.

Les lacunes en Fe²⁺ engendrent l'apparition d'une proportion d'ions Fe³⁺ dans la structure.

Dans le travail de thèse précédent, la composition $x = 0.075$ a été étudiée et les résultats expérimentaux trouvés sont résumés dans le tableau 3.1.

Fe-O					
EXAFS		Diffusion Rayons X		Diffusion Neutrons	
r (Å)	CN	r (Å)	CN	r (Å)	CN
2.12	5.5	1.96	5.7	1.95	

Table 3.1 : Récapitulatif des paramètres structuraux obtenus par G. Wille.

La distance Fe-O trouvée par EXAFS (proche de celle du solide) est loin de celle mesurée par DRX qui est confirmée par la diffusion neutronique. Les coordinences trouvées par EXAFS et DRX sont identiques mais ne sont pas en accord avec les mesures de densité effectuées par des techniques de traitement d'images. En particulier, une densité de 4.35 a été trouvée dans FeO à l'état liquide [65], ce qui correspond à

une baisse de densité d'environ 24% à la fusion. Les résultats neutroniques étaient trop récents lors de la rédaction de la thèse et seules les distances ont été calculées à partir d'une transformée de Fourier directe de la mesure. Il n'y a donc pas de valeurs de coordinence.

Les distances obtenues par les techniques de diffraction sont calculées par une transformée de Fourier du facteur de structure $S(Q)$ et sont relativement précises car elles ne nécessitent pas de corrections comme l'EXAFS. On peut donc supposer que ces valeurs sont proches de la réalité.

Comparé au solide où la distance Fe-O est de 2.15 Å, on observe donc une réduction de la distance interatomique sans changement de coordinence.

Il a aussi été montré par diffraction des rayons X [99], que l'échantillon ne contient que du FeO après le refroidissement et qu'il n'y a donc pas de variation de sa composition chimique.

Si on regarde les rayons ioniques du fer (II) en symétrie octaédrique [85], la seule possibilité d'avoir cette réduction de la distance FeO sans changement de coordinence est de supposer une transition haut spin / bas spin à la fusion. Afin de lever les contradictions précédentes et de permettre de conclure sur la structure de ce composé, nous avons donc décidé d'étudier l'existence de cette transition.

3.2.2 Résultats Expérimentaux

Etude de la transition de Spin dans FeO

Les états de spin dans FeO

Dans son état libre l'ion Fe²⁺ se trouve dans un état électronique : $[Ar]3d^6$. Dans le cas de FeO en configuration octaédrique (liaison avec 6 ligands oxygène), il y a une levée de dégénérescence des orbitales d en niveaux de symétrie t_{2g} triplement dégénérés et e_g doublement dégénérés dont l'énergie est plus haute que t_{2g} (figure 3.7).

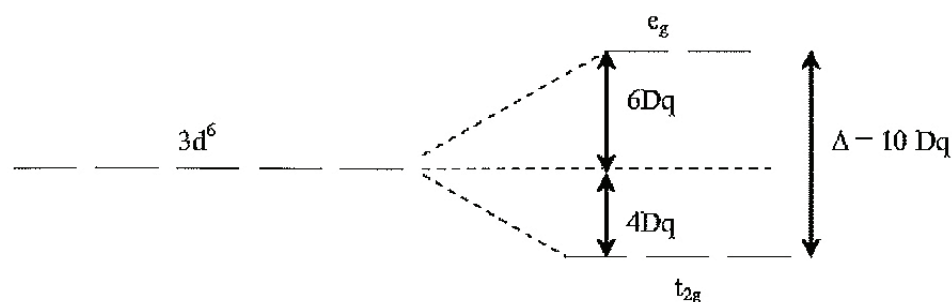


Figure 3.7 : Représentation schématique du niveau électronique $3d$ dans le cas du FeO.

La différence d'énergie $\Delta = 10D_q$ qui sépare ces deux niveaux correspond à l'énergie du champ cristallin et selon sa valeur, les électrons peuvent se répartir de deux façons différentes (figure 3.8) :

- Si $\Delta < \Pi$ (énergie d'appariement des électrons), il sera plus facile de peupler les orbitales de plus haute énergie e_g que d'apparier les électrons dans l'orbitale t_{2g} . Dans ce cas, les électrons vont occuper le maximum d'orbitales possibles suivant la règle de Hund. Dans le cas de FeO, il y aura donc quatre électrons célibataires et le spin électronique résultant S est égal à 2. C'est l'état haut spin (HS).
- Si $\Delta > \Pi$, il sera plus facile d'apparier les électrons. Dans le cas de FeO la configuration la plus stable sera donc avec 6 électrons appariés dans le niveau d'énergie t_{2g} donnant un spin résultant S égal à 0. C'est l'état bas spin (BS).

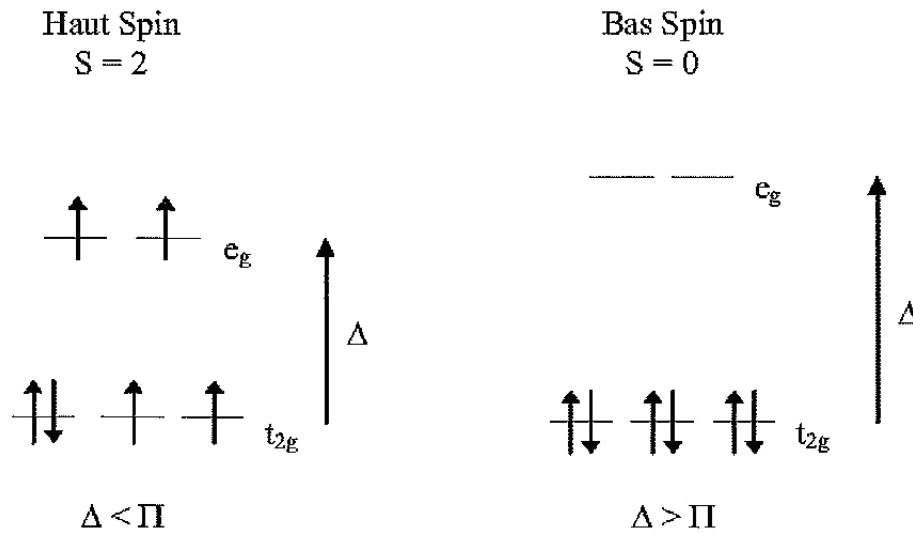


Figure 3.8 : Répartition des électrons selon 2 cas : Haut spin (à gauche) et Bas spin (à droite) pour le système FeO.

Une transition de spin peut être induite par une perturbation externe comme les variations de température ou de pression, des excitations électromagnétiques ou l'application de champs magnétiques élevés.

Afin d'étudier l'existence d'une telle transition, Rueff et coll [77] ont montré que la Photoémission de rayons X (XES) était un outil idéal. En particulier, l'étude des raies d'émission K_β , comme nous allons le voir, permet d'avoir des informations précises sur les états de spin. Nous avons donc utilisé cette technique pour mettre en évidence une éventuelle transition de spin HS-BS à la fusion dans FeO.

Expériences

Les expériences ont été réalisées sur la ligne de lumière ID16 de l'ESRF avec le spectromètre dispersif à cercle de Rowland. Nous avons travaillé au dessus du seuil d'absorption du Fer (7112 eV) à une énergie de 7800 eV. Afin d'étudier l'état fondu, nous avons développé pour cela un dispositif de lévitation aérodynamique spécialement adapté à l'étude des excitations électroniques sur les liquides fondus.

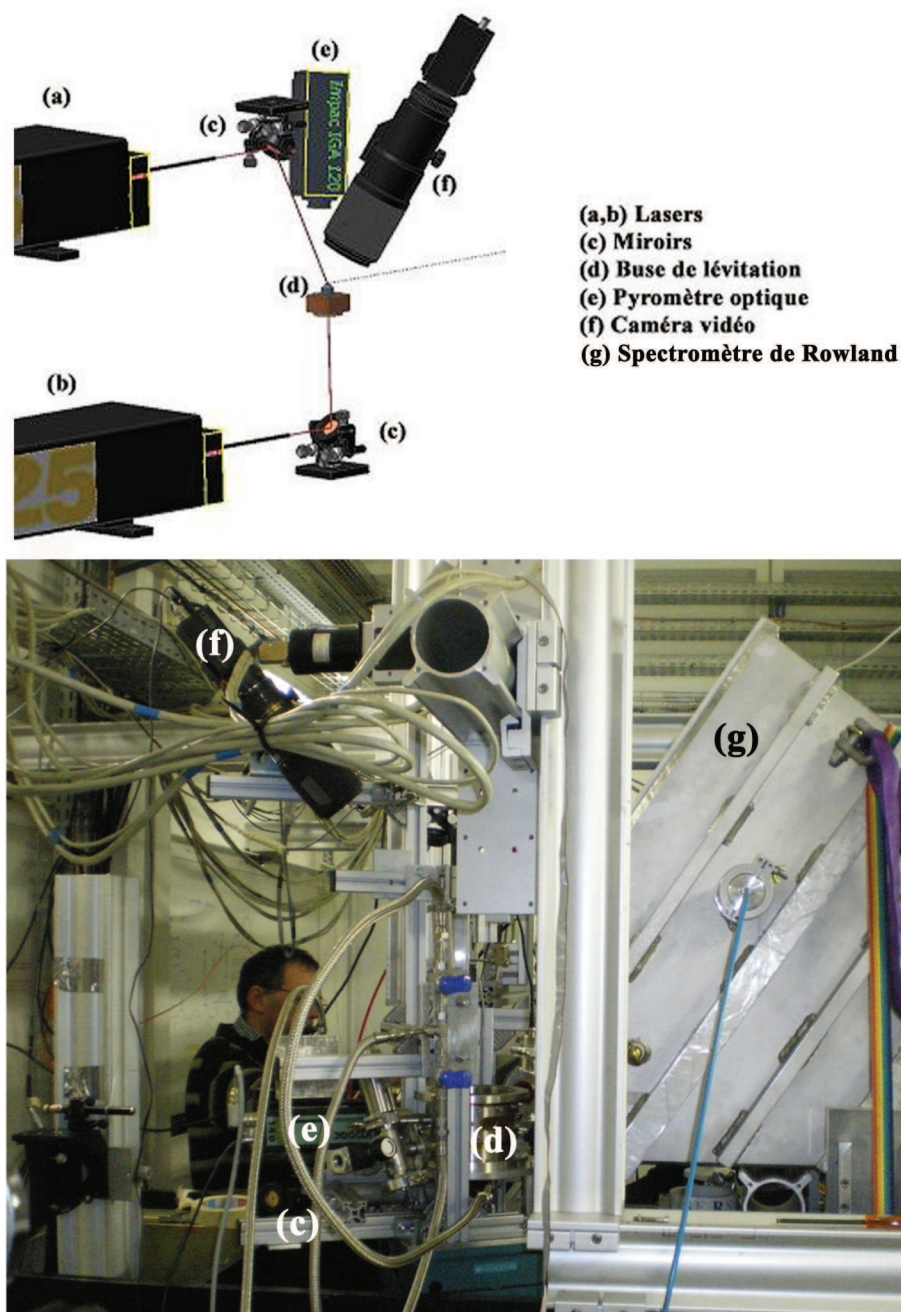


Figure 3.9 : Vue schématique et photographie du montage expérimental installé sur la ligne ID16 à l'ESRF avec le spectromètre dispersif à cercle de Rowland.

Les oxydes de fer étant très sensibles à la pression partielle d'oxygène, la chambre

est préalablement pompée puis remplie avec le gaz de lévitation avant de chauffer l'échantillon. Le gaz utilisé est de l'argon normal contenant 5ppm d'oxygène, suffisant pour garder la stoechiométrie de FeO.

La figure 3.9 représente une vue schématique et une photo du montage expérimental de lévitation aérodynamique installé sur la ligne ID16.

A température ambiante, FeO est dans l'état HS et le spectre d'émission $K\beta$ présenté sur la figure 3.8 se caractérise par un pic principal $K\beta_{1,3}$ positionné à une énergie de 7058 eV et un pic satellite $K\beta'$ localisé à une énergie plus faible.

Les raies d'émission $K\beta$ correspondent à des transitions électroniques entre les niveaux d'énergie 3p et 1s. Tsutsumi et coll [91] ont montré que la raie $K\beta'$ résulte des interactions d'échange entre les électrons des niveaux 3d partiellement remplis et le trou créé dans le niveau p lors de l'émission $K\beta_{1,3}$. Ils ont aussi montré en particulier que le rapport des intensités I'/I des raies $K\beta'$ et $K\beta_{1,3}$ était fonction du spin total du niveau 3d :

$$\frac{I'}{I} = \frac{2S}{2S + 2} \quad (3.2)$$

Comme l'ont montré Rueff et Coll [77] dans le cas de FeS, ce modèle simple, même s'il n'est pas parfait, permet de définir qualitativement les changements attendus lors d'une transition de spin.

Dans le cas de FeO, le passage d'un état HS ($S = 2$) à un état BS ($S = 0$) devrait donc se caractériser par une disparition de la raie $K\beta'$ ($I'/I = 0$). La figure 3.10 montre aussi les spectres $K\beta$ mesurés à diverses températures dans les états liquide, surfondu et solide. La présence de la raie $K\beta'$ sur tous les spectres montre que le Fer se trouve dans l'état HS quelle que soit la température. Les petits changements observés dans la région spectrale entre les deux pics sont dues à l'élargissement des raies $K\beta_{1,3}$ et $K\beta'$ avec la température.

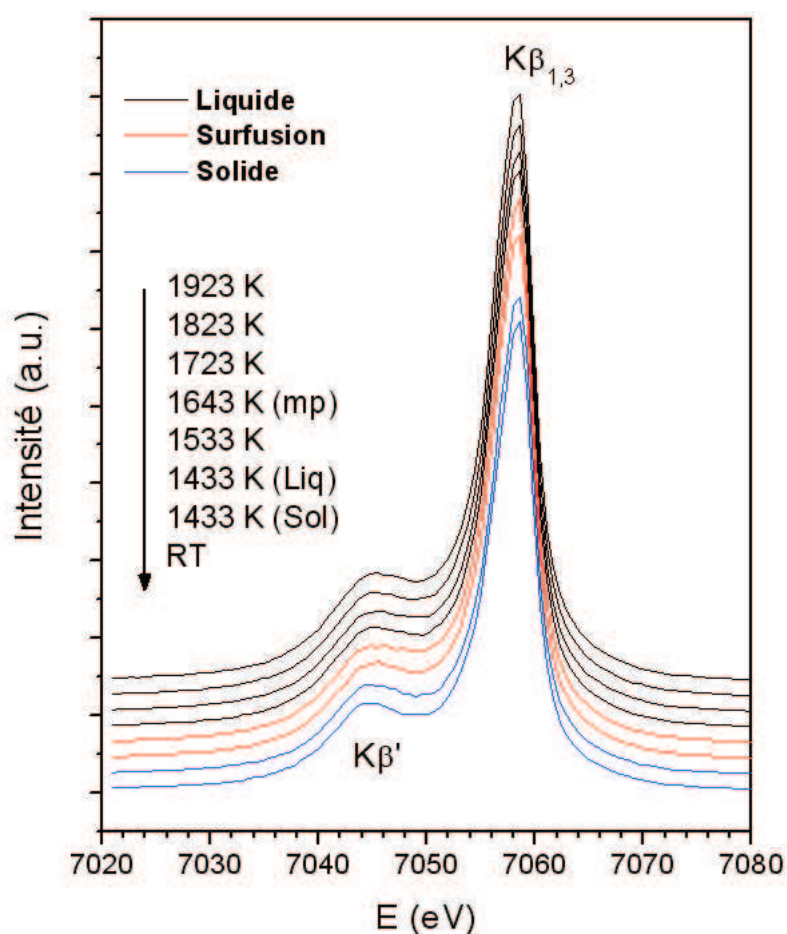


Figure 3.10 : Spectres d'émission $K\beta$ de FeO à différentes températures à l'état liquide (1923 à 1643 K), dans l'état surfondu (1533 et 1433 K) et dans le solide à 1433 K.

Cette expérience montre qu'il n'y a pas de transition HS-BS au moment de la fusion de FeO et permet de conclure que les coordinences obtenues précédemment par EXAFS et DRX ne sont pas correctes.

Dans sa thèse, G. Wille mentionne le fait que les difficultés expérimentales peuvent laisser supposer que l'échantillon n'était pas entièrement fondu. Ceci pourrait expliquer les valeurs EXAFS sont proches de celles du solide à la fois pour les distances et les coordinences. Ceci n'est pas possible avec les neutrons où l'on sonde la totalité de l'échantillon et qu'une partie solide donnerait automatiquement des raies de diffraction non observées. Côté diffusion de rayons X, la mesure se fait sur le haut de l'échantillon à l'endroit où frappe le laser et l'échantillon est liquide à cet endroit. Néanmoins une partie solide en dessous pourrait perturber le calcul de la coordinence. Ceci a déjà été observé sur Al₂O₃ où une coordinence 6 est trouvée sur des échantillons liquides autosupportés [68] et une coordinence 4 est trouvée sur des échantillons en lévitation [51].

Des problèmes de fluorescence aussi mentionnés dans la thèse, en grande partie

résolus, pourraient aussi perturber les calculs de coordinences.

Pour aller plus loin dans l'étude structurale, nous avons donc décidé d'exploiter les résultats neutroniques obtenus précédemment en calculant la coordinence FeO et de refaire des mesures de DRX sur la ligne lumière ID11 à l'ESRF (Grenoble). Celles-ci ont été réalisées à haute énergie (100keV) et en transmission, permettant ainsi de s'affranchir des problèmes précédents :

- La mesure à haute énergie (loin du seuil du fer) permet d'une part d'éviter les problèmes de fluorescence du fer (fluorescence négligeable comparée à la diffusion) et d'autre part d'obtenir une gamme en Q plus importante et ainsi une meilleure résolution dans l'espace réel.
- La mesure en transmission permet de confirmer que l'échantillon est complètement fondu.

Nouvelle étude structurale

Mesures

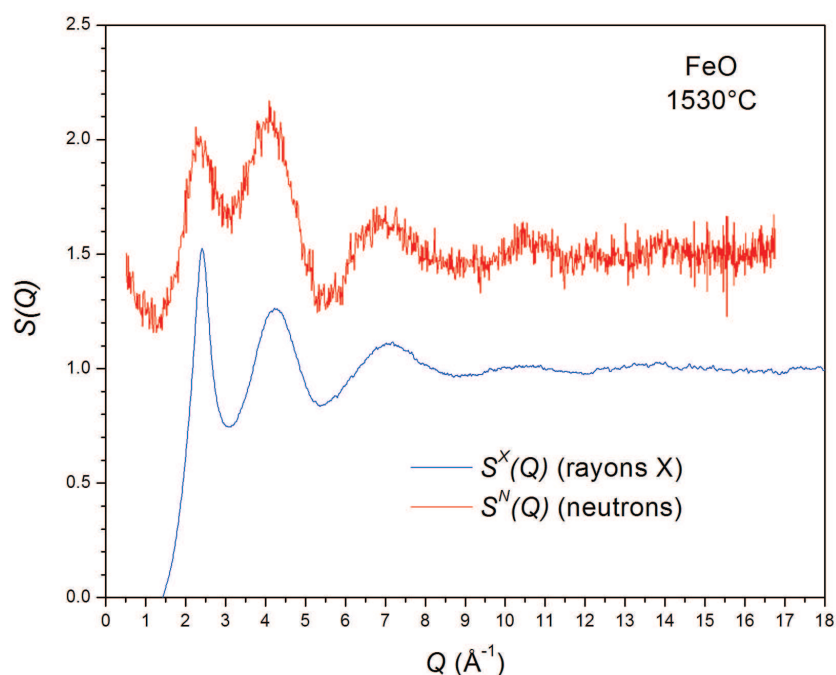


Figure 3.11 : Facteurs de structure de FeO mesurés à 1530°C avec les rayons X $S^X(Q)$ et les neutrons $S^N(Q)$.

La figure 3.11 présente les facteurs de structure $S^X(Q)$ obtenus par diffusion de rayons X et $S^N(Q)$ obtenus par diffusion de neutrons pendant la thèse de G. Wille, en utilisant le montage décrit par Hennet et coll. [42]. La mesure avec les rayons X

a été effectuée à une énergie de 101.9keV sur la ligne ID11 de l'ESRF en utilisant le montage présenté sur la figure 3.12 avec un temps d'acquisition de 1 minute.

Comme pour l'expérience de photoémission, la chambre est préalablement pompée puis remplie avec le gaz de lévitation (Argon avec 5ppm d'oxygène) avant de chauffer l'échantillon.

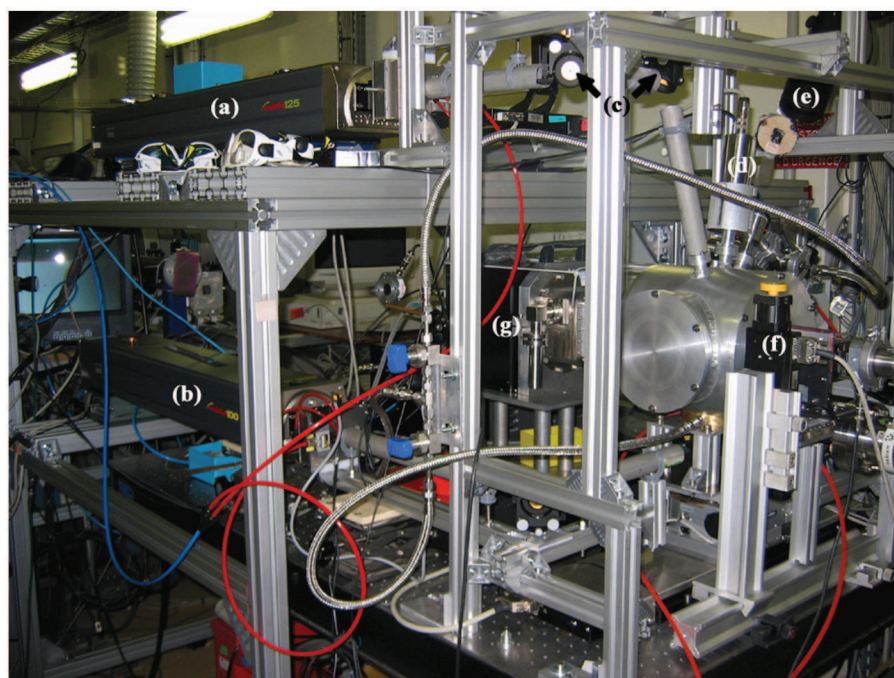
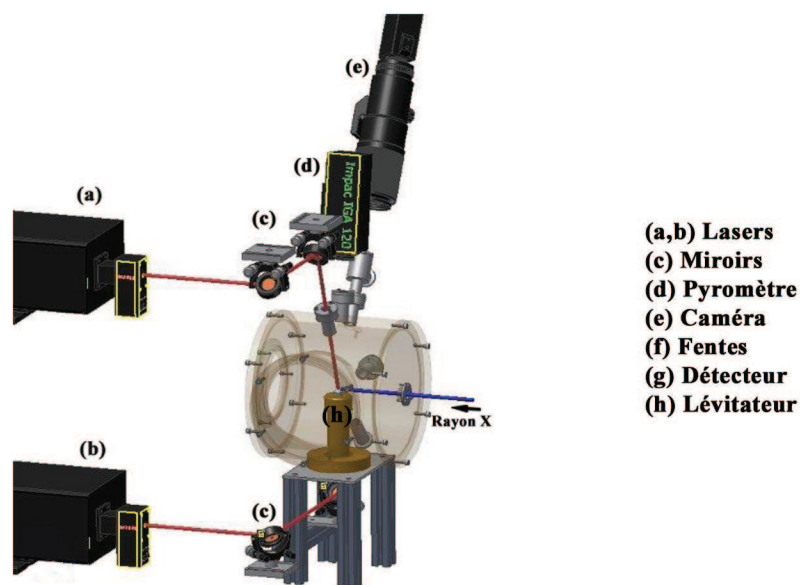


Figure 3.12 : Vue schématique et photographie du montage expérimental installé sur la ligne ID11 à l'ESRF.

Avec les neutrons, la taille des échantillons en lévitation est très petite comparée

aux dimensions du faisceau et le flux incident plus faible qu'avec les rayons X. La statistique obtenue est donc beaucoup moins bonne malgré des temps d'acquisition de quelques heures.

La figure 3.13 présente les fonctions de corrélation de paires $g^X(r)$ et $g^N(r)$ obtenues par transformée de Fourier de $S^X(Q)$ et $S^N(Q)$. Le premier pic à 1.95 ± 0.03 Å sur la courbe $g^X(Q)$ correspond à la plus courte distance Fe-O. Sa position est à 1.96 ± 0.02 Å sur la courbe $g^N(Q)$. Le second pic de $g^X(Q)$ centré à $3.20 \text{Å} \pm 0.06$ Å est une combinaison des contributions dues aux liaisons O-O et Fe-Fe.

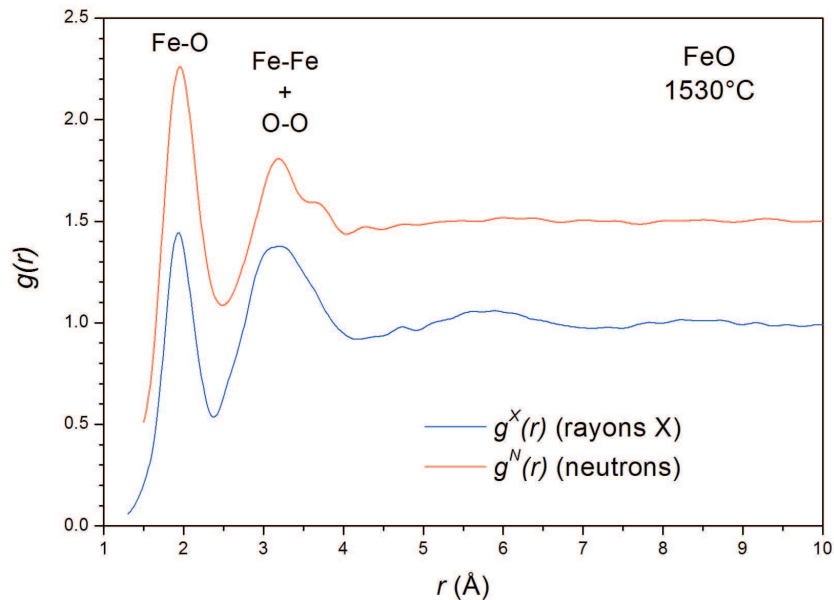


Figure 3.13 : Fonctions de corrélation de paires de FeO à 1530°C obtenues avec les rayons X $g^X(r)$ et les neutrons $g^N(r)$.

En calculant l'air sous le premier pic de $T^X(r) = 4\pi\rho r g^X(r)$ et $T^N(r)$, on trouve respectivement des coordinences pour Fe-O de 4.5 et 4.3 ± 0.5 . Si le Fer est en coordinence 4, alors l'angle des liaisons O-Fe-O est de 109.5° (angle d'un tétraèdre) et la plus courte distance O-O est donc égale à $r_{Fe-O} \times 1.633 = 3.2 \text{Å}$. Le second pic de $g^X(r)$ pourrait donc correspondre à la distance O-O et l'épaule visible à droite de ce pic (mieux défini avec les neutrons à $3.66 \text{Å} \pm 0.04$) aux corrélations Fe-Fe.

Néanmoins, d'après les équations 3.3 et 3.4 qui définissent le poids de chaque fonction de corrélation de paires partielles, $g_{O-O}(r)$ ne représente que 5% de la fonction $g^X(r)$ totale et moins de 8% de la somme des contributions O-O et Fe-Fe. Le deuxième pic et l'épaule dans la fonction $g^X(r)$ reflètent donc essentiellement la contribution des liaisons Fe-Fe.

$$G_{FeO}^N(r) = 0.47G_{Fe-O} + 0.38G_{Fe-Fe} + 0.15G_{O-O} \quad (3.3)$$

$$G_{FeO}^X(r) = 0.36G_{Fe-O} + 0.59G_{Fe-Fe} + 0.05G_{O-O} \quad (3.4)$$

La distance interatomique Fe-Fe (r_{Fe-Fe}) peut être calculée par la relation

$$2r_{Fe-O} \sin(\theta/2) \quad (3.5)$$

où θ est l'angle des liaisons Fe-O-Fe. La position du second pic trouvée à 3.20 Å donne donc un angle de liaisons Fe-O-Fe d'environ 110°. Le 3ème pic de $g^N(r)$ à 3.66 Å (épaulement avec les rayons X) donne un angle de liaison Fe-O-Fe d'environ 140°.

Avec les neutrons, la contribution des liaisons O-O passe à 15% de la $g(r)$ totale et à 28% de la contribution O-O + Fe-Fe. Ceci explique en partie que le pic à 3.2 Å est mieux défini dans $g^N(r)$.

Il n'est pas exclu qu'une petite proportion de liaisons Fe-O se trouve encore dans une configuration octaédrique donnant une distance Fe-O autour de 2.1 Å et une distance Fe-Fe et O-O autour de 3 Å. Ceci est néanmoins difficile à mettre en évidence, de même que l'effet des ions Fe³⁺ présents.

On peut aussi noter que les fonctions de corrélations de paires pour les rayons X et les neutrons ne présentent que peu ou pas d'oscillations au dessus de 4 Å montrant que la structure, assez désordonnée, se limite à un ordre à courte distance.

Interprétation

Les expériences de diffraction de rayons X et de neutrons permettent de tirer plusieurs conclusions :

- Le fer est en sites tétraédriques
- La distance Fe-O est de l'ordre de 1.95 Å
- La distance O-O est de l'ordre de 3.2 Å
- Il y a 2 distances Fe-Fe :
 1. la première à 3.2 Å donnant un angle Fe-O-Fe d'environ 110°
 2. la seconde à 3.66 Å donnant un angle Fe-O-Fe d'environ 140°

D'après les observations précédentes, il est possible de proposer un modèle structural cohérent avec l'ensemble des données expérimentales. Ce modèle est représenté graphiquement sur la figure 3.14.

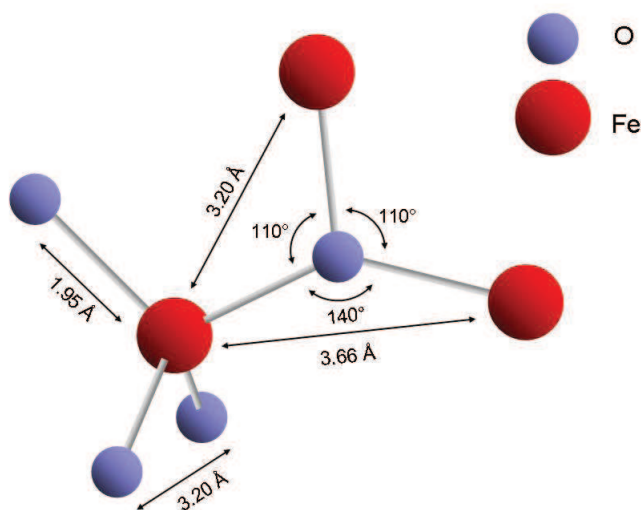


Figure 3.14 : Structure proposée pour FeO à l'état liquide.

3.2.3 Conclusion de l'étude sur FeO

L'utilisation de la photoémission de rayons X a permis de cibler les résultats non-cohérents obtenus par EXAFS et DRX. Les nouvelles mesures de diffusion de rayons X à haute énergie et la diffusion de neutrons montrent que le fer dans FeO passe d'un environnement octaédrique à un environnement tétraédrique à la fusion comme c'est le cas pour l'aluminium dans l'alumine liquide [51]. En combinant les données expérimentales obtenues par diffusion de rayons X et de neutrons, il est possible de définir un modèle structural pour le FeO liquide. Ces résultats sont aussi en accord avec les mesures de densité qui présentent une baisse de 24% à la fusion [65]. Ces mesures, bien qu'à pression atmosphérique, peuvent être intéressantes en science de la terre ou l'oxyde de Fer joue un rôle important.

La ligne Diffabs de SOLEIL, où le CEMHTI a installé un dispositif de lévitation, est maintenant optimisée pour les mesures au seuil du Fe (focalisation dynamique, détecteur multiéléments). Il serait donc intéressant de compléter cette étude par des expériences d'absorption de rayons X. Si l'EXAFS peut être difficile du fait de la réabsorption liée à la forte concentration en Fer, le XANES pourrait être informatif avec l'étude du pré-seuil. En particulier, des informations sur la coordinence FeO et le degrés d'oxydation pourraient être obtenus.

3.3 Etude de la dynamique de CaAl₂O₄

3.3.1 Contexte d'Etude

Afin d'étudier la dynamique dans les liquides, nous avons choisi de travailler sur le composé CaAl₂O₄ à l'état vitreux que nous appellerons CA dans la suite de ce chapitre. En utilisant des méthodes de chauffage conventionnelles, les aluminates de calcium, de formule générale (CaO)_x(Al₂O₃)_{1-x} peuvent être vitrifiés dans une gamme de composition relativement étroite ($0.6 < x < 0.7$ mol%) [87]. En utilisant des techniques sans contact comme la lévitation aérodynamique, il est possible d'étendre le domaine vitrifiable à des compositions x comprises entre 0.37 et 0.75 mol% et de vitrifier la composition équimolaire CA [6]. Ses températures de fusion et de transition vitreuse déterminées par des mesures calorimétriques sont respectivement 1605 et 907°C [61].

A haute température, la structure de ce composé a été étudiée par différentes techniques : diffusion de rayons X [55], diffusion de neutrons [25], XANES [28], RMN [73] et par dynamique moléculaire ab-initio [24]. L'étude de la dynamique est plus difficile et on trouve plusieurs travaux effectués par RMN et Brillouin. En particulier, des mesures de viscosité ont été faites à l'aide d'un viscosimètre par Urbain [92] et montre qu'à l'état fondu, CA est un liquide extrêmement fragile tel que défini par Angell [4].

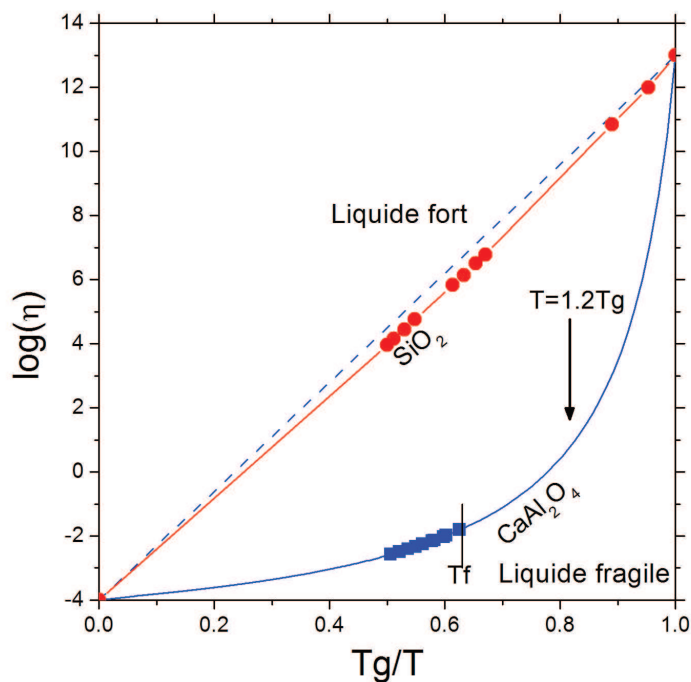


Figure 3.15 : Evolution du logarithme de la viscosité de CA en fonction du rapport Tg/T .

La figure 3.15 montre l'évolution du logarithme de la viscosité de CA en fonction du rapport Tg/T (Plot de Angell). Contrairement à la silice qui est un liquide fort et dont l'évolution de la viscosité suit une loi d'Arrhénius, CA présente une forte évolution de la viscosité au dessus de la température de "crossover" correspondant à $1.2 Tg$. La fragilité du système est définie par la pente de la courbe à Tg :

$$m = \left. \frac{d \log(\eta)}{d(Tg/T)} \right|_{T=Tg} \quad (3.6)$$

Il est donc intéressant de pouvoir étudier la dynamique de ce système dans le liquide et dans l'état surfondu. Sur les synchrotrons et sources de neutrons, la dynamique des liquides peut être étudiée par diffusion inélastique des rayons X et des neutrons. Dans notre cas, cette dernière est limitée à la diffusion quasiélastique. Dans ce travail, nous avons donc combiné ces deux méthodes avec la lévitation aérodynamique afin d'étudier la dynamique de CA à l'état liquide.

Préparation des échantillons

Les échantillons CaAl₂O₄ ont été préparés en utilisant une méthode sol-gel largement utilisée au laboratoire [27].

Une solution de nitrates de calcium est d'abord préparée en mélangeant de l'acide nitrique HNO₃ à l'oxyde CaO. On obtient alors la solution : Ca(NO₃)₂.

De l'acide citrique C₆H₈O₇ est ajouté au mélange de cette solution de nitrate dans les proportions désirées. La solution de citrate obtenue, fortement acide, est homogénéisée à l'aide d'un agitateur puis neutralisée en ramenant son PH à 7 par un ajout d'ammoniaque.

On va former alors un gel de polyacrymalide, qui a pour but de figer la solution en conservant une répartition homogène des espèces présentes et faciliter son passage à l'état solide. Ce gel est obtenu par dissolution d'acrymalide C₂H₃CONH₂ et de méthylènebisacrymalide CH₂(NHCOC₂H₃)₂. Ces deux monomères se dissolvent facilement dans la solution chauffée à 80°C. Leur polymérisation est amorcée par l'ajout d'azobisisobutyronitrile (AIBN).

Une première calcination du gel sous air à 720°C permet d'éliminer une partie des résidus organiques. A ce stade une fine poudre de couleur marron est obtenue. Celle-ci est encore totalement amorphe et contient des espèces carbonées. Une deuxième calcination est effectuée à 1000°C pendant une heure afin d'obtenir la phase cristallisée et éliminer le reste des résidus organiques.

La composition est alors vérifiée par diffraction de rayons X.

Les poudres ainsi obtenues sont compactées sous forme de pastilles à l'aide d'une presse. Les pastilles sont découpées et les morceaux sont placés dans un lévitateur. Ils sont fondus puis solidifiés lors de l'arrêt du laser CO₂. L'échantillon prend alors une forme sphérique. Suivant le diamètre d'échantillons souhaité, la quantité de produit nécessaire est pesée et est placée dans le lévitateur. Cette masse est calculée par la relation :

$$m = \frac{\pi \rho d^3}{6} \quad (3.7)$$

où m et d sont la masse et le diamètre de l'échantillon, ρ est la densité du produit.

Pour la diffusion inélastique des neutrons, nous avons utilisé des échantillons de l'ordre de 4mm de diamètre alors que pour la diffusion inélastique des rayons-X le diamètre était de l'ordre de 2.5mm.

3.3.2 Etude par diffusion inélastique des rayons X (IXS)

Montage expérimental

Les mesures de diffusion inélastique de rayons X ont été réalisées à l'ESRF sur le spectromètre haute résolution de la ligne ID16 décrite en annexe D avec le montage développé par Pozdnyakova et coll. [74] (cf figure 3.16). Nous avons travaillé à une énergie incidente de 23.725 keV donnant une résolution globale de 1.3 meV.

On utilise une buse en aluminium (figure 3.3) posée et fixée sur un support en laiton qui est refroidi par un circuit fermé d'eau. Le chauffage de l'échantillon est effectué par le dessus et par le dessous à l'aide de deux lasers CO₂ de 125 W.

La chambre haute température a une forme cylindrique. Sur un des côtés, une ouverture circulaire en Kapton de 15mm permet l'entrée des rayons X dans la chambre. Le faisceau diffusé par l'échantillon est renvoyé sur un détecteur proche de l'échantillon par un cristal analyseur sphérique en silicium orienté selon les plans (13,13,13). Le système de détection est composé de 9 cristaux analyseurs associés à 9 détecteurs, ce qui permet de mesurer simultanément le signal à 9 positions angulaires donnant une séparation $\Delta Q = 1.6^{-1}$. Nous avons fait des mesures à 2 positions du bras détecteur ($Q_1 = 1 \text{ nm}^{-1}$ et $Q_2 = 1.8 \text{ nm}^{-1}$) donnant un ensemble de 8 positions en Q raisonnablement utilisables. En particulier, du à l'amortissement rapide du signal, il est difficile d'exploiter les mesures pour les valeurs de Q supérieures à 7 nm^{-1} .

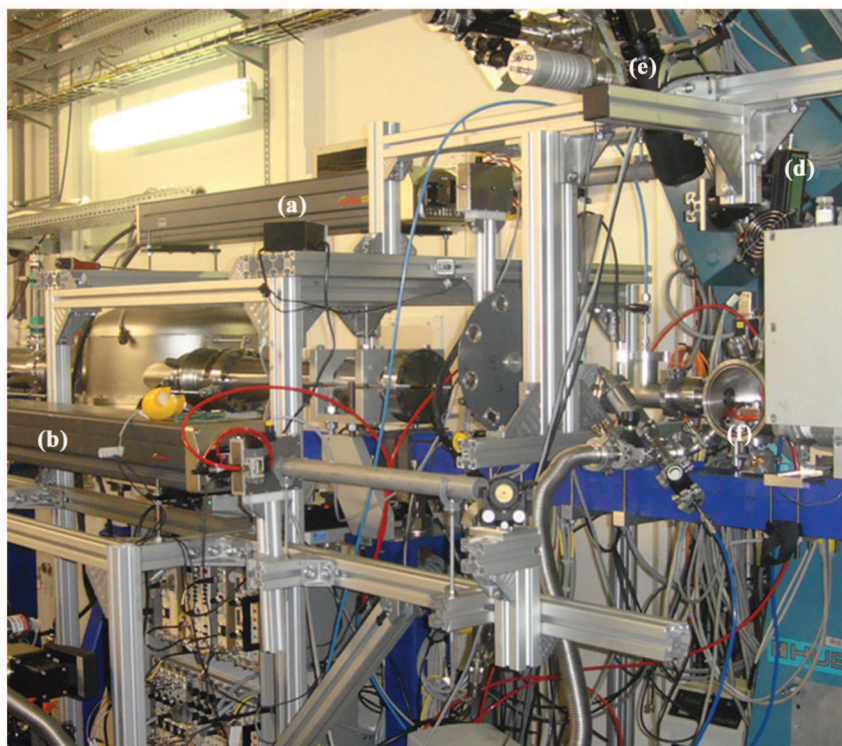
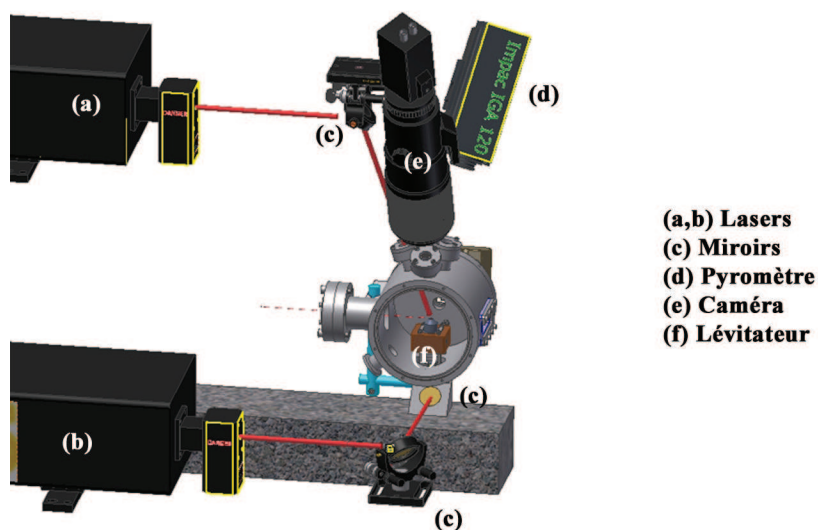


Figure 3.16 : *Vue schématique et photographie du montage expérimental installé sur la ligne ID16 à l'ESRF.*

Après avoir mis l'échantillon sur le lévitateur, la chambre est initialement pompée jusqu'à une pression d'environ 10^{-4} mbar, puis remplie avec le gaz de lévitation jusqu'à pression atmosphérique. Le gaz de lévitation utilisé est de l'oxygène (moins absorbant que l'argon). Par ailleurs, de l'hélium est aussi injecté dans la chambre de manière à réduire encore l'absorption.

L'ensemble du dispositif est géré par ordinateur, ce qui permet un contrôle total

des équipements depuis l'extérieur de la zone expérimentale qui reste inaccessible pendant les mesures.

La mesure

La figure 3.17 montre les intensités $I(Q, \omega)$ de diffusion inélastique des rayons X mesurées sur l'aluminate de calcium CaAl₂O₄ liquide à 1940°C pour 4 valeurs du moment de transfert Q . Dans tous les cas, ces courbes présentent un triplet bien défini composé d'un pic Rayleigh central et de pics Brillouin latéraux symétriques.

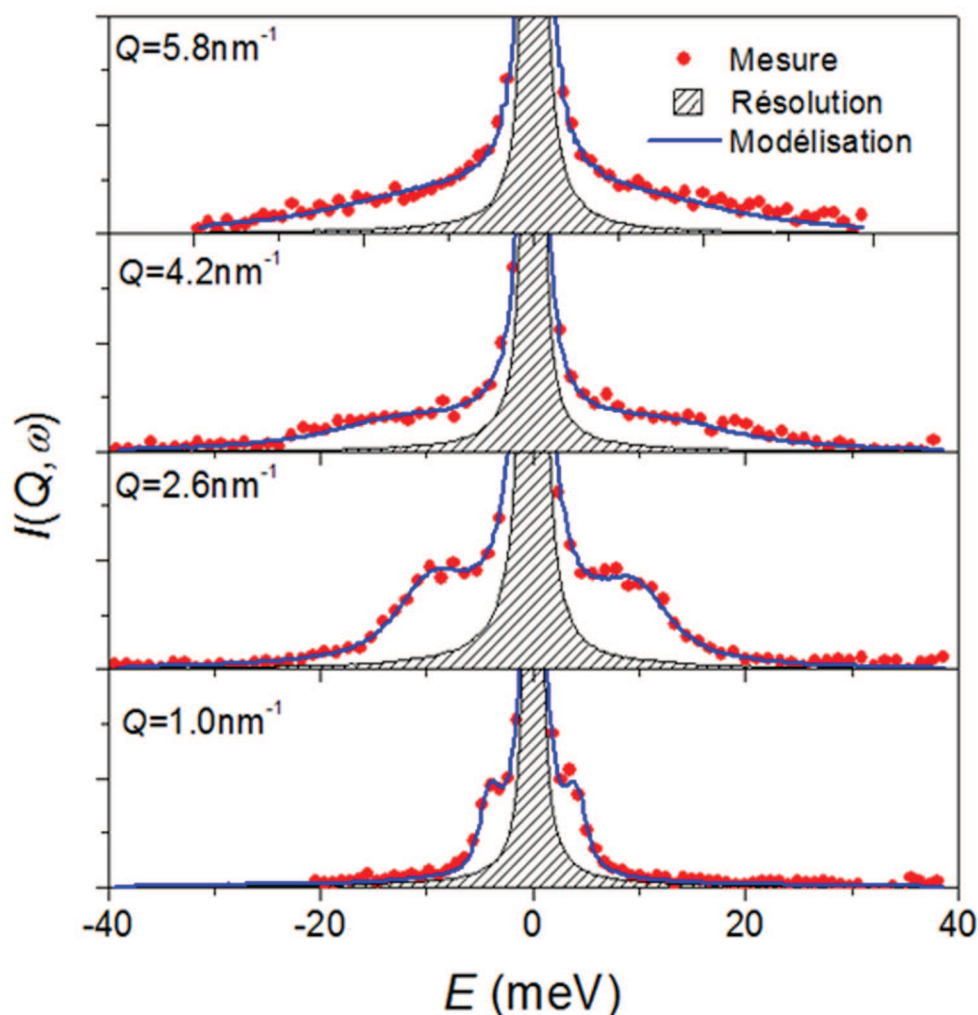


Figure 3.17 : Intensités de diffusion inélastique à 4 valeurs de Q pour CaAl₂O₄ à 1940°C (cercles) comparées à la simulation utilisant le modèle à 2 échelles de temps. La résolution instrumentale est aussi reportée.

Il faut noter que le taux de comptage au niveau des pics Brillouin est assez faible, de l'ordre de 1 à 2 photons par seconde. Cette expérience demande donc des temps d'acquisition relativement longs. Néanmoins, l'excellente stabilité de l'échantillon

permet d'effectuer des mesures pendant plusieurs heures. Généralement, la durée des scans en énergie est de l'ordre de 6 heures pour une position du détecteur.

L'intensité $I(Q, \omega)$ a été modélisée en utilisant les équations 1.45, 1.46 et la fonction mémoire 1.48. Les fonctions de résolution de chaque analyseur sont mesurées avec un échantillon de plexiglass. Celui-ci a une diffusion purement élastique avec une largeur négligeable du pic élastique. Son spectre représente donc la fonction de résolution du système de détection. Les fonctions de résolution sont aussi reportées sur la figure 3.17.

Les mesures $I(Q, \omega)$ sont préalablement corrigées du bruit de fond (mesure réalisée dans les mêmes conditions mais sans échantillon) puis modélisées à l'aide d'un petit programme permettant d'ajuster les courbes par la méthode des moindres carrés. A la fin du calcul, on récupère les paramètres $A(Q)$, $\omega_0(Q)$, $\Gamma_s(Q)$, $\Gamma_\alpha(Q)$ et $\Delta_\alpha(Q)$ qui interviennent dans les équations utilisées. La figure 3.17 présente également le résultat des modélisations pour les 4 valeurs de Q présentées. On peut remarquer que l'accord est raisonnable.

Résultats expérimentaux

Vitesse du son

Dans le formalisme utilisé, la vitesse du son apparente $c_l(Q) = \omega_l(Q)/Q$ ou ω_l est la position des maxima du spectre correspondant au courant longitudinal J_L :

$$J_L(Q, \omega) = \omega^2 S(Q, \omega) / Q^2 \quad (3.8)$$

La figure 3.18 présente la forme des fonctions J_L correspondant aux mesures $I(Q, \omega)$ présentées sur la figure 3.17 ainsi que la position des maxima déterminés.

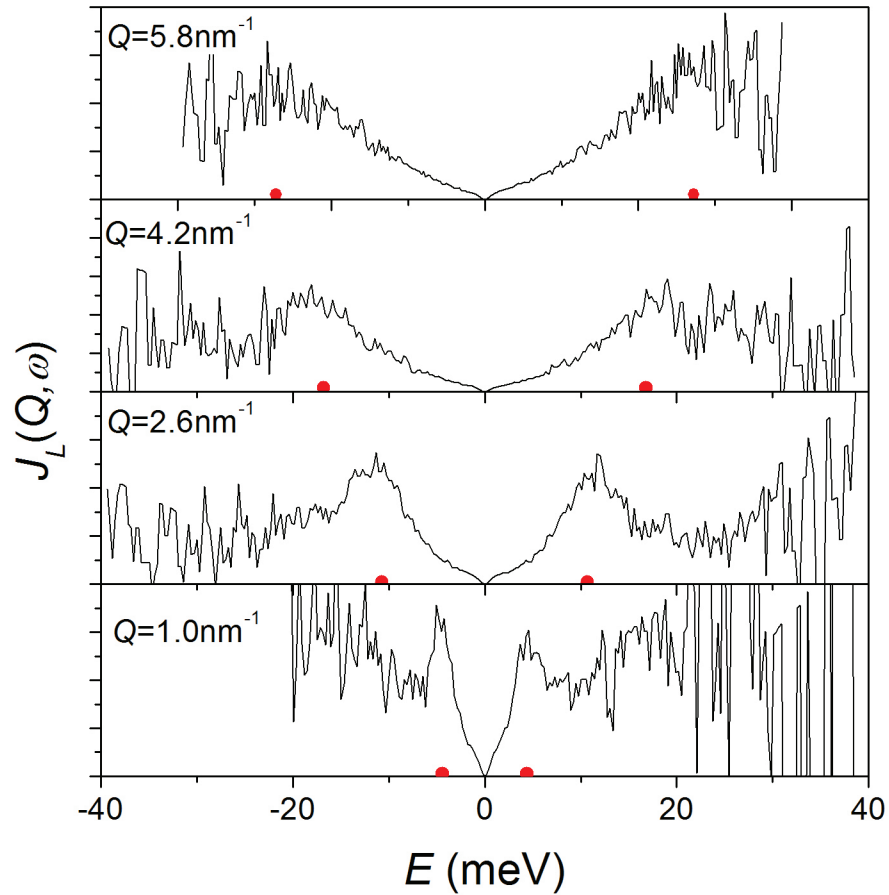


Figure 3.18 : Courant longitudinal à 4 valeurs de Q pour CaAl_2O_4 à 1940°C . La position des maxima est reportée sur la figure.

La vitesse du son isotherme est calculée par la relation : $c_t(Q) = \omega_0(Q)/Q$ en utilisant les valeurs de $\omega_0(Q)$ dérivées des simulations.

La figure 3.19 présente l'évolution de $\omega_0(Q)$ et ω_l en fonction de Q . Ces courbes présentent une évolution linéaire. Les vitesses du son correspondent alors à la pente des droites. On trouve une vitesse du son apparente de 6150 m/s et une vitesse isotherme c_t de 3494 m/s. Cette dernière peut aussi être calculée par spectrométrie Brillouin. En particulier, Vo-Thanh et Coll. [94] ont déterminé une valeur de c_t de 3272 m/s à 1813°C du même ordre de grandeur de ce que l'on a trouvé.

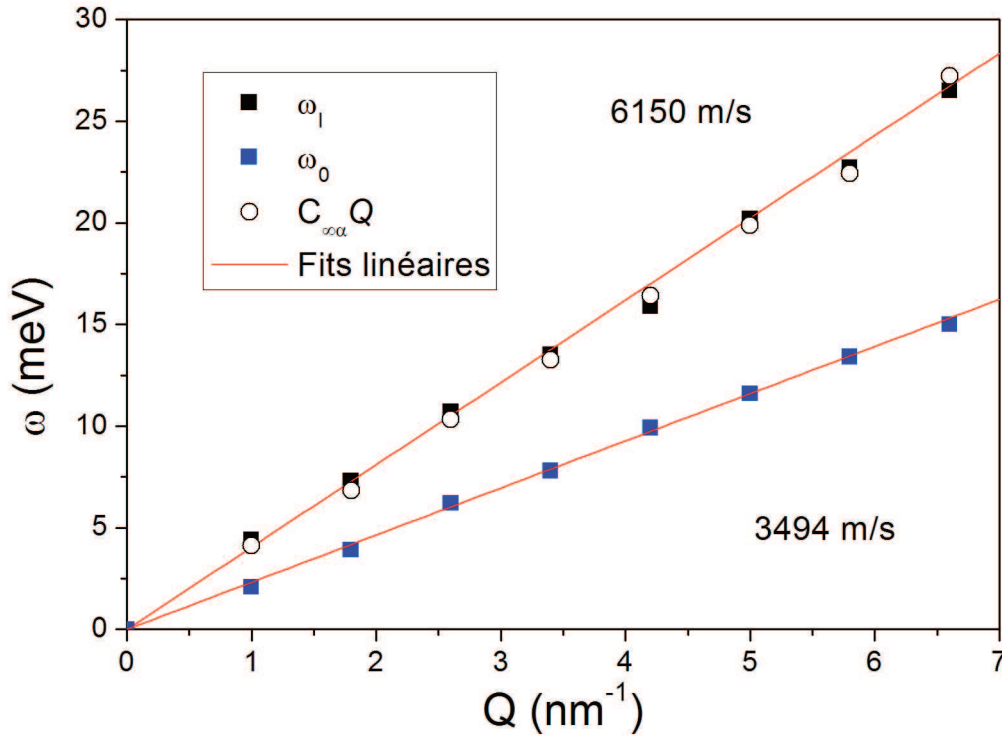


Figure 3.19 : Dépendance en Q et fit linéaire de ω_0 et ω_1 . La limite haute fréquence $C_{\infty\alpha}Q$ est aussi reportée sur la figure.

Comme beaucoup de liquides [82], la vitesse du son apparente est plus grande que la vitesse du son isotherme. Mais comme c'est le cas avec MgAl₂O₄ [74], on ne voit pas de transition entre les comportements purement visqueux et purement élastique, c'est-à-dire la transition entre les vitesses du son basse et haute fréquences. En fait, cette transition doit se passer à des valeurs de Q en dessous de 1 nm⁻¹ qui est la limite de notre étude. Il est donc intéressant de comparer la vitesse du son apparente que nous avons déterminée à la limite haute fréquence associée au processus lent. Cette valeur est calculée par la relation [82] :

$$C_{\infty\alpha} = \sqrt{\omega_0^2(Q) + \Delta_\alpha^2(Q)}/Q \quad (3.9)$$

L'évolution de $C_{\infty\alpha}Q$ est aussi présentée sur la figure 3.18. Comme on peut le voir, la vitesse du son apparente est égale à la limite haute fréquence sur la totalité de la gamme en Q analysée. Ceci implique que le liquide à haute température répond comme un solide à l'excitation haute fréquence. Et la propagation d'une oscillation de densité doit vérifier les équations de mouvement pour un liquide isotrope qui donne la relation de dispersion :

$$\omega^2/Q^2 = (K + \frac{4}{3}G)/\rho \quad (3.10)$$

où K et G sont les modules d'incompressibilité et de cisaillement. En utilisant $\rho = 2.8$ [70] pour CaAl₂O₄ à 1940°C, on obtient une valeur de 106 GPa pour le module élastique $C_{11} = K + 4/3G$. Des mesures ont été effectuées par Yeganeh-Haeri et coll. [102] par spectroscopie Brillouin sur un verre de CaAl₂O₄ et le module élastique a été déterminé à 133GPa. La valeur que nous avons trouvée est donc très proche.

Viscosité et temps de relaxation

Une autre information importante que l'on peut extraire de la fonction mémoire est la viscosité longitudinale $\eta_l(Q)$.

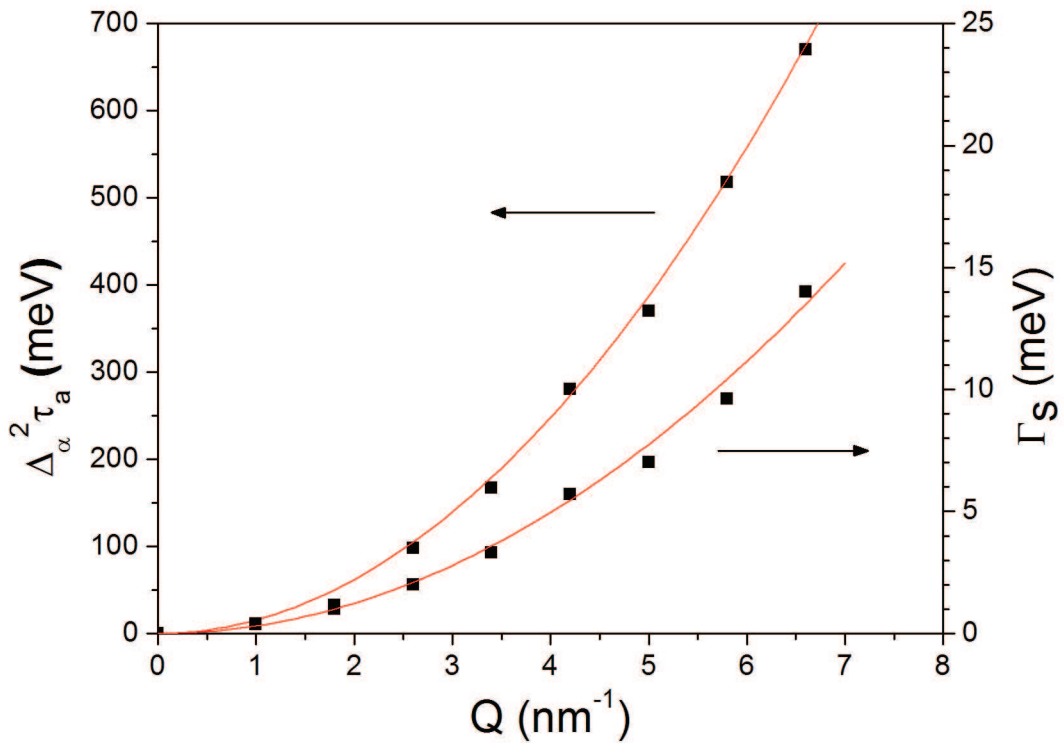


Figure 3.20 : Evolution des contributions à la viscosité des composantes lente et instantannée. Les courbes rouges sont des fits quadratiques.

La figure 3.20 présente les contributions respectives à la relaxation des composantes lente $\Gamma_s(Q)$ et instantannée $\Delta_\alpha(Q\tau_\alpha(Q))$. Ces deux contributions, déterminées à partir de la modélisation de $I(Q, \omega)$, présentent une évolution quadratique. On peut voir que la viscosité associée à la relaxation structurale est dominante sur la totalité de la gamme en Q . Dans notre modèle, la viscosité longitudinale est calculée par la

relation :

$$\eta_l(Q) = \frac{\rho(\Delta_\alpha^2(Q)\tau_\alpha(Q) + \Gamma_s(Q))}{Q^2} \quad (3.11)$$

Une viscosité longitudinale η_l d'environ 70 mPa.s a été trouvée. Cette valeur est du même ordre de grandeur que la viscosité de cisaillement $\eta = 49$ mPa.s déterminée par Urbain [92]. Il faut aussi rappeler que $\eta_l = (4/3\eta + \xi)$ où ξ est la viscosité de volume.

Des mesures récentes ont été faites à des températures plus basses et feront l'objet de la thèse de J. Kozaily.

Le temps de relaxation déterminée par la modélisation est de 1.47 ps. Nous n'avons pas trouvé de données dans la littérature pour faire des comparaisons. Il sera donc intéressant de pouvoir effectuer des modélisations par dynamique moléculaire.

Les neutrons ne sont pas assez rapides pour permettre la mesure des modes acoustiques à l'état liquide. Néanmoins, le processus lent qui contribue majoritairement à la viscosité peut être étudié par diffusion quasi-élastique.

3.3.3 La diffusion quasi-élastique des neutrons X

Après avoir démontré la faisabilité de ce type d'expérience avec la lévitation aérodynamique, nous avons développé, dans le cadre de la thèse, un premier dispositif sur le spectromètre 3 axes IN8 de l'ILL (cf figure 3.21) et nous avons effectué les premières mesures QENS sur CaAl₂O₄ fondu. Nous n'avons pas pu étudier le matériau dans le surfondu car le temps de relaxation augmente assez rapidement en baissant la température et la résolution du spectromètre n'est plus suffisante. Nous avons donc fait uniquement des expériences à deux températures au dessus du point de fusion ($\approx 1600^\circ\text{C}$). Il faut noter que cette technique est très gourmande en temps de faisceau, surtout lorsque les échantillons ne sont pas très gros comme c'est notre cas. Nous avons pu fondre des échantillons de 4mm demandant un temps de comptage global de 24h par température.

Montage expérimental

La figure 3.21 présente une vue schématique et une photographie du montage développé et installé sur l'instrument IN8 à l'ILL (décrit en annexe C) au cours de ma thèse, pour les mesures de diffusion inélastique des neutrons. On utilise une buse en aluminium incluant des ailettes ¹⁰B₄C pour diminuer au maximum la diffusion de l'aluminium qui viendrait totalement parasiter le signal (figure 3.4). La buse est posée et fixée sur un support en laiton qui est refroidi par un circuit fermé d'eau.

Le chauffage de l'échantillon est effectué par le dessus et par le dessous à l'aide de deux lasers CO₂ de 125 W.

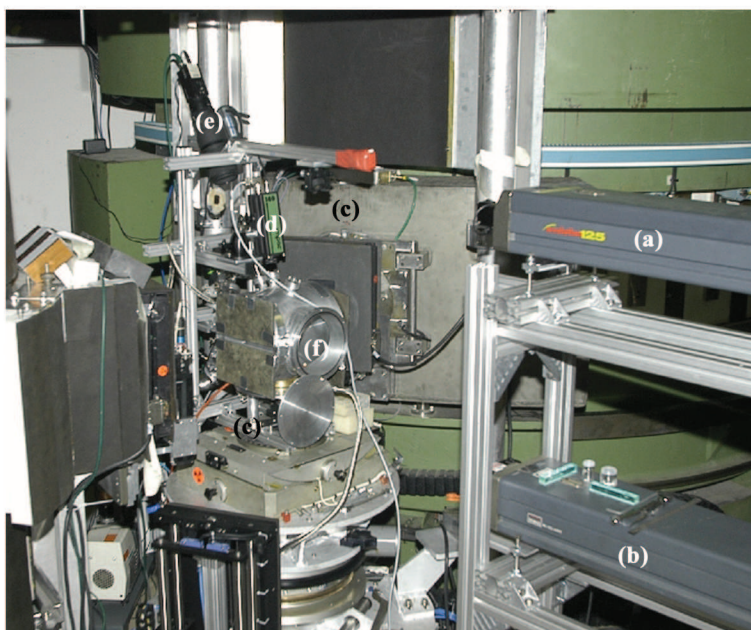
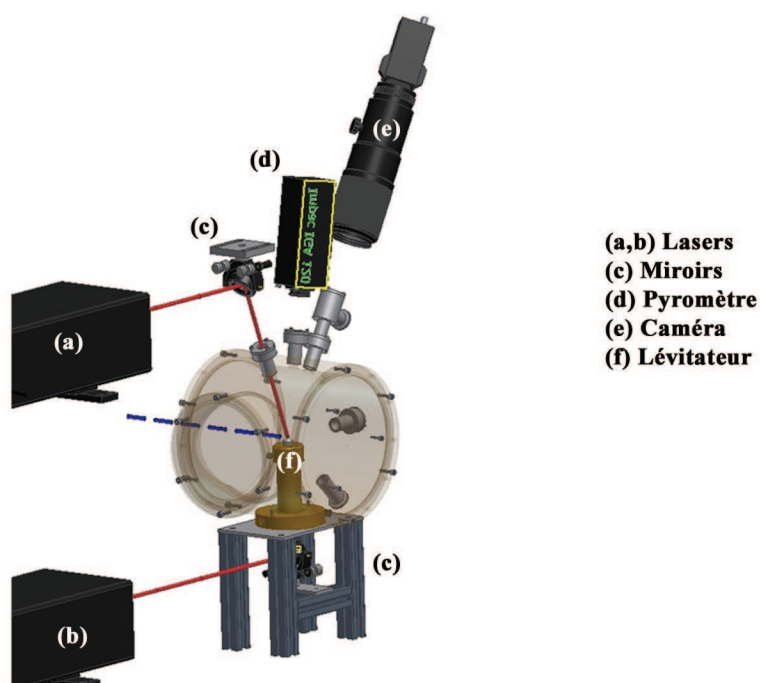


Figure 3.21 : Vue schématique et photographique du montage expérimental installé sur l'instrument.

La chambre haute température a une forme cylindrique. Deux plaques d'aluminium amincies sont placées au niveau des faces d'entrée et de sortie du faisceau de neutrons.

Après avoir mis l'échantillon sur le levitateur, la chambre est initialement pompée jusqu'à une pression d'environ 10^{-4} mbar, puis remplie avec le gaz de lévitation jus-

qu'à la pression atmosphérique. Le gaz de lévitation utilisé est un mélange d'argon avec 3% d'oxygène.

Comme pour tous les montages, l'ensemble du dispositif est géré par ordinateur, ce qui permet un contrôle total des équipements depuis l'extérieur de la zone expérimentale qui reste inaccessible pendant les mesures.

La Mesure

Le principe de la diffusion inélastique est décrit dans le Chapitre 1. Comme pour la diffusion inélastique des rayons X, on mesure l'intensité diffusée à une certaine valeur de Q . Comme l'indique l'équation 1.43, on peut faire varier Q soit en faisant varier k_i , soit en faisant varier k_f .

Bien que normalement on travaille plutôt à k_f constant, dans notre étude, nous sommes obligés de travailler à k_i constant. En effet, le montage de lévitation ne peut pas être déplacé au cours de la mesure du fait de la précision des réglages des faisceaux laser sur l'échantillon. Du fait de la rotation du monochromateur, travailler à k_f constant obligerait à déplacer la position de l'échantillon à chaque valeur de Q . Bien que non conventionnelle, la mesure à k_i constante est toutefois réalisable mais il faut faire attention à apporter un facteur correctif lié à la distribution du flux incident (correction qui est automatique en mode k_f constant). Il s'agit de corrections liées à la réflectivité de l'analyseur. Le facteur $F(k_f)$ qui est une constante si l'on travaille à k_f constant s'écrit dans notre cas sous la forme :

$$F(k_f) = \frac{k_f}{\tan\theta_A} \quad (3.12)$$

où θ_A est l'angle de Bragg de l'analyseur.

Les mesures ont été réalisées à une longueur d'onde incidente de 2.36 Å donnant un vecteur de diffusion de 2.662 Å⁻¹. L'échantillon a été étudié à 2 températures : 1900°C et 2300°C.

La figure 3.22 montre le facteur de structure mesuré sur IN8 avant le début des expérimentations pour déterminer les points de mesures. Il est comparé avec une mesure réalisée sur l'instrument D4c [25].

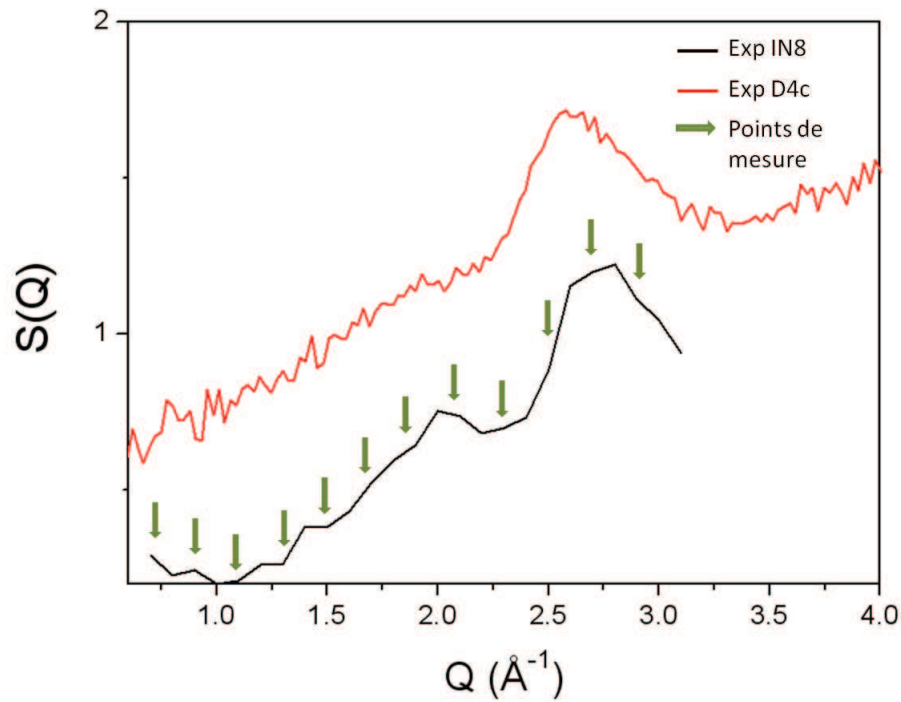


Figure 3.22 : Facteur de Structure $S(Q)$ mesuré sur l'instrument IN8 à l'ILL (en noir) et sur D4c (en rouge) [25].

Douze positions en Q ont été choisies pour faire les mesures : de 0.7 à 2.7 \AA^{-1} avec un pas de 0.2 \AA^{-1} (Les positions sont symbolisées par une flèche verte sur la figure 3.22).

Résultats expérimentaux

Les figures 3.23 et 3.24 présentent les facteurs de diffusion dynamique $S(Q, \omega)$ obtenus aux deux températures à différentes valeurs de Q ainsi que la modélisation.

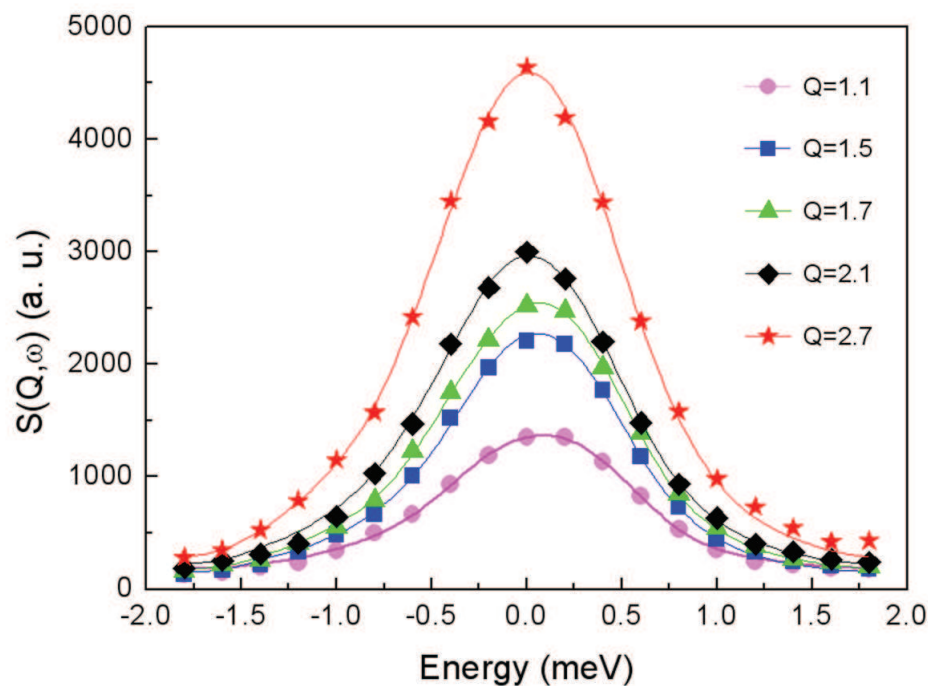


Figure 3.23 : Facteur de structure dynamique $S(Q, \omega)$ pour différentes valeurs de Q à 1900°C .

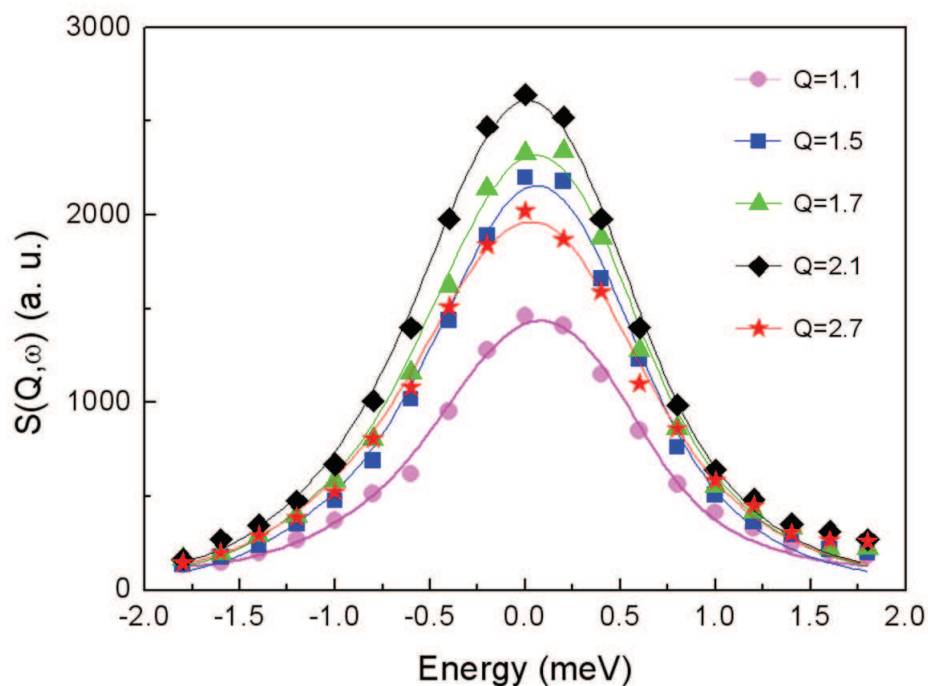


Figure 3.24 : Facteur de structure dynamique $S(Q, \omega)$ pour différentes valeurs de Q à 2300°C .

Nous avons modélisé les spectres pour toutes les valeurs de Q en utilisant le formalisme décrit par Magazù et coll. [58] dans lequel le facteur de structure dynamique s'écrit de la forme :

$$S_{inc}(Q, \omega) = A(Q) \left[F(Q) \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_{transl}(Q)}{\Gamma_{transl}^2(Q) + \omega^2} + (1 - F(Q)) \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_{rot}(Q)}{\Gamma_{rot}^2(Q) + \omega^2} \right] \otimes Res \quad (3.13)$$

En fait, la partie rotationnelle est négligeable et $S(Q, \omega)$ peut s'exprimer uniquement avec la composante translationelle. Les fits présentés sur les figures 3.23 et 3.24 sont en bon accord avec l'expérience.

La largeur Γ_{transl} peut alors être déterminée en fonction de Q et l'évolution est présentée sur les figures 3.25 et 3.26 pour les deux températures 1900 et 2300°C.

A partir de ces courbes, il est possible d'extraire le coefficient de diffusion D en étudiant la limite de Γ_{transl} quand $Q \rightarrow 0$:

$$D = \lim_{Q \rightarrow 0} \frac{\Gamma_{transl}(Q)}{Q^2} \quad (3.14)$$

A partir de ces courbes, on peut calculer des valeurs du coefficient de diffusion : $D = 4.3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ à 1900°C et $D = 18.1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ à $T=2300^\circ\text{C}$.

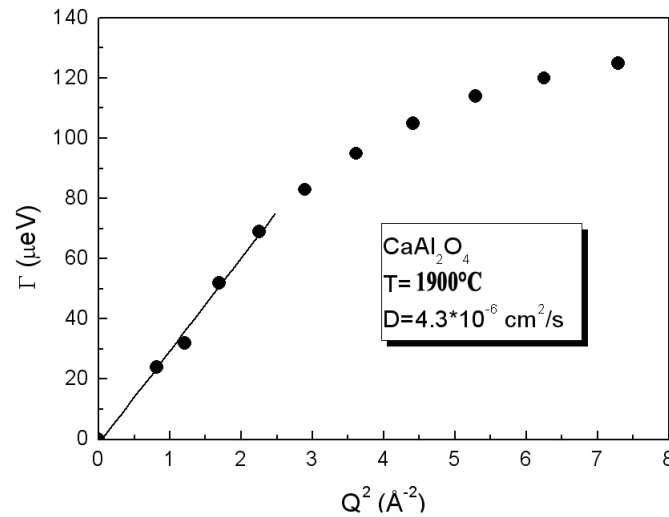


Figure 3.25 : Evolution de la largeur Γ_{transl} en fonction de Q à 1900°C.

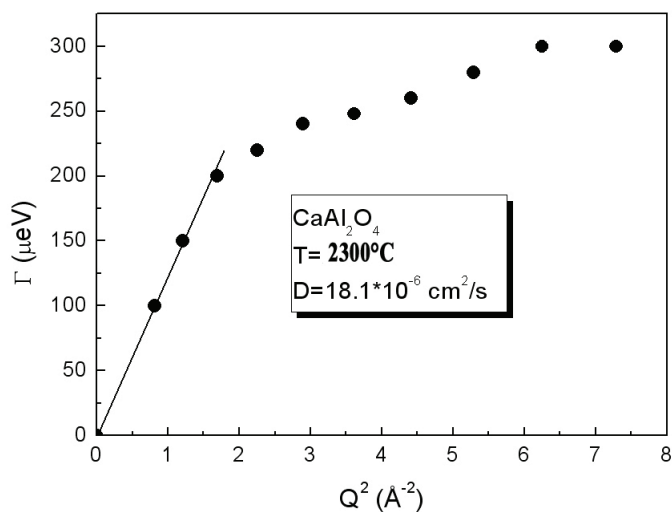


Figure 3.26 : Evolution de la largeur Γ_{transl} en fonction de Q à 2300°C.

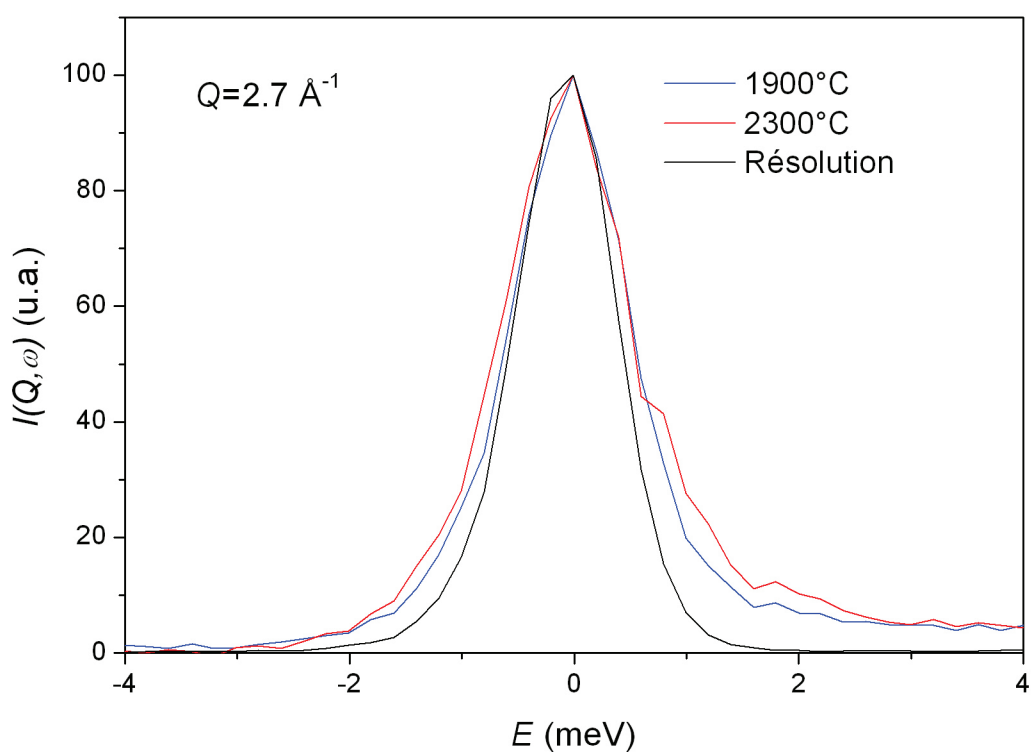


Figure 3.27 : Comparaison des spectres $I(Q, \omega)$ mesurés à 1900 et 2300°C avec la résolution pour $Q = 2.7 \text{ \AA}^{-1}$.

Comme le montre la figure 3.27, la résolution du spectromètre IN8 n'est pas

suffisante pour permettre de calculer le temps de relaxation à l'aide du fit KKW. Nous n'avons donc pas pu aller plus loin dans cette étude. Dans son travail de thèse, J. Kozaily a installé le dispositif de lévitation sur le spectromètre en temps de vol IN6 à l'ILL qui a une bien meilleure résolution. Une étude plus complète sera donc faite plus tard. Le travail effectué ici a permis de démontrer la faisabilité de l'expérience.

3.3.4 Conclusion de l'étude sur CaAl₂O₄

Ces résultats montrent que la diffusion inélastique des rayons X et des neutrons sont capables d'apporter des informations sur la dynamique des liquides. Avec les rayons X, nous avons montré que le modèle viscoélastique à deux temps de relaxation permettait de rendre compte des observations expérimentales. Les neutrons apportent aussi des informations supplémentaires et nous avons adapté, pour la première fois, les techniques de diffusion inélastique à l'aide d'un spectromètre 3 axes. La technique temps de vol apparaît mieux adaptée à l'étude des matériaux désordonnés et le CEMHTI a développé un nouveau dispositif. Les mesures que l'on a faites sont limitées par la statistique qui empêche d'aller très loin en Q . Comme pour la partie structurale, toutes ces mesures demandent donc à être complétées par des calculs de dynamique moléculaire qui permettraient d'en tirer le maximum d'informations.

3.4 Conclusion

La simplicité et la compacité des dispositifs de lévitation aérodynamique, associé au chauffage par laser, permettent de les associer facilement à de nombreuses techniques expérimentales notamment sur les sources de neutrons et synchrotrons.

Comme nous venons de le voir avec les deux études présentées dans ce chapitre, la combinaison de cette méthode de chauffage avec les techniques de diffusion élastique ou inélastique des rayons X et des neutrons permet d'obtenir des informations importantes sur la structure et la dynamique des liquides.

Bien que non utilisées dans cette étude, il est aussi possible de faire des mesures en lévitation par EXAFS et, comme nous l'avons montré avec la photoémission, d'autres techniques expérimentales peuvent aussi être combinées pour obtenir des informations supplémentaires.

La lévitation est donc un outil idéal pour étudier les oxydes fondus.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Dans ce travail, nous avons utilisé différentes techniques expérimentales comme la diffraction des rayons X et des neutrons, l'absorption des rayons X ainsi que la diffusion inélastique des rayons X et des neutrons. Toutes ces techniques, détaillées dans le chapitre 1, nous ont permis de réaliser différentes études.

La première, présentée dans le chapitre 2, est une étude structurale de verres silicatés du type $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ où Ln représente les atomes Sc, Y et La. Pour cela, nous avons combiné des résultats obtenus par diffraction des rayons X et des neutrons. Comme nous l'avons vu, ces verres contiennent 4 types d'atomes donnant une structure assez complexe, composée de 10 paires atomiques différentes. L'approche expérimentale décrite dans le chapitre 2 ne permet pas d'obtenir des informations sur toutes les paires (notamment les paires cation-cation) et nous avons essayé de déterminer les paramètres structuraux (distance interatomique et nombre de coordination) pour trois d'entre elles : Si-O, Al-O et Ln-O.

Pour tous les systèmes étudiés, nous avons trouvé une distance Si-O autour de 1.62 Å avec une coordinence de 4. Ces valeurs correspondent bien à ce qui est attendu pour cette liaison.

Pour les paires Al-O, nous avons trouvé des nombres de coordination légèrement supérieurs à 4 (entre 4.1 et 4.5), cohérents avec les distances interatomiques proches de 1.82 Å. Ces valeurs sont en accord avec les observations effectuées par RMN de ^{27}Al qui mettent en évidence une part non négligeable de site Al en coordinence 5.

En ce qui concerne les paires Ln-O, nous avons pu déterminer des distances interatomiques de façon assez correcte pour Sc-O (autour de 2.13 Å) et pour Y-O

(autour de 2.3 Å). Pour La-O nous avons seulement pu estimer une valeur autour de 2.5 Å. Ceci est dû au fait que dans $g(r)$, contrairement à Sc-O, le pic La-O et dans une moindre mesure le pic Y-O, se superposent au pic correspondant à la distance interatomique O-O trouvée à 2.7 Å. Il est alors difficile de les dissocier. Ceci n'a donc pas facilité la détermination des coordinences pour ces paires qui ne sont donc que des estimations.

Afin d'aller plus loin dans la détermination des coordinences, ces expériences de diffraction ont été complétées par des mesures effectuées par absorption des rayons X. Différents modèles ont été utilisés pour analyser les données donnant une autre estimation des nombres de coordination. Pour Sc-O, la coordinence de 8 trouvée par EXAFS est légèrement supérieure à la valeur trouvée par diffraction (6.7-7.2). Une mesure sur le composé composé référence ScAlO_3 est indispensable pour confirmer ces observations. Pour Y-O, la coordinence obtenue par EXAFS est de l'ordre de 6-7, en bon accord également avec les valeurs calculées par diffraction (6.1-6.6). Pour La-O, les calculs EXAFS donnent une coordinence de 7 très loin de la valeur trouvée autour de 10 par les techniques de diffraction.

Même si nous avons déterminé des distances et des coordinences raisonnables pour les liaisons Sc-O et Y-O, les investigations que nous avons entreprises se sont avérées assez complexes. En particulier, avec La-O, elles ne permettent pas une détermination fiable des paramètres structuraux. Toutefois, à ce stade de l'étude, les pistes que nous avons apportées semblent être un bon point de départ pour les futurs travaux de recherches. Notamment, la combinaison avec les mesures RMN montre que la proportion d' Al^V diminue quand la distance Ln-O augmente.

La première partie du chapitre 3 présente une étude structurale sur FeO à l'état fondu. Pour ce travail, nous avons développé un dispositif pour effectuer des expériences de photoémission de rayons X au seuil du fer qui ont permis de cibler des résultats incohérents obtenus lors de travaux précédents. De nouvelles expériences de diffraction de rayons X ont été réalisées sur FeO autour de 1500°C et combinées avec des données neutroniques existantes au CEMHTI mais non exploitées. Nous avons pu montrer que dans FeO, le fer passe d'un environnement octaédrique à un environnement tétraédrique à la fusion. D'autre part, la combinaison de l'ensemble des données expérimentales obtenues nous a permis de proposer un modèle structural cohérent pour le FeO liquide.

La seconde partie du chapitre 3 est une étude de la dynamique dans le composé CaAl_2O_4 (CA) fondu qui est un liquide formateur de verre. Pour cela nous avons

utilisé, dans un premier temps, la diffusion inélastique des rayons X. Cette technique nous a permis de déterminer différentes propriétés pour le CA à 1940°C. En particulier, nous avons déterminé des vitesses du son apparente et isotherme de 6150 m/s et 3494 m/s. Cette dernière est en bon accord avec des mesures effectuées par spectroscopie Brillouin. En utilisant un modèle viscoélastique, nous avons pu déterminer une viscosité longitudinale de 70 mPa.s dont l'ordre de grandeur est raisonnable et un temps de relaxation de l'ordre de 1.5 ps.

Pour compléter cette étude, nous avons développé un montage expérimental permettant d'effectuer des mesures de diffusion quasiélastique de neutrons sur le spectromètre 3 axes IN8 de l'ILL. Ces mesures, les premières sur des oxydes fondus à très haute température, nous ont permis de démontrer la faisabilité de l'expérience et de déterminer des coefficients de diffusion atomique autour de $4.3 \cdot 10^{-6}$ et $18.1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ à 1900 et 2300°C.

Ce travail a montré l'intérêt de combiner différentes techniques expérimentales pour l'étude des matériaux désordonnés. Pour l'état liquide, ceci est grandement facilité par la simplicité et la compacité des dispositifs de lévitation aérodynamique associée au chauffage par laser qui permettent de les associer facilement à toutes ces techniques d'analyse.

Comme nous l'avons montré, dans le cas des matériaux désordonnés, l'étude structurale se limite à une détermination de l'arrangement moyen des premières couches d'atomes autour de chaque espèce atomique, ce qui donne des informations sur l'ordre local à courte et moyenne distances (distances interatomiques et nombres de coordination). Nous avons vu aussi que dans le cas des matériaux comportant plusieurs éléments, les études structurales sont souvent difficiles car les contributions de toutes les paires atomiques se superposent.

Afin d'aider à l'interprétation des données et d'aller plus loin dans les études expérimentales, une des perspectives de ce travail est d'utiliser des techniques de modélisation comme la dynamique moléculaire *ab-initio*. La combinaison des méthodes expérimentales avec les outils numériques permettrait de réaliser une étude structurale relativement précise sur les échantillons que nous avons présentés. Elle permettrait en particulier de confirmer ou d'infirmer les pistes données pour les paires Ln-O des systèmes $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Les informations obtenues par la dynamique moléculaire *ab-initio* seraient intéressantes aussi bien pour la diffraction des rayons

X et de neutrons que pour l'absorption des rayons X. En effet, avec l'EXAFS cela nous permettrait de ne plus travailler en utilisant des systèmes modèles cristallisés mais d'injecter dans le calcul EXAFS directement les trajectoires calculées pour les systèmes vitreux.

En plus des informations structurales statiques $S(Q)$ et $g(r)$, la dynamique moléculaire permet aussi d'avoir des informations sur la dynamique du système avec la détermination des fonctions dynamiques $S(Q, t)$ et $g(r, t)$. Ceci nous permettrait de comparer les résultats expérimentaux obtenus par diffusion inélastique avec la simulation et d'en tirer un maximum d'informations.

Comme nous l'avons vu, il est intéressant de pouvoir faire de la diffusion inélastique des neutrons, mais ce type de mesures est relativement compliqué. Les expériences que nous avons réalisées sur le spectromètre 3 axes IN8 à l'ILL ont été très concluantes. Toutefois, la résolution du spectromètre 3 axes n'est pas suffisante pour nous permettre d'avoir accès au temps de relaxation du système.

La seconde perspective de ce travail est d'utiliser le système de lévitation sur un spectromètre fonctionnant en temps de vol mieux adapté à nos systèmes. Les premières mesures réalisées sont très prometteuses et seront présentées dans la thèse de J. Kozaily (Université d'Orléans).

ANNEXE

A

L'instrument D4c à l'ILL

Diffusion Élastique des Neutrons

Cette ligne a été décrite en détail par Fischer et coll. [34,35]. C'est un instrument à deux axes optimisé pour les études sur les liquides et les solides amorphes. Il est composé principalement de 3 parties (figure A.1) :

- le monochromateur
- la chambre à vide avec le porte échantillon
- le détecteur

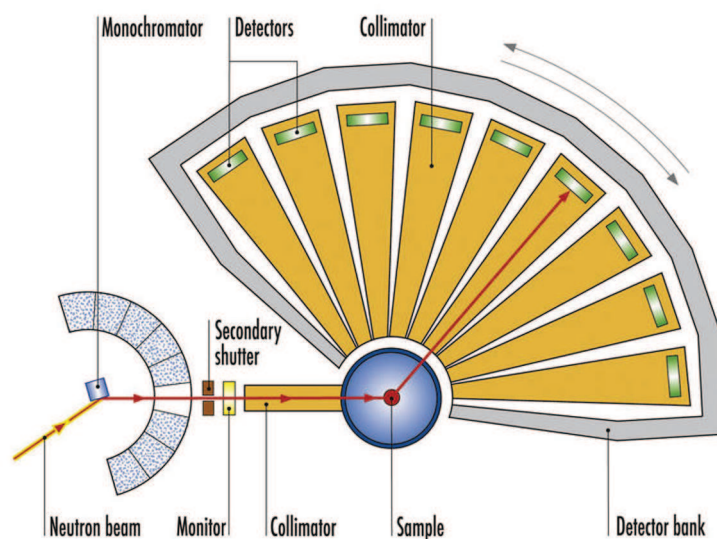


Figure A.1 : Représentation schématique de l'instrument D4c à l'ILL.

Le bloc du monochromateur est composé de trois monochromateurs en cuivre Cu (200), Cu (220) et Cu (331) permettant de travailler respectivement à des longueurs d'onde $\lambda = 0.7, 0.5$ et 0.35 \AA . Tous les monochromateurs permettent de focaliser le faisceau verticalement sur l'échantillon. Des filtres en Iridium et Rhodium permettent de supprimer les harmoniques pour $\lambda = 0.7$ et 0.5 \AA . Un moniteur permettant une bonne transmission du faisceau est placé entre le monochromateur et le jeu de fentes primaires servant à définir la taille du faisceau. Il est utilisé pour les normalisations. Les fentes permettent d'avoir une taille maximale de faisceau de $50 \times 20 \text{ mm}^2$.

La chambre à vide est constituée par un cylindre de 460mm de diamètre et 550mm de hauteur. L'échantillon est placé sur un support à l'intérieur de cette chambre. Un groupe de pompage turbomoléculaire permet d'atteindre un vide secondaire dans la chambre.

L'intensité diffractée est mesurée par un ensemble de 9 détecteurs à localisation linéaire situés à environ 115cm de l'échantillon. Chacun des 9 détecteurs a une gamme angulaire de 8° . Comme il y a un gap de 7° entre chaque détecteur, il est nécessaire d'effectuer au moins 2 mesures à 2 positions du détecteur afin d'obtenir la totalité de la gamme angulaire. Généralement, on effectue des mesures à 5 positions différentes afin d'éviter les problèmes de cellules défectueuses. Une mesure sur un échantillon de vanadium permet de déterminer la réponse des différents détecteurs afin de les ajuster les uns par rapport aux autres. La gamme angulaire va de 1.5° à 140° , ce qui donne une gamme de vecteurs d'onde accessibles pour les longueurs d'onde utilisées de 0.3 à 23.6 \AA^{-1} à $\lambda = 0.5 \text{ \AA}$, et 0.2 à 16.9 \AA^{-1} à $\lambda = 0.7 \text{ \AA}$, avec une résolution $\Delta Q/Q = 2.5 \times 10^{-2}$.

Pour déterminer la valeur réelle de la longueur d'onde et la position de l'angle zéro on fait un affinement de Rietveld d'un diffractogramme mesuré sur un standard (poudre de Ni).

ANNEXE

B

L'instrument ID11 à l'ESRF

Diffusion des Rayons X à Haute Energie

La ligne ID11 est une ligne de lumière consacrée à des expériences de diffusion des rayons X à haute énergie et est adaptée pour tous les domaines qui concernent la science des matériaux. Elle est équipée de deux salles expérimentales.

Les rayons X sont générés soit par un onduleur U23 soit par un Wiggler. La source était choisie en fonction de l'application. Pour nos expériences, nous avons travaillé aux alentours de 100KeV en utilisant l'onduleur U23 dont l'intensité en fonction de l'énergie est donnée sur la figure B.1

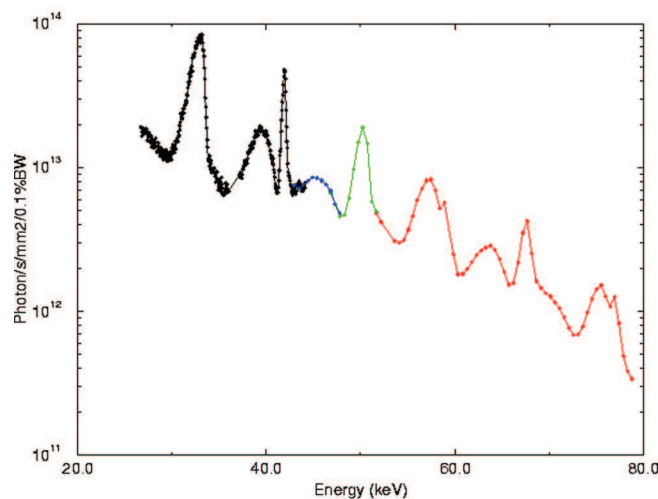


Figure B.1 : Flux en sortie de l'onduleur U23 de la ligne ID11 en fonction de l'énergie.

Après l'onduleur, la forme du faisceau est définie par un système de fentes primaires horizontales et verticales. Le faisceau arrive ensuite dans un monochromateur de type bragg-bragg en géométrie verticale. Après l'échantillon, un système de fentes secondaires verticales et horizontales reconditionne le faisceau.

La taille réelle du faisceau sur l'échantillon est définie par un troisième groupe de fentes placées avant l'échantillon.

La ligne dispose d'un détecteur pour les mesures en temps réel : le détecteur Frelon (figure B.2) qui a une petite fenêtre (100x100mm) mais un temps de "readout" court de l'ordre de quelques millisecondes.

Pour nos expériences nous avons utilisé le détecteur Frelon.

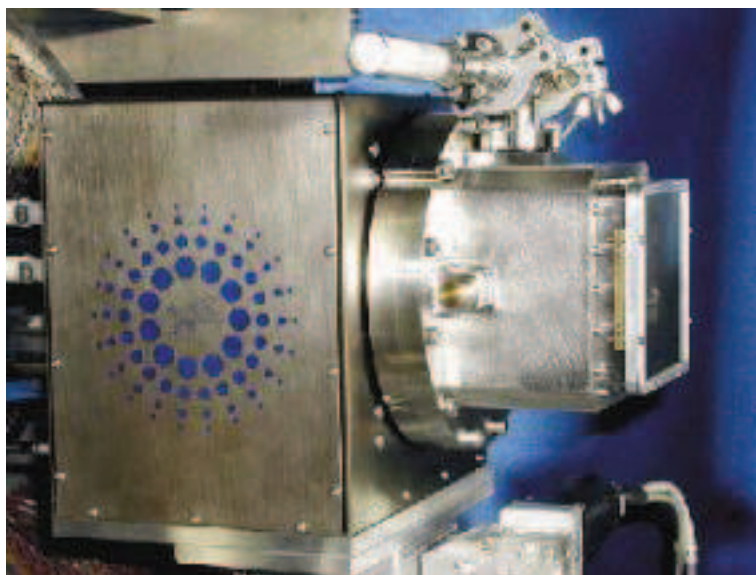


Figure B.2 : *Détecteur Frelon disponible sur la ligne ID11.*

ANNEXE

C

L'instrument IN8 à l'ILL

Diffusion Inélastique des Neutrons

L'instrument IN8 est un spectromètre 3 axes à haut flux thermique de neutrons, optimisé pour les mesures inélastiques avec un transfert d'énergie compris entre quelques meV et environ 100meV. Il est utilisé pour examiner des excitations magnétiques, des vibrations et des excitations dans les liquides. Le haut flux incident permet de travailler sur des échantillons de petits volumes et d'obtenir une réponse suffisante pour arriver à analyser les données.

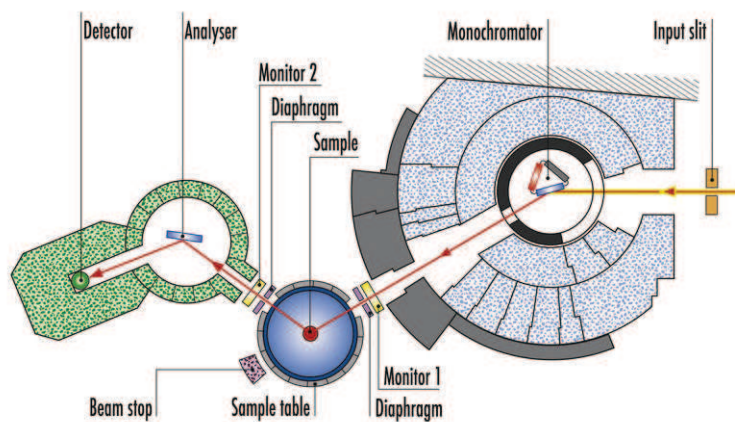


Figure C.1 : Représentation schématique de l'instrument IN8 à l'ILL

IN8 est installé sur la sortie thermique H10 qui jouit d'une place de 200 mm de diamètre. Un dispositif de fentes avec largeur réglable est présent comme source

virtuelle avant le monochromateur, dont la distance est équivalente à celle du monochromateur - échantillon, qui tient compte de la concentration monochromatique et réduit le background. La sélection de la longueur d'onde incidente se fait grâce à un monochromateur double-concentration, qui est équipé de 3 faces : PG002 (Graphite), Cu(2 0 0) et Si(1 1 1). La courbure horizontale et verticale des deux premières faces peuvent varier indépendamment ; la courbure fixe horizontale de la face Si(1 1 1) est optimisée pour $k_i=3.5 \text{ \AA}^{-1}$. L'angle de sortie peut varier entre $10^\circ < 2\theta_M < 90^\circ$.

La table pour l'échantillon peut s'accommoder à différentes configurations (four, cryostat...). Les distances monochromateur - échantillon et échantillon - analyseur peuvent être ajustées. L'angle de dispersion collectable de l'échantillon est compris dans la gamme : $-120^\circ < 2\theta_\epsilon < 120^\circ$. Pour réduire au maximum le bruit de fond dû à l'environnement de l'échantillon l'ensemble du support échantillon est généralement masqué.

Le spectromètre secondaire est constitué aussi d'un analyseur et d'un détecteur. l'analyseur est équipé de 3 faces : PG002, Cu(2 0 0) et Si(1 1 1). Le détecteur utilisé est quant à lui un détecteur ^3He simple, monté verticalement.

Pour nos expériences, nous avons utilisé le graphite afin de maximiser les intensités incidente et diffusée.

ANNEXE

D

L'instrument ID16 à l'ESRF

Diffusion Inélastique des Rayons X

Cette ligne est spécialement conçue et optimisée pour effectuer des mesures de diffusion inélastique. Dans la littérature, il est possible de trouver une description détaillée de cette ligne [60,93]. La partie optique de la ligne est basée sur un principe de trois axes (Figure D.1) : un monochromateur à très haute résolution (1^{er} axe), le goniomètre avec l'échantillon (2^{me} axe) et le cristal analyseur (3^{me} axe). Cette ligne est très longue afin d'obtenir un décalage suffisant entre le faisceau direct et le faisceau provenant de l'échantillon. Un faisceau de rayons X intense est produit par un onduleur de période magnétique 35 mm (U35) permettant de travailler dans une gamme d'énergie variant de 5 à 25.7 keV.

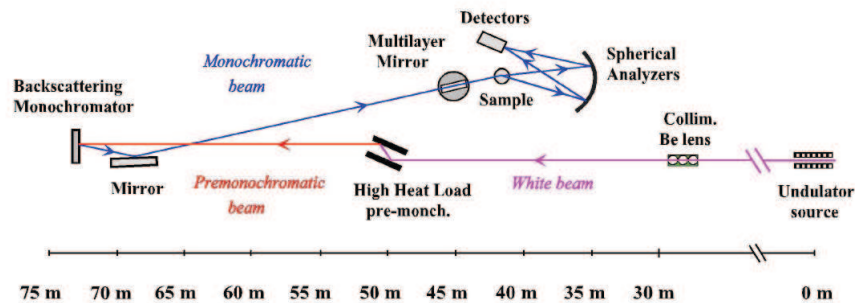


Figure D.1 : Représentation schématique de la ligne de lumière ID16 à l'ESRF.

Il y a ensuite un ensemble de 4 lentilles réfractives fabriquées en Béryllium. Elles

permettent d'une part d'assurer la collimation du faisceau, d'obtenir une petite tache sur le miroir suivant, et de garder une hauteur de faisceau très petite afin d'augmenter l'efficacité de la focalisation. Le faisceau passe alors dans un premier monochromateur à 2 cristaux Si(1 1 1) permettant de définir l'énergie du faisceau incident et de dissiper une grande partie de la charge thermique. Le faisceau passe ensuite dans un monochromateur à haute résolution constitué par un monocristal plat parfait de silicium, fonctionnant avec un angle de Bragg de 89.98° et utilisant les ordres de réflexion (n n n) du silicium. La température du cristal est contrôlée avec une précision de l'ordre du milli degré. Les scans en énergie sont alors effectués en faisant varier la température du monochromateur. Pour nos expériences, nous avons utilisé la réflexion (12 12 12) permettant de travailler à une énergie de 23.725 keV avec une résolution de 0.83 meV avant l'échantillon.

Le faisceau est ensuite focalisé verticalement et horizontalement sur l'échantillon par un miroir en silicium recouvert de platine et un miroir multicouche. Le faisceau diffusé par l'échantillon est renvoyé sur un détecteur proche de l'échantillon par un cristal analyseur sphérique en silicium orienté selon le plan (13 13 13). Le bras du détecteur porte 9 cristaux analyseurs permettant de mesurer 9 valeurs de diffusion en Q simultanément. La valeur minimum en Q est de 1nm^{-1} . La résolution en énergie du spectromètre à 23.725 keV est de 1.3 meV.

ANNEXE

E

Poids des fonctions partielles pour les
neutrons et les rayons x

Sc₂O₃-Al₂O₃-SiO₂

Rayons X				
	Sc2	Sc6	Sc8	Sc12
Si-O	0.309	0.298	0.293	0.283
Al-O	0.166	0.131	0.115	0.083
Sc-O	0.024	0.071	0.093	0.134
O-O	0.261	0.251	0.247	0.238
Sc-Al	0.008	0.018	0.021	0.023
Sc-Si	0.015	0.042	0.055	0.079
Sc-Sc	0.001	0.005	0.009	0.019
Al-Al	0.027	0.017	0.013	0.007
Al-Si	0.099	0.078	0.068	0.049
Si-Si	0.092	0.089	0.087	0.084

Neutrons				
	Sc2	Sc6	Sc8	Sc12
Si-O	0.249	0.230	0.222	0.206
Al-O	0.120	0.091	0.078	0.054
Sc-O	0.039	0.108	0.138	0.193
O-O	0.512	0.475	0.457	0.425
Sc-Al	0.005	0.010	0.012	0.012
Sc-Si	0.009	0.026	0.034	0.047
Sc-Sc	0.001	0.006	0.011	0.022
Al-Al	0.007	0.004	0.003	0.002
Al-Si	0.030	0.022	0.019	0.013
Si-Si	0.030	0.028	0.027	0.025

Table E.1 : Les coefficients $W_{\alpha\beta}^X$ (en haut) et $W_{\alpha\beta}^N$ (en bas), pour toutes les compositions Sc₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ étudiées, calculés en utilisant l'équation 1.36.

Y₂O₃-Al₂O₃-SiO₂

Rayons X				
	Y2	Y6	Y8	Y12
Si-O	0.297	0.265	0.251	0.227
Al-O	0.160	0.118	0.098	0.067
Y-O	0.043	0.116	0.147	0.199
O-O	0.250	0.224	0.212	0.191
Y-Al	0.014	0.030	0.034	0.035
Y-Si	0.026	0.069	0.087	0.118
Y-Y	0.002	0.015	0.026	0.052
Al-Al	0.026	0.015	0.011	0.006
Al-Si	0.095	0.069	0.058	0.039
Si-Si	0.088	0.079	0.075	0.067

Neutrons				
	Y2	Y6	Y8	Y12
Si-O	0.254	0.244	0.240	0.231
Al-O	0.122	0.096	0.084	0.061
Y-O	0.025	0.072	0.094	0.136
O-O	0.523	0.503	0.494	0.471
Y-Al	0.003	0.007	0.008	0.009
Y-Si	0.006	0.018	0.023	0.033
Y-Y	0.001	0.003	0.005	0.010
Al-Al	0.007	0.005	0.004	0.002
Al-Si	0.030	0.023	0.020	0.015
Si-Si	0.031	0.030	0.030	0.028

Table E.2 : Les coefficients $W_{\alpha\beta}^X$ (en haut) et $W_{\alpha\beta}^N$ (en bas), pour toutes les compositions Y₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ étudiées, calculés en utilisant l'équation 1.36.

La₂O₃-Al₂O₃-SiO₂

Rayons X				
	La2	La6	La8	La12
Si-O	0.286	0.238	0.218	0.186
Al-O	0.154	0.105	0.085	0.055
La-O	0.061	0.152	0.186	0.238
O-O	0.241	0.200	0.184	0.157
La-Al	0.019	0.040	0.043	0.041
La-Si	0.036	0.090	0.110	0.238
La-La	0.004	0.029	0.047	0.090
Al-Al	0.025	0.014	0.010	0.005
Al-Si	0.091	0.062	0.051	0.032
Si-Si	0.085	0.071	0.065	0.055

Neutrons				
	La2	La6	La8	La12
Si-O	0.253	0.243	0.238	0.228
Al-O	0.122	0.096	0.083	0.060
La-O	0.026	0.076	0.099	0.143
O-O	0.522	0.500	0.490	0.470
La-Al	0.003	0.007	0.008	0.009
La-Si	0.006	0.019	0.024	0.035
La-La	0.001	0.003	0.005	0.011
Al-Al	0.007	0.005	0.004	0.002
Al-Si	0.030	0.023	0.020	0.015
Si-Si	0.031	0.029	0.029	0.028

Table E.3 : Les coefficients $W_{\alpha\beta}^X$ (en haut) et $W_{\alpha\beta}^N$ (en bas), pour toutes les compositions La₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ étudiées, calculés en utilisant l'équation 1.36.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] B. K. AGARWAL : . *X-ray Spectroscopy 2nd Edition*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New-York (1991).
- [2] A. ALATAS, A. SAID, H. SINN, E. ALP, C. KODITUWAKKU, B. REINHART, M. SABOUNGI et D. PRICE : *J. Phys. Chem. Solids* 66, p. 2230 (2005).
- [3] F. ANGELI, T. CHARPENTIER, P. FAUCON et J. PETIT : *J. Phys. Chem. B* 103, p. 10356 (1999).
- [4] C. ANGELL : *J. Non-Cryst. Solids* 13, p. 131–133 (1991).
- [5] A. ARONNE, S. ESPOSITO et P. PERNICE : *Mater. Chem. Phys.* 74, p. 1031 (1991).
- [6] M. BADETS, C. BESSADA, P. SIMON, D. BILLARD, A. DOUY, D. MASSIOT, J. C. RIFFLET, F. TAULELLE et J. P. COUTURES : “Proc. viith european symposium on materials and fluid sciences in microgravity”, ESA SP (1990).
- [7] U. BALUCANI et M. ZOPPI : . *Dynamics of the Liquid State*. Clarendon, Oxford (1994).
- [8] H. BALLYUZI : *Acta Cryst.* A31, p. 600 (1975).
- [9] J. BARRAT et J. HANSEN : . *Basic Concepts for simple and Complex Liquids*. Cambridge University Press (2003).
- [10] N. BATALIEVA et Y. PYATENKO : *Kristallografiya* 16, p. 905 (1971).
- [11] N. BATALIEVA et Y. PYATENKO : *Sov. Phys. Crystallogr.* 16, p. 786 (1972).
- [12] A. BECERRO, A. ESCUDERO, P. FLORIAN, D. MASSIOT et M. ALBA : *J. Mater. Chem.* 13, p. 1835 (2003).
- [13] A. BECERRO, A. ESCUDERO, P. FLORIAN, D. MASSIOT et M. ALBA : *J. Solid State Chemistry* 177, p. 2790 (2004).

- [14] L. BOIS, N. BARRÉ, M. GUITTER, S. GUILLOPÉ, P. TROCELLIER, M. GAUTIER, P. VERDIER et Y. LAURENT : *J. Non Cryst. Sol.* 300, p. 141 (2002).
- [15] L. BOIS, M. GUITTER, N. BARRÉ, P. TROCELLIER, S. GUILLOPÉ, M. GAUTIER, P. VERDIER et Y. LAURENT : *J. Non Cryst. Sol.* 276, p. 181 (2000).
- [16] H. BOMMER : *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie* 241, p. 273 (1939).
- [17] I. BONDAR et F. GALAKHOV : *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim* 7, p. 1325 (1936).
- [18] G. BUNKER : *Nucl. Inst. Meth.* 207, p. 437 (1983).
- [19] T. CHERNAYA, L. MURADYAN, V. SARIN, E. UYUKIN, K. BAGDASAROV et V. SIMONOV : *Kristallografiya* 34, p. 1292 (1989).
- [20] P. CHIEUX : *J. Mol. Struct.* 296, p. 177 (1993).
- [21] A. N. CHRISTENSEN : *Zeitschrift fuer Kristallographie* 209, p. 7 (1994).
- [22] A. D. CICCIO, M. ROSOLEN, R. TOSSICI, A. FILIPPONI et J. RYBICKI : *J. Phys.* 8, p. 10779 (1996).
- [23] J. P. COUTURES, D. MASSIOT, C. BESSADA, P. ECHEGUT, J. C. RIFFLET et F. TAULELLE : *C. R. Acad. Sci.* 310 Ser. II, p. 1041 (1990).
- [24] V. CRISTIGLIO, L. HENNET, G. CUELLO, I. POZDNYAKOVA, M. JOHNSON, D. ZANGHI, H. FISCHER et D. PRICE : *J. Non Cryst. Solids* 354, p. 5337–5339 (2008).
- [25] V. CRISTIGLIO, L. HENNET, G. CUELLO, I. POZDNYAKOVA, M. LEYDIER, J. KOZAILY, H. FISCHER, M. JOHNSON et D. PRICE : *J. Non Cryst. Solids* (2010).
- [26] A. DIANOUX : . *Organic Liquids : Structure Dynamics and Chemical Properties*. John Wiley and Sons, Ltd. : New York (1978).
- [27] A. DOUY et P. ODIER : *Mat. Res. Bull.* 24, p. 1119 (1989).
- [28] D.R.NEUVILLE, G.S.HENDERSON, L.CORMIER et D.MASSIOT : “Am. mineral.”, 95, p. 1580–1589 (2010).
- [29] D.R.NEUVILLE, L.CORMIER, V.MONTOUILLOUT, P.FLORIAN, F.MILLOT, J.C.RIFFLET et D.MASSIOT : “Am. mineral.”, 93, p. 1721–1731 (2008).
- [30] P. EGELSTAFF : . *An Introduction to the Liquid State*. Clarendon, Oxford (1992).
- [31] I. EGRY : *J. Non-Cryst. Solids* 250-252, p. 63 (1999).
- [32] T. FABER et J. ZIMAN : *Philos. Mag.* 11, p. 153 (1965).
- [33] J. FESLICHE : *Struct. Bonding* 13, p. 99 (1973).

- [34] H. FISCHER, G. CUELLO, P. PALLEAU, D. FELTIN, A. BARNES, Y. BADYAL et J. SIMONSON : *Appl. Phys. A* 74(S160) (2002).
- [35] H. FISCHER, P. PALLEAU et D. FELTIN : *Physica B* 74(93), p. 276–278 (2000).
- [36] P. FLORIAN, N. SADIKI, D. MASSIOT et J. COUTURES : *J. Phys. Chem B.* (accepted).
- [37] S. GHOSE et T. TSANG : *Am. Mineral.* 58, p. 748 (1973).
- [38] J. GRANIER et C. POTARD : *Proc. 6th Eur. Symp. Mater. Sci. Micrograv.* ESA SP-256, p. 421 (1987).
- [39] I. HARTENBACH, S. MEIER et T. SCHLEID : *Zeitschrift fuer Naturforschung, Teil B. Anorganische Chemie, Organische Chemie* 61, p. 1054 (2006).
- [40] B. L. HENKE, E. M. GULLIKSON et J. C. DAVIS : *Atomic Data and Nuclear Data Tables* 54, p. 181 (1993).
- [41] L. HENNET, D. THIAUDIÉRE, M. GAILHANOU, C. LANDRON, J. P. COUTURES et D. L. PRICE : *Rev. Sci. Instrum.* 73, p. 124 (2002).
- [42] L. HENNET, D. THIAUDIÉRE, M. GAILHANOU, C. LANDRON, J. P. COUTURES et D. L. PRICE : *Rev. Sci. Instrum.* 73, p. 124 (2002).
- [43] D. HOLLAND-MORITZ, T. SCHENK, P. CONVERT, T. HANSEN et D. M. HERLACH : *Meas. Sci. Technol.* 16, p. 372 (2005).
- [44] C. HOWARD, B. KENNEDY et B. CHAKOUMAKOS : *Journal of Physics : Condensed Matter* 12, p. 349 (2000).
- [45] M. HYATT et D. DAY : *J. Am. Ceram. Soc.* 70, p. C283 (1987).
- [46] J. ITO et H. JOHNSON : *Am. Mineral.* 53, p. 1940 (1968).
- [47] J. KOHLI et R. CONDRATE : *Phys. Chem. Glass* 34, p. 81 (1993).
- [48] J. KOHLI et J. SHELBY : *J. Am. Ceram. Soc.* 74, p. 1031 (1991).
- [49] J. KOHLI et J. SHELBY : *Phys. Chem. Glass* 32, p. 67 (1991).
- [50] S. KRISHNAN, J. J. FELTEN, J. E. RIX, J. K. R. WEBER, P. C. NORDINE, M. A. BENO, S. ANSELL et D. L. PRICE : *Rev. Sci. Instrum.* 68, p. 3512 (1997).
- [51] S. KRISHNAN et D. L. PRICE : *J. Phys. : Condens. Matter.* 12, p. R145 (2000).
- [52] C. LANDRON, X. LAUNAY, J. RIFFLET, Y. AUGER, D. R. GAILHANOU, M. BESSIÉRE, D. BAZIN et H. DEXPERT : *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 124, p. 627 (1997).
- [53] J. C. LASHLEY, M. S. BLAU, K. P. STAUDHAMMER et R. A. PEREYRA : *J. Nucl. Mater.* 274, p. 315 (1999).
- [54] G. LETURCQ, G. BERGER, T. ADVOCAT et E. VERNAZ : *Chem. Geol.* 160, p. 39 (1999).

- [55] L.HENNET, I.POZDNYAKOVA, A.BYTCHKOV, D.L.PRICE, G. GREAVES, M. WILDING, S. FEARN, C. MARTIN, D. THIAUDIÉRE, J. BÉRAR, et M-L.SABOUNGI : *Jl. Chem. Phys.* 126, p. 074906 (2007).
- [56] L.HENNET, S.KRISHNAN, I.POZDNYAKOVA, V.CRISTIGLIO, G.CUELLO, H.FISCHER, A.BYTCHKOV, F.ALBERGAMO, D.ZANGHI, J.-F.BRUN, S.BRASSAMIN, M-L.SABOUNGI, et D.L.PRICE : *Pure Appl. Chem.* 70, p. 1643 (2007).
- [57] E. LORCH : *J. Phys. C : Solid St. Phys.* 2, p. 229 (1969).
- [58] S. MAGAZÚ, F. MIGLIARDO et M. TELLING : *J. Phys. Chem. B* 110, p. 1020 (2006).
- [59] A. MAKISHIMA, Y. TAMURA et T. SAKAINO : *J. Am. Ceram. Soc.* 61, p. 247 (1978).
- [60] C. MASCIOVECCHIO, U. BERGMANN, M. KRISCH, G. RUOCCO, F.SETTE et R. VERBENI : *Nuclear Instruments & Methods in Physics research B* 117, p. 339 (1996).
- [61] D. MASSIOT, D. TRUMEAU, B. TOUZO, I. FARNAN, J. C. RIFFLET, A. DOUY et J. P. COUTURES : *J. Phys. Chem.* 99, p. 16455 (1995).
- [62] A. MESSIAH : . *Mecanique quantique tome 1*. Dunod.
- [63] A. MEYER, H. SCHOBER et D. B. DINGWELL : *Europhys. Lett.* 59, p. 708 (2002).
- [64] A. MEYER, S. STUBER, D. HOLLAND-MORITZ, O. HEINEN et T. UNRUH : *Phys. Rev. B* 77, p. 092201 (2008).
- [65] F. MILLOT, J. RIFFLET et V. SAROU-KANIAN : *high Temp. High Press.* 38, p. 245–257 (2009).
- [66] O. MUCK : “German pat. no. 42204”, (1923).
- [67] M. NEWVILLE : “J. synchrotron rad.”, 8, p. 322–324 (2001).
- [68] A. NUKUI, H. TAGAI, H. MORIKAWA et S. IWAI : “J. am. ceram. soc.”, 59, p. 534 (1976).
- [69] H. H. PAALMAN et C. J. PINGS : *J. Appl. Phys.* 33, p. 2635 (1962).
- [70] P.-F. PARADIS, J. YU, T. ISHIKAWA et S. YODA : *J. Am. Ceram. Soc.* 86, p. 2234 (2003).
- [71] L. PAULING : *Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie* 69, p. 415 (1928).
- [72] G. PLACZEK : *Phys. Rev.* 86, p. 377 (1952).
- [73] B. POE, P. McMILLAN, B. COTÉ, D. MASSIOT et J. P. COUTURES : *Science* 259, p. 768 (1993).

- [74] I. POZDNYAKOVA, L. HENNET, J. BRUN, D. ZANGHI, S. BRASSAMIN, V. CRISTIGLIO, D. PRICE, F. ALBERGAMO, A. BYTCHKOV, S. JAHN, et M. SABOUNGI : *J. Chem. Phys.* 126, p. 114505–1–4 (2007).
- [75] W. K. RHIM, M. COLLENDER, M. T. HYSON, W. T. SIMMS et D. D. ELLERMAN : *Rev. Sci. Instrum.* 56, p. 307 (1985).
- [76] N. ROSS : *Physics and chemistry of Minerals (Germany)* 25, p. 597 (1998).
- [77] J. RUEFF, C. KAO, V. STRUZHUKIN, J. BADRO, J. SHU, R. HEMLEY et H. MAO : *Phys. Rev. Lett.* 82, p. 3284 (1999).
- [78] N. SADIKI, J. COUTURES, C. FILLET et J. DUSSOSSOY : *J. Nucl. Mater.* 348, p. 70–78 (2006).
- [79] N. SADIKI, J. COUTURES, C. FILLET et J. DUSSOSSOY : *Matériaux et Techniques* (Accepted).
- [80] A. SAID, H. SINN, A. ALATAS, C. BURNS, D. PRICE, M. SABOUNGI et W. SCHIRMACHER : *Phys. Rev. B* 74, p. 172202 (2006).
- [81] S. SASAKI : *KEK Report* 88-14, p. 1 (1989).
- [82] T. SCOPIGNO, G. RUOCCO et F. SETTE : *Rev. Mod. Phys.* 77, p. 881–933 (2005).
- [83] V. F. SEARS : *Neutron News* 3, p. 26 (1992).
- [84] T. SETSUHISA, H. KAZUYUKI et S. N. SOGA : *J. Am. Ceram. Soc.* 73, p. 503 (1992).
- [85] R. SHANNON : *Acta. Crystallographica* A32, p. 751 (1976).
- [86] J. SHELBY, S. MINTON, C. LORD et M. TUZZOLO : *Phys. Chem. Glass* 33, p. 93 (1992).
- [87] J. SHELBY, C. M. SHAW et M. S. SPESS : *J. Appl. Phys.* 66, p. 1149 (1989).
- [88] H. SINN, B. GLORIEUX, L. HENNET, A. ALATAS, M. HU, E. E. ALP, F. J. BERMEJO, D. L. PRICE et M.-L. SABOUNGI : *Science* 299, p. 2047 (2003).
- [89] Y. SMOLIN, Y. SHEPELEV et A. TITOV : *Kristallografiya* 17, p. 857 (1972).
- [90] E. STERN, B. BUNKER et S. HEALD : *Physical Review B* 21, p. 5521 (1980).
- [91] K. TSUTSUMI, H. NAKAMORI et K. ICHIKAWA : *Phys. Rev. B* 13, p. 929 (1976).
- [92] G. URBAIN : *Rev. Int. Hautes Tempér. Refract. Fr.* 20, p. 135 (1983).
- [93] R. VERBENI, F. SETTE, M. KRISCH, U. BERGMANN, B. GEORGES, C. HALCOUSSIS, K. MARTEL, C. MASCIOVECCHIO, J. RIBOIS, G. RUOCCO, et et AL. : *Journal of Synchrotron Radiation* 3, p. 62 (1996).
- [94] D. VO-THANH, Y. BOTTINGA, A. POLIAN et P. RICHET : *J. Non-Cryst. Solids* 351, p. 61–68 (2005).
- [95] F. VOLINO : . New York (1978).

- [96] D. WAASMAIER et A. KIRFEL : *Acta Cryst.* A51, p. 416 (1995).
- [97] C. J. WAGNER : *J. Non-Cryst. Solids* 179, p. 84 (1994).
- [98] B. E. WARREN et R. L. MOZZI : *Acta Cryst.* 21, p. 459 (1966).
- [99] G. WILLE : . *Propriétés thermophysiques et structurales du fer et des oxydes de fer liquides*. PhD thesis Université d'Orléans (2002).
- [100] D. A. WINBORNE, P. C. NORDINE, D. E. ROSNER et N. F. MARLEY : *Metall. Trans. B* 7, p. 711 (1976).
- [101] D. YANG, D. FAZZANI, T. MORRISON, L. TROGER et G. BUNKER : *J. Non Cryst. Solid.* 210, p. 275 (1997).
- [102] A. YEGANEH-HAERI, C. HO, R. WEBER, J. DIEFENBACHER et P. MCMILLAN : *J. Non Cryst. Solid.* 241, p. 200–203 (1998).
- [103] W. ZACHARIASEN : “The atomic arrangement in glass”, *J. Am. Chem. Soc.* 54(10), p. 3841–3851 (1932).
- [104] J. ZARZYCKI : . *Les verres et l'état vitreux*. Masson (1982).

Marlène LEYDIER

Méthodes Complémentaires pour l'Étude de Verres et Liquides Fondus sur Grands Instruments

Résumé : Ce travail se place dans le cadre de l'utilisation des grands instruments (sources de neutrons et synchrotrons) pour l'étude de la structure et de la dynamique de matériaux désordonnés (liquides et verres). En particulier, trois études sont présentées.

La première, est une étude structurale de verres $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ où Ln représente les cations Sc, Y et La. Nous avons combiné des résultats obtenus par diffraction des rayons X et des neutrons et par absorption des rayons X. L'étude est focalisée sur la détermination des distances interatomiques et des coordinences pour les trois paires Si-O, Al-O et Ln-O. La seconde est une étude structurale de l'oxyde de fer FeO à l'état fondu. Des expériences de photoémission de rayons X au seuil d'absorption du fer ont été associées à des mesures de diffraction de rayons X et de neutrons. Les résultats obtenus ont permis de définir un modèle structural cohérent pour le FeO liquide. La troisième est une étude de la dynamique dans le composé CaAl_2O_4 fondu. La diffusion inélastique des rayons X a permis de déterminer les vitesses du son apparente et isotherme ainsi que la viscosité longitudinale. Ces mesures ont été complétées par des expériences de diffusion quasiélastique de neutrons à partir desquelles il a été possible de déterminer des coefficients de diffusion atomique. Ce travail montre l'intérêt de combiner différentes techniques expérimentales pour l'étude des verres et des milieux fondus. Il montre également la nécessité d'associer aussi des techniques de modélisation comme la dynamique moléculaire.

Mots clés : verres, milieux fondus, structure, dynamique, rayons X, neutrons

Complementary Methods to study glasses and melts at large scale facilities

Summary : In this work, large scale facilities (neutron and synchrotron sources) were used for studying the structure and dynamic of disordered materials (liquids and glasses). In particular, three studies are presented.

The first is a structural study of $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glasses where Ln represents the cations Sc, Y and La. We combined the results obtained from x-ray and neutron diffraction and x-ray absorption experiments. This work is focused on the determination of the interatomic distances and coordination numbers for the three pairs Si-O, Al-O and Ln-O. The second is a study of the iron oxide FeO in the liquid state. Photoemission experiments at the iron absorption edge were associated with x-ray and neutron diffraction measurements. The results obtained made it possible to define a consistent structural model for liquid FeO. The third is a study of the dynamics in CaAl_2O_4 melts. From inelastic x-ray scattering experiments, it was possible to determine the apparent and isothermal sound velocities as well as the longitudinal viscosity. These measurements were complemented by quasielastic neutron scattering experiments from which atomic diffusion coefficients were determined.

This work shows the interest of combining various experimental techniques for studying glasses and melts and points out the need to associate also modelling techniques such as molecular dynamics simulations.

Keywords : glasses, melts, structure, dynamics, X rays, neutrons



CEMHTI site HT
1D Avenue de la Recherche Scientifique, 45071
Orléans Cedex 2, France

