



HAL
open science

Formation et étirage de nanoparticules de différents oxydes formées in situ par séparation de phase dans la silice dopée terre rare : étude par dynamique moléculaire

Jorel Fourmont

► To cite this version:

Jorel Fourmont. Formation et étirage de nanoparticules de différents oxydes formées in situ par séparation de phase dans la silice dopée terre rare : étude par dynamique moléculaire. Optique [physics.optics]. Université d'Angers, 2021. Français. NNT : 2021ANGE0024 . tel-03716304

HAL Id: tel-03716304

<https://theses.hal.science/tel-03716304v1>

Submitted on 7 Jul 2022

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

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

THESE DE DOCTORAT DE

L'UNIVERSITE D'ANGERS

ECOLE DOCTORALE N° 596

Matière, Molécules, Matériaux

Spécialité : Physique

Par

Jorel FOURMONT

Formation et étirage de nanoparticules de différents oxydes formées *in situ* par séparation de phase dans la silice dopée terre rare : étude par dynamique moléculaire.

Thèse présentée et soutenue à Angers, le 17/12/2021

Unité de recherche : Laboratoire de Photonique d'Angers (LPhIA), EA 4464

Thèse N° : 211779

Rapporteurs avant soutenance :

Armand Soldera

Professeur - Faculté des Sciences, Université de Sherbrooke, Canada.

Thierry Cardinal

Directeur de Recherche - ICMCB, Université de Bordeaux, France.

Composition du Jury :

Président :

Prénom Nom

Fonction et établissement d'exercice

Examineurs : Étienne Talbot

MCF-HDR - GPM, Université de Rouen Normandie, France.

Victor Teboul

MCF-HDR - LPhIA, Université d'Angers, France.

Dir. de thèse : Stéphane Chaussedent

Professeur, Laboratoire de Photonique d'Angers, France.

Invité(s)

Wilfried Blanc Directeur de Recherche - INPHYNI, Université Côte d'Azur, France.

THESE DE DOCTORAT DE

L'UNIVERSITE D'ANGERS

ECOLE DOCTORALE N° 596

Matière, Molécules, Matériaux

Spécialité : Physique

Par

Jorel FOURMONT

Formation et étirage de nanoparticules de différents oxydes formées *in situ* par séparation de phase dans la silice dopée terre rare : étude par dynamique moléculaire.

Thèse présentée et soutenue à Angers, le 17/12/2021

Unité de recherche : Laboratoire de Photonique d'Angers (LPhIA), EA 4464

Thèse N° : 211779

Rapporteurs avant soutenance :

Armand Soldera
Thierry Cardinal

Professeur - Faculté des Sciences, Université de Sherbrooke, Canada.
Directeur de Recherche - ICMCB, Université de Bordeaux, France.

Composition du Jury :

Président : Prénom Nom
Examineurs : Étienne Talbot
Victor Teboul
Dir. de thèse : Stéphane Chaussedent

Fonction et établissement d'exercice
MCF-HDR - GPM, Université de Rouen Normandie, France.
MCF-HDR - LPhIA, Université d'Angers, France.
Professeur, Laboratoire de Photonique d'Angers, France.

Invité(s)

Wilfried Blanc Directeur de Recherche - INPHYNI, Université Côte d'Azur, France.

L'auteur du présent document vous autorise à le partager, reproduire, distribuer et communiquer selon les conditions suivantes :



- Vous devez le citer en l'attribuant de la manière indiquée par l'auteur (mais pas d'une manière qui suggérerait qu'il approuve votre utilisation de l'œuvre).
- Vous n'avez pas le droit d'utiliser ce document à des fins commerciales.
- Vous n'avez pas le droit de le modifier, de le transformer ou de l'adapter.

Consulter la licence creative commons complète en français :
<http://creativecommons.org/licences/by-nc-nd/2.0/fr/>

Ces conditions d'utilisation (attribution, pas d'utilisation commerciale, pas de modification) sont symbolisées par les icônes positionnées en pied de page.



Remerciements

Tout d'abord, je tiens à exprimer toute ma gratitude à mon directeur de thèse Stéphane Chaussedent pour l'opportunité qu'il m'a offerte. Rien n'aurait été possible sans lui, je le remercie pour son appui au quotidien, que ce soit pour parler boulot ou non, il a toujours été présent pour moi malgré un emploi du temps souvent très chargé. Il est sans aucun doute la personne la plus humaine et professionnelle que j'ai eu l'occasion de rencontrer au cours de mes études. Je lui exprime également toute ma reconnaissance pour son implication dans les corrections de ce manuscrit de thèse. Merci de m'avoir fait confiance pour mener à bien ces travaux. Mille merci !

Merci à Wilfried Blanc pour m'avoir accueilli au sein du projet ANR NanoSlim et pour les nombreux échanges, aussi divers soient-ils, que nous avons pu avoir au cours de ces trois années de thèse. J'ai également apprécié le temps qu'il a su prendre pour me faire visiter son laboratoire, ainsi que les différentes salles de manipulations permettant de fabriquer et d'étirer un verre en fibre optique. Merci beaucoup !

Je tiens à remercier les anciens doctorants, Xavier Bidault et Jérémy Turlier, pour leur disponibilité et leur partage sur le sujet lorsque j'avais des questions. Je remercie également les doctorants du laboratoire, notamment Oumar Ba, avec qui j'ai pu avoir de nombreuses discussions sur divers sujets.

Merci également aux autres membres du projet ANR NanoSlim avec qui j'ai eu l'occasion de pouvoir avoir des échanges constructifs lors des différentes réunions.

Je remercie également François Sanchez, directeur du laboratoire LPhiA, de son accueil au sein de la structure et pour les nombreuses discussions que nous avons pu avoir depuis le début de mon master Photonique, Signal, Imagerie (PSI) en 2015.

De manière générale, je tiens à remercier l'ensemble des enseignants-chercheurs et des ingénieurs et techniciens du laboratoire, qui pour la plupart ont été mes professeurs au cours de mes études, pour leur aide, leur présence et les diverses discussions que nous avons eues.

Mention spéciale à Laetitia, rencontrée pendant ma thèse et qui partage maintenant ma vie et mes projets depuis plus d'un an et demi. Merci pour ton amour et ton soutien au quotidien, l'avenir nous réservent de belles surprises. #Canada

Table des matières

Remerciements	i
Table des matières	iii
Introduction générale.....	1
Chapitre 1 - Principes généraux de la Dynamique Moléculaire	7
1. Intégration des équations du mouvement.....	7
2. Conditions aux limites périodiques et convention d'image minimum	11
3. Potentiel d'interaction atomique	12
4. Modification du potentiel de Pedone	14
4.1. Degré d'ionicté de la liaison cation-oxygène.....	14
4.2. Adaptation réactive de la charge partielle des atomes d'oxygène	15
5. Calcul des interactions à longue portée	16
6. Ensembles thermodynamiques	18
6.1. Thermostat : contrôle de la température.....	19
6.2. Barostat : contrôle de la pression	21
7. Conclusion	23
Chapitre 2 - Techniques d'analyses des structures vitreuses	25
1. Fonctions de distribution radiale et cumulative	25
2. Fonctions de distribution angulaire.....	27
3. Facteur de structure et spectre de diffraction de neutron	28
4. Structure en anneaux	29
5. Déplacement carré moyen et coefficient de diffusion.....	31
6. Ségrégation des atomes en fonction de leur environnement	33
6.1. L'atome d'oxygène : BO ou NBO.....	33
6.2. L'atome de silicium : les « Q ⁿ »	34
7. Morphologie des nanoparticules.....	34
8. Conclusion	37
Chapitre 3 - Formation de nanoparticules de magnésium dopée terre rare dans la silice ..	39
1. Protocole de fabrication des verres	39
2. Analyse des nanoparticules formées dans le verre 0.10MgO-0.90SiO ₂	41

2.1. Description des nanoparticules.....	41
2.2. Structure de l'environnement du magnésium	45
3. Dopage avec des ions de terre rare : $0.01\text{TR}_2\text{O}_3-0.10\text{MgO}-0.89\text{SiO}_2$	48
3.1. Composition des nanoparticules.....	48
3.2. Structure de l'environnement des ions TR^{3+}	49
3.3. Agrégation des ions TR^{3+}	53
4. Conclusion	56
Chapitre 4 - Déformation des verres nanostructurés dopés terre rare	59
1. Protocole d'étirage numérique d'un verre en fibre.....	60
2. Influence de la température d'étirage	61
2.1. Distribution en taille	62
2.2. Morphologie des nanoparticules	63
2.3. Orientation des nanoparticules.....	64
3. Influence du taux d'étirage	66
3.1. Distribution en taille	66
3.2. Morphologie des nanoparticules	67
3.3. Orientation des nanoparticules.....	68
4. Insertion directe de nanoparticules à base de magnésium dans la silice	69
4.1. Préparation des modèles	70
4.2. Déformation des verres nanostructurés	72
4.3. Calcul de la tension de surface γ	74
5. Conclusion	78
Chapitre 5 - Modélisation de verres à base de nanoparticules de calcium dopées terre rare	81
1. Potentiel adaptatif pour le calcium	81
1.1. Caractère ionique de la liaison Ca-O	81
1.2. Détermination de la charge du cation Ca^{2+}	82
1.3. Paramétrage de l'interaction Ca-O.....	83
2. Modélisation des structures cristallines et vitreuses	83
2.1. Comparaison des structures cristallines.....	83
2.2. Densité des verres $x\text{CaO}-(1-x)\text{SiO}_2$	85
2.3. Reconstruction des spectres de diffraction de neutrons	86

2.4. Distance de liaison Ca-O et coordination N_{Ca-O}	89
3. Étude de la démixtion dans les verres $xCaO-(1-x)SiO_2$	90
4. Analyse des nanoparticules formées dans le verre $0.10CaO-0.90SiO_2$	92
4.1. Analyse des nanoparticules	92
4.2. Structure de l'environnement du calcium	95
4.3. Comparaison entre cations modificateur de réseau	98
5. Dopage avec des ions de terre rare : $0.01TR_2O_3-0.10MgO-0.89SiO_2$	104
5.1. Environnement local des ions TR^{3+}	104
5.2. Agrégation des ions TR^{3+}	107
6. Conclusion	109
Chapitre 6 - Formation de nanoparticules à base de lanthane dans un verre de silice	111
1. Évaluation des paramètres du potentiel adaptatif pour le lanthane.....	111
1.1. Détermination de la charge partielle de l'ion La^{3+}	111
1.2. Paramétrage de l'interaction La-O	113
2. Modélisation des structures cristallines et vitreuses.....	114
2.1. Comparaison des structures cristallines	114
2.2. Densité des verres $xLa_2O_3-(1-x)SiO_2$	115
2.3. Fonction de corrélation de paire	117
3. Séparation de phase dans le verre binaire $xLa_2O_3-(1-x)SiO_2$	118
4. Formation de nanoparticules dans le verre $0.10La_2O_3-0.90SiO_2$	120
4.1. Détermination des nanoparticules	120
4.2. Variation de la composition des nanoparticules	122
4.3. Environnement local de l'ion La^{3+}	124
5. Conclusion	126
Conclusion & Perspectives	127
Références	131
Liste des figures.....	143
Liste des tableaux.....	149

Introduction générale

Couramment, un verre désigne un matériau fragile et transparent au rayonnement visible. La communauté scientifique s'accorde sur les principales caractéristiques pour en donner une autre définition : un verre est un **solide non-cristallin** présentant une **transition vitreuse**. En dessous d'une certaine température, la température de transition vitreuse notée T_g , l'état physique correspondant est appelé état vitreux. Un verre possède à la fois les propriétés macroscopiques d'un solide, mais également la structure « figée » d'un liquide. Pour le fabriquer, ils existent de nombreuses méthodes (amorphisation par onde de choc, hydrolyse en phase vapeur, procédé sol-gel, etc.)¹, la méthode traditionnelle consistant à chauffer un cristal au-delà de sa température de fusion, puis à tremper, c'est-à-dire refroidir, ce liquide suffisamment rapidement pour éviter que la cristallisation ne se produise. Lors de la trempe, la viscosité augmente continuellement et a pour conséquence un figeage progressif du liquide jusqu'à sa solidification dans un état métastable². À l'inverse du cristal qui possède une structure ordonnée, le verre ne présente pas d'ordre à longue distance. Cependant, un ordre à courte distance (les premiers voisins, la coordinance, les distances interatomiques, etc.) et un ordre à moyenne distance (distribution angulaire, statistique d'anneaux, etc.) existent au sein de la structure du verre. Selon le modèle aléatoire continu de Zachariasen³ (« Continuous Random Network » ou CRN), différents rôles sont attribués aux atomes constituant le verre :

- les formateurs de réseau (Si, Ge, P, etc.) : ils s'entourent d'oxygènes par des liaisons covalentes et forment un ensemble de polyèdres constituant le réseau.
- les modificateurs de réseau (Na, Mg, Ca, etc.) : ils ne participent pas à proprement parler au réseau, mais sont là pour briser les liens entre polyèdres en créant des liaisons ioniques avec les oxygènes.
- les intermédiaires (Al, Ti, Zr, etc.) : ils ont un rôle de formateurs ou de modificateurs de réseau suivant la composition du verre.

Outre leurs applications dans la vie quotidienne, les verres ont trouvé de nombreuses applications dans des secteurs technologiques comme la photonique, un domaine qui consiste à guider une lumière (des photons) transportant de l'information. Pour réaliser cette prouesse technique, la fibre optique est le composant principalement utilisée. Depuis les travaux de Charles K. Kao⁴ datant des années 60, les fibres optiques se sont développées et font désormais partie d'une technologie de tous les jours, généralement associée aux domaines des télécommunications et d'internet. Cependant, les fibres optiques sont également utilisées comme composant de base pour réaliser des capteurs (température, gyroscopique, pression etc.), de nouvelles sources lasers ou des amplificateurs de la lumière.

Les fibres optiques sont principalement développées en silice vitreuse (SiO_2), un matériau qui présente des coûts de fabrication faibles par rapport à d'autres verres. De plus, la silice possède une stabilité à la fois chimique et mécanique, et offre un seuil d'endommagement optique élevé, une propriété intéressante pour le développement de laser à forte puissance⁵. Pour lui conférer des propriétés de luminescence, le verre de silice est dopé avec des ions de terre rare (TR) tels que les ions erbium Er^{3+} ⁶⁻⁸, ytterbium Yb^{3+} ^{9,10} et thulium Tm^{3+} ¹¹. Par exemple, l'ion erbium Er^{3+} , lorsqu'il est incorporé dans la silice, est capable de générer après pompage optique à 980 nm, de l'émission stimulée autour de 1.55 μm , une longueur d'onde qui coïncide avec le maximum de transparence de la silice. En effet, après interaction avec un photon incident à 1.55 μm , l'ion Er^{3+} se désexcite par émission stimulée en émettant un photon possédant exactement les mêmes propriétés que le photon incident. Ce phénomène d'amplification optique est à la base du fonctionnement des fibres amplificatrices dopée Er^{3+} (« Erbium-doped fiber amplifier » ou EDFA)^{6,7}. Le dopage peut également être réalisé avec des ions europiums Eu^{3+} : l'ion luminescent est alors utilisé comme sonde spectroscopique pour déterminer la structure locale du matériau, ses propriétés spectroscopiques étant bien connue et relativement simple à interpréter¹².

Cependant, le verre de silice présente certaines caractéristiques qui, comparées à celles d'autres types de verre, peuvent le rendre moins efficace pour certaines applications utilisant des ions de terre rare. En effet, les propriétés luminescentes des ions de terre rare sont liées à leur structure électronique. Plus particulièrement, ce sont les électrons de la couche interne 4f qui offre un maximum de transitions électroniques d'intérêt pour des applications à base de fibre optique, comme par exemple, la transition entre les niveaux d'énergie $4I_{13/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ de l'ion Er^{3+} , autour de 1.55 μm . D'autre part, les propriétés spectroscopiques de ces ions luminescents dépendent de l'arrangement et de la nature des atomes environnants¹³. La structure de la silice étant composée d'unités tétraédriques SiO_4 fortement polymérisées, elle offre une faible solubilité des ions TR^{3+} dans la matrice de silice conduisant à la formation d'agrégats qui induisent des phénomènes d'extinction de luminescence pour des concentrations en TR supérieures à 100 ppm^{14,15}. Par ailleurs, le verre de silice possède des énergies de phonon relativement élevées qui peuvent entraîner des désexcitations non radiatives depuis les niveaux émetteurs des ions luminescents : cela peut affecter l'efficacité quantique d'émission de certaines transitions optiques¹⁶. D'autre part, la diversité limitée des sites occupés par la TR dans la silice amorphe se traduit par un élargissement inhomogène des bandes d'émission qui s'avère plus faible que celui observé dans d'autres types de verres : ceci entraîne une diminution de la bande passante d'émission, préjudiciable pour certaines applications telles que les amplificateurs à fibre optique. Une solution pour accroître la diversité des sites occupés par les terres rares (et/ou diminuer l'énergie de phonon) consiste à ajouter d'autres éléments, appelés codopants, pour modifier les propriétés structurales de la silice. Par exemple, un codopage en aluminium ou phosphore permet de réduire l'agrégation des terres rares et d'améliorer les propriétés spectroscopiques^{14,16-20}. Également, des verres à faible énergie de phonons, autre que la silice (fluorures²¹, chalcogénures²² ou

encore oxydes^{23,24}), ont permis d'offrir un meilleur rendement quantique d'émission et une bande passante d'émission améliorée pour certaines transitions optiques. Cependant, très peu d'applications ont été développées en raison d'un coût élevé à la fabrication, d'un faible seuil d'endommagement optique, d'une faible résistance à la chaleur, d'une connexion difficile aux composants en silice etc.

Pour surmonter ces limitations et développer des fibres avec des propriétés spectroscopiques « augmentées », un nouvel axe de recherche a été de développer des fibres optiques à base de silice contenant des nanoparticules (NPs) dopées terre rare. De telles fibres allieraient les avantages de la silice et les propriétés spécifiques apportées par les nanoparticules, c'est-à-dire un comportement spectroscopique particulier qui n'apparaîtrait pas dans un verre de silice pure. Les ions luminescents sont alors encapsulés dans des nanoparticules d'oxydes et y trouvent un environnement plus favorable, conduisant notamment à une diminution du degré d'agrégation. Ces nanoparticules sont formées *in situ* dans la silice par un processus de séparation de phase : ajoutés en faible quantité dans la silice, des oxydes alcalins ou alcalino-terreux, aussi définis comme modificateurs de réseau, présentent des domaines stables d'immiscibilité où coexistent des phases liquides, les unes riches en oxyde et pauvres en silice, identifiées comme nanoparticules, et les autres pauvres en oxyde et riche en silice, constituant la matrice. Le but est alors, au cours de leur formation, de contrôler et d'ajuster des propriétés telles que la taille ou la composition des nanoparticules afin de façonner la réponse spectrale des ions de terres rares. Grâce à cette nouvelle classe de fibre optique, Blanc *et al.* ont observé la présence de nanoparticules à base de magnésium dopées erbium dans le cœur d'une fibre en silice par spectroscopie de masse (« Secondary Ion Mass Spectroscopy » ou SIMS)²⁵ et sonde atomique tomographique (« Atom Probe Tomography » ou APT)²⁶. De plus, ils constatent un élargissement de la bande d'émission de l'ion Er^{3+} à $1.55 \mu\text{m}$ et un allongement des durées de vie de fluorescence de l'ion Tm^{3+} ²⁷⁻²⁹. Mais la diffusion de la lumière occasionnée par la présence des nanoparticules peut entraver le développement d'applications. En effet, un compromis doit être trouvé pour limiter cette diffusion en produisant de petites nanoparticules, en même temps que leur volume permette d'encapsuler une quantité suffisante d'ions luminescents avec l'environnement souhaité. Aussi, un codopage avec l'oxyde de magnésium a été préféré à l'oxyde de calcium : à concentration identique, les nanoparticules formées dans la préforme codopée Mg sont plus petites, permettant ainsi de limiter la diffusion de la lumière³⁰.

Il est donc apparu que le contrôle de la taille des nanoparticules dans les fibres était un aspect crucial pour le développement des applications. Afin d'avoir la maîtrise de cette taille, une nouvelle stratégie consiste à prendre avantage de la température élevée ($\approx 2000 \text{ }^\circ\text{C}$) et de la déformation survenant lors de l'étirage de la préforme pour préparer des nanoparticules de petites tailles. En effet, Vermillac *et al.*³¹ ont observé pour la première fois que lors de l'étape d'étirage, des nanoparticules à base de lanthane pouvaient s'allonger et se fragmenter en

nanoparticules de plus petites tailles. La déformation des nanoparticules proviendrait de la compétition entre la contrainte visqueuse de la matrice hôte qui tend à allonger les nanoparticules et la tension de surface des nanoparticules qui tend à minimiser leur surface lors de l'écoulement du verre (et donc à garder une forme sphérique). La déformation doit être suffisamment importante pour induire une rupture des nanoparticules allongées en chaînes de nanoparticules de tailles plus petites, selon un mécanisme que décrit les instabilités de Plateau-Rayleigh. Ces phénomènes offrent clairement de nouvelles possibilités pour le contrôle de la taille et de la forme des nanoparticules dopées, laissant entrevoir la possibilité d'une ingénierie des propriétés spectroscopiques.

Pour mieux comprendre les processus mis en jeu, recueillir des informations supplémentaires et essayer de prédire la taille, la composition et la forme des nanoparticules, des simulations numériques peuvent être réalisées. Depuis les travaux pionniers de Woodcock *et al.*³², les simulations de dynamique moléculaire (DM) ont été largement utilisées dans le domaine des systèmes vitreux tels que la silice ou les verres silicatés. Ces simulations ont considérablement contribué à la compréhension des caractéristiques structurales à l'échelle nanométrique et des propriétés spectroscopiques du verre en fonction de sa composition. Il s'agit d'une technique permettant de modéliser et de suivre l'évolution d'un système d'atomes en interaction, à l'échelle du nanomètre. Cependant, la qualité et la fiabilité des résultats extraits des simulations dépend fortement du choix du potentiel interatomique décrivant les différentes interactions entre atomes. Parmi ces potentiels, celui que nous retiendrons est celui développé par Pedone³³ car il permet de reproduire très fidèlement les propriétés structurales de la silice vitreuse et cristalline³⁴. Mais comme reportés par Hudon & Baker³⁵ pour une quarantaine de systèmes binaires, il est nécessaire de pouvoir tenir compte des différents degrés d'ionocité des liaisons pour reproduire le phénomène de séparation de phase dans les systèmes binaires silicatés. Aussi, une modification du potentiel de Pedone a été apportée par Bidault *et al.*³⁶. Il s'agit d'une adaptation dynamique de la charge des atomes d'oxygènes en fonction de leur environnement, laquelle permet de rendre transférable ce potentiel à d'autres verres silicatés. Cette version adaptative a été mise en œuvre avec succès pour étudier la formation de nanoparticules à base de magnésium dans la silice dopée terre rare ainsi que leur devenir au cours du processus d'étirage³⁷. Ces premiers résultats ont démontré la présence, au sein d'une matrice de silice, de nanoparticules riches en magnésium, dans lesquelles les ions de terre rare sont encapsulés et concentrés avec un niveau d'agrégation moindre que celui observé dans la silice pure. L'étirage des structures modèles a également montré que les nanoparticules s'allongent et se fragmentent en nanoparticules plus petites, comme observé expérimentalement.

Au cours de cette thèse, la dynamique moléculaire et la version adaptative du potentiel de Pedone ont été mises en œuvre pour explorer un ensemble de propriétés structurales (ordre à courte et moyenne distance, composition, morphologie, agrégation etc.) grâce à différentes

routines de calcul pour la plupart développées dans le cadre de ce travail. Elles ont été appliquées à des verres et des fibres à base de magnésium ou calcium dopées terre rare, ainsi qu'à des verres codopés au lanthane. Ce manuscrit de thèse est organisé selon les six chapitres suivants :

- **Chapitre 1** : Ce chapitre présente les principes généraux de la dynamique moléculaire, en commençant par l'intégration des équations du mouvement, la prise en compte de conditions aux limites périodiques et le principe de convention d'image minimum. Le potentiel interatomique adaptatif de Pedone mis en œuvre y est décrit en détail. Le calcul des interactions électrostatiques est expliqué et le choix des protocoles numériques utilisés pour contrôler les grandeurs thermodynamiques au cours des simulations sont justifiés.
- **Chapitre 2** : Cette partie présente en détail les différentes routines de calculs (codées en C et Python) mises en œuvre pour évaluer les propriétés structurales et dynamiques des verres et fibres nanostructurés étudiés au cours de cette thèse.
- **Chapitre 3** : Les premiers résultats concernant la formation de nanoparticules à base de magnésium dans la silice dopée terre rare font l'objet de ce chapitre. La structure, la composition et la morphologie des nanoparticules sont étudiées à partir de structures comprenant environ deux fois plus de nanoparticules que celles issues d'une précédente étude. Par ailleurs, l'insertion des ions terre rare dans les nanoparticules y est étudié en termes d'environnement local, de composition et d'agrégation.
- **Chapitre 4** : Le protocole d'étirage est mis en œuvre et contrôlé par ajustement de la température et de la vitesse. L'influence de ces paramètres d'étirage sur le devenir des nanoparticules y est discutée. On y étudie notamment les effets sur leur morphologie et leur orientation. À titre de comparaison, des simulations sont conduites pour modéliser le comportement de nanoparticules de différentes compositions $x\text{MgO}-(1-x)\text{SiO}_2$ prédéfinies et insérées directement dans une matrice de silice avant d'être étirées.
- **Chapitre 5** : Nous avons porté notre intérêt sur le calcium, une autre terre alcaline, pour former des nanoparticules *in situ* dans la silice et les comparer à celles produites avec le magnésium. Ce chapitre présente alors le protocole utilisé pour valider les nouveaux paramètres de la liaison Ca-O. Les nanoparticules ainsi formées sont caractérisées en termes de structure, composition et morphologie. Les résultats du dopage en ions de terre rare sont également analysés. Calcium et magnésium étant

tous deux considérés comme appartenant à la famille des modificateurs de réseaux, une discussion est conduite sur les différences observées.

- **Chapitre 6 :** Finalement, la formation de nanoparticules à base de lanthane par séparation de phase dans la silice est considérée. Le protocole précédent est appliqué pour déterminer les nouveaux paramètres de la liaison La-O permettant de former les nanoparticules. La structure, la composition et la morphologie des nanoparticules est analysée et une comparaison entre le lanthane et les deux terres alcalines est menée.

Chapitre 1

Principes généraux de la Dynamique Moléculaire

Ce chapitre a pour but de présenter en détail la méthode de la Dynamique Moléculaire (DM) mise en œuvre pour générer les différents systèmes vitreux présents dans cette thèse. Basée sur la mécanique classique, il s'agit d'une méthode de simulation numérique consistant à simuler l'évolution temporelle d'un système d'atomes ou de molécules à l'échelle atomique. À partir d'une configuration initiale et d'un modèle décrivant les interactions entre atomes, un code de DM intègre les équations discrétisées du mouvement de Newton, permettant ainsi de suivre pas à pas l'évolution du système. Lorsque le principe d'ergodicité est vérifié, un ensemble statistique est formé par l'ensemble des configurations (trajectoires de l'espace des phases) du système généré. C'est à partir d'un moyennage de cet ensemble statistique de configurations que sont calculées les propriétés du système. L'intérêt de ces simulations est multiple : elles permettent de prévoir et comprendre des résultats expérimentaux, de faire le lien entre les propriétés microscopiques et macroscopiques d'un système, d'accéder à des résultats difficiles d'accès, voir encore inaccessibles par voie expérimentale comme cela est souvent le cas pour des matériaux amorphes. Les diverses méthodes présentées au cours de ce chapitre sont celles qui ont été appliquées pour modéliser l'ensemble des structures vitreuses de cette thèse. Le code de calcul LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator)³⁸ est l'algorithme de DM avec lequel ont été conduites ces simulations. Les rendus 3D de structures simulées présents dans ce manuscrit de thèse ont été obtenus grâce au logiciel de visualisation 3D OVITO (Open Visualization Tool)³⁹.

1. Intégration des équations du mouvement

Généralement, l'accès à l'évolution d'un système d'atomes (ou de molécules) par simulation de DM est rendu possible en intégrant les équations du mouvement de Newton. Considérons un système de N atomes en interaction, représentés chacun par une masse ponctuelle, et dont les positions par rapport à une origine arbitraire sont notées \mathbf{r}_i . La trajectoire de l'atome i de masse m_i (avec $i = 1, \dots, N$) est décrit par l'équation suivante :

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i - \mathbf{F}_i = 0 \quad (1.1)$$

où $\mathbf{r}_i = \vec{r}_i$ est le vecteur position, les deux points représentent une dérivée seconde par rapport au temps et \mathbf{F}_i est le vecteur résultant de l'ensemble des forces d'interactions entre paires atomiques $\mathbf{f}_{i \leftarrow j}(r_{ij})$ exercée sur l'atome i par les $N-1$ atomes restants. La force \mathbf{F}_i dérive directement d'un potentiel d'interaction atomique $V_{i \leftarrow j}(r_{ij})$ et est définie par :

$$\mathbf{F}_i = \sum_j \mathbf{f}_{i \leftarrow j}(r_{ij}) = - \sum_j \nabla V_{i \leftarrow j}(r_{ij}) = - \sum_j \frac{\partial V_{i \leftarrow j}(r_{ij})}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (1.2)$$

Lorsque les forces d'interactions sont obtenues à partir des premiers principes de la mécanique quantique, on parle de DM *ab initio*. À l'inverse, lorsque ces forces dérivent d'un potentiel défini empiriquement, on parle de DM classique. L'équation (1.1) est une équation différentielle du deuxième ordre et se développe comme :

$$- \sum_j \frac{dV_{i \leftarrow j}(r_{ij})}{d\mathbf{r}_i} = m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i(t)}{dt^2} \quad (1.3)$$

Dans le cas de la simulation, l'évolution est discrète. Il est donc nécessaire de discrétiser le temps en utilisant un incrément de temps entre deux calculs successifs, qui doit être suffisamment court pour que les forces puissent être considérées constantes entre deux incréments de temps. En DM, le pas de temps est de l'ordre de la femtoseconde (10^{-15} s). Il existe différents algorithmes permettant de résoudre l'équation (1.3) : méthode d'Euler, méthode de Runge-Kutta d'ordre 4, méthode des prédicteur-correcteur⁴⁰, algorithme de « leap-frog »⁴¹ ... L'approche la plus couramment employée, de par sa simplicité de mise en œuvre, sa stabilité et sa précision, est basée sur un développement en série de Taylor de la position dépendant du temps (méthode des différences finies). Il est alors possible de déterminer les coordonnées atomiques et les vitesses à un instant $t + \Delta t$ à partir de la connaissance des coordonnées atomiques et des vitesses à l'instant t . La méthode d'intégration la plus utilisée est celle initialement proposée par Verlet⁴². Elle consiste en la combinaison de deux développements en série de Taylor d'ordre 3 de la position \mathbf{r}_i aux dates $t + \Delta t$ et $t - \Delta t$ (avec Δt petit) :

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \frac{d\mathbf{r}_i(t)}{dt} + \frac{1}{2} \Delta t^2 \frac{d^2 \mathbf{r}_i(t)}{dt^2} + \frac{1}{6} \Delta t^3 \frac{d^3 \mathbf{r}_i(t)}{dt^3} + \mathcal{O}(\Delta t^4) \quad (1.4)$$

$$\mathbf{r}_i(t - \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) - \Delta t \frac{d\mathbf{r}_i(t)}{dt} + \frac{1}{2} \Delta t^2 \frac{d^2\mathbf{r}_i(t)}{dt^2} - \frac{1}{6} \Delta t^3 \frac{d^3\mathbf{r}_i(t)}{dt^3} + \mathcal{O}(\Delta t^4) \quad (1.5)$$

En additionnant les équations (1.4) et (1.5), on obtient l'expression de l'accélération :

$$\frac{d^2\mathbf{r}(t)}{dt^2} = \frac{1}{\Delta t^2} [\mathbf{r}(t + \Delta t) - 2\mathbf{r}(t) + \mathbf{r}(t - \Delta t)] + \mathcal{O}(\Delta t^4) \quad (1.6)$$

On peut remarquer que la connaissance des vitesses n'est pas nécessaire pour le calcul des nouvelles positions. Cependant, le calcul des vitesses est indispensable pour pouvoir déterminer des grandeurs comme l'énergie cinétique, la température, ou encore les coefficients de diffusion. En soustrayant les équations (1.4) et (1.5), on obtient, *a posteriori*, l'expression de la vitesse $\mathbf{v}(t)$:

$$\mathbf{v}(t) = \frac{d\mathbf{r}(t)}{dt} = \frac{1}{2\Delta t} [\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t - \Delta t)] + \mathcal{O}(\Delta t^2) \quad (1.7)$$

Dans le domaine de la simulation, les variables précédentes sont réécrites en fonction de l'itération n :

- pour le vecteur position, $\mathbf{r}_i(t)$ devient \mathbf{r}_i^n , $\mathbf{r}_i(t + \Delta t)$ devient \mathbf{r}_i^{n+1} et $\mathbf{r}_i(t - \Delta t)$ devient \mathbf{r}_i^{n-1} ,
- pour le vecteur vitesse, $\mathbf{v}_i(t)$ devient \mathbf{v}_i^n et $\mathbf{v}_i(t + \Delta t)$ devient \mathbf{v}_i^{n+1} ,
- pour le vecteur force, \mathbf{F}_i devient \mathbf{F}_i^n et $\mathbf{F}_i(t + \Delta t)$ devient \mathbf{F}_i^{n+1} ,
- pour le temps, t devient $t_n = n\Delta t$,

Ainsi, les équations (1.6) et (1.7) prennent la forme suivante :

$$\frac{\mathbf{F}_i^n}{m_i} = \frac{1}{\Delta t^2} (\mathbf{r}_i^{n+1} - 2\mathbf{r}_i^n + \mathbf{r}_i^{n-1}) \quad (1.8)$$

$$\mathbf{v}_i^n = \frac{1}{2\Delta t} (\mathbf{r}_i^{n+1} - \mathbf{r}_i^{n-1}) \quad (1.9)$$

La forme standard de l'algorithme de Störmer-Verlet pour l'intégration des équations du mouvement correspond au couple d'équations suivant :

$$\mathbf{r}_i^{n+1} = 2\mathbf{r}_i^n - \mathbf{r}_i^{n-1} + \frac{\Delta t^2}{m_i} \mathbf{F}_i^n \quad (1.10)$$

$$\mathbf{v}_i^n = \frac{1}{2\Delta t} (\mathbf{r}_i^{n+1} - \mathbf{r}_i^{n-1}) \quad (1.11)$$

Cette forme offre une bonne stabilité pour des valeurs de Δt de l'ordre de la femtoseconde et sa programmation est très simple à mettre en œuvre. Cependant, son utilisation nécessite de connaître les positions aux deux premières dates, et il n'est pas possible d'avoir accès aux positions et vitesses pour une même date t en même temps. De plus, cet algorithme offre une meilleure précision pour le calcul des positions - erreur de l'ordre de $\mathcal{O}(\Delta t^4)$ - que pour celui des vitesses - erreur de l'ordre de $\mathcal{O}(\Delta t^2)$ - ce qui entraîne une dérive dans l'énergie du système, à court comme à long terme, qui est liée au pas d'intégration Δt . Pour pallier ces défauts, une amélioration du précédent algorithme existe : il s'agit de la version « vitesse » de l'algorithme de Verlet⁴³. Premièrement, l'équation (1.11) doit être réécrite pour exprimer \mathbf{r}_i^{n-1} puis être substituée dans l'équation (1.10) pour obtenir une nouvelle expression de \mathbf{r}_i^{n+1} :

$$\mathbf{r}_i^{n-1} = \mathbf{r}_i^{n+1} - 2\Delta t \cdot \mathbf{v}_i^n \Rightarrow \mathbf{r}_i^{n+1} = \mathbf{r}_i^n + \Delta t \cdot \mathbf{v}_i^n + \frac{\Delta t^2}{2m_i} \cdot \mathbf{F}_i^n \quad (1.12)$$

Cette nouvelle expression de \mathbf{r}_i^{n+1} est alors substituée dans l'expression de \mathbf{v}_i^n :

$$\mathbf{v}_i^n = \frac{1}{2\Delta t} (\mathbf{r}_i^n - \mathbf{r}_i^{n-1}) + \frac{\Delta t}{2m_i} \cdot \mathbf{F}_i^n \quad (1.13)$$

$$\mathbf{v}_i^{n+1} = \frac{1}{2\Delta t} (\mathbf{r}_i^{n+1} - \mathbf{r}_i^n) + \frac{\Delta t}{2m_i} \cdot \mathbf{F}_i^{n+1} \quad (1.14)$$

En additionnant les deux expressions précédentes et en tenant compte de l'équation (1.11), il est possible de calculer la vitesse et la position pour une même date t . Les équations (1.15) et (1.16) constituent la variante « Velocity-Störmer-Verlet » :

$$\mathbf{r}_i^{n+1} = \mathbf{r}_i^n + \Delta t \cdot \mathbf{v}_i^n + \frac{\Delta t^2}{2m_i} \mathbf{F}_i^n \quad (1.15)$$

$$\mathbf{v}_i^{n+1} = \mathbf{v}_i^n + \frac{\Delta t}{2m_i} (\mathbf{F}_i^{n+1} + \mathbf{F}_i^n) \quad (1.16)$$

La procédure d'intégration des équations du mouvement en utilisant l'algorithme de « Velocity-Störmer-Verlet » est présentée ci-dessous :

1. Pour chaque particule, il faut tout d'abord commencer par initialiser les forces \mathbf{F}_i^0 à partir des \mathbf{r}_i^0 et des $\mathbf{r}_{i \neq j}^0$,
2. Les positions \mathbf{r}_i^{n+1} sont calculées à partir de l'équation (1.15),
3. Les forces \mathbf{F}_i^{n+1} sont évaluées à partir des nouvelles positions \mathbf{r}_i^{n+1} et des $\mathbf{r}_{i \neq j}^{n+1}$,
4. Les vitesses \mathbf{v}_i^{n+1} sont déterminées à partir de l'équation (1.16).

Les étapes 2, 3 et 4 sont répétées pour chaque particule, et pour chaque étape de la simulation. Bien évidemment, il est nécessaire d'initialiser les variables pour débiter l'intégration des équations du mouvement. Les positions \mathbf{r}_i^0 peuvent correspondre à une structure cristalline connue, comme un cristal de quartz ou de cristobalite pour la simulation d'un verre de silice, ou alors être définie de manière aléatoire lorsque la structure passe par une étape de chauffe à très haute température (liquide homogène). Les vitesses \mathbf{v}_i^0 sont initialisées selon une distribution de Maxwell-Boltzmann de moyenne nulle, où l'énergie cinétique E_c du système est reliée à la température du système par le théorème d'équipartition thermodynamique⁴⁴ comme :

$$E_c = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i (\mathbf{v}_i^0)^2 = \frac{3N}{2} k_B T \quad (1.17)$$

Ici, N représente le nombre total de particules du système et $3N$ est le nombre de degré de libertés du système (un degré de liberté pour chaque direction spatiale). La constante de proportionnalité k_B est appelé la constante de Boltzmann.

2. Conditions aux limites périodiques et convention d'image minimum

En Dynamique Moléculaire, les atomes ou molécules sont placés dans une boîte de simulation dont les dimensions peuvent aller jusqu'à quelques dizaines de nanomètres grâce aux ressources de calculs actuelles. Si le système est complètement isolé dans l'espace, les particules à la périphérie des bords de la boîte de simulation vont avoir tendance à se

disperser, s'évaporer, puisqu'ils sont à l'interface avec le vide, ce qui n'est pas forcément le cas dans les systèmes réels. Pour éviter ces effets de bords, on utilise des conditions aux limites périodiques (« Periodic Boundary Conditions » ou PBC). Cette méthode consiste à entourer dans les trois directions de l'espace la boîte de simulation principale par des boîtes images, de même géométrie, de même volume, et contenant les images des atomes de la boîte principale. Ces conditions permettent alors de simuler un système dont les bornes sont infinies tout en gardant une densité constante. Lorsqu'un atome passe, par exemple, au travers d'une des faces de la boîte de simulation, il réapparaît par la face opposée avec la même quantité de mouvement, comme l'illustre la figure 1.1.

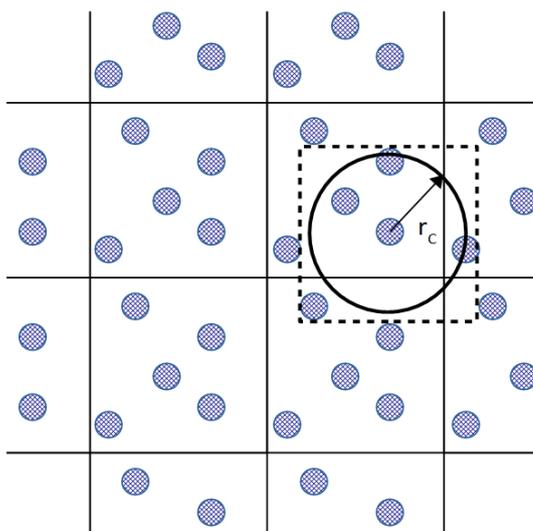


Figure 1.1 - Conditions aux limites périodiques et convention d'image minimum.

Toutefois, lors de l'utilisation des conditions aux limites périodiques, il faut veiller à ce qu'un atome ou une molécule ne soit pas en interaction avec sa propre image située dans une des boîtes voisines. Il devient donc nécessaire de tronquer les interactions entre un atome et son environnement : on parle de convention d'image minimum. Cet aspect pratique est illustré sur la figure 1.1. Un atome de la boîte de simulation peut interagir avec un autre atome s'ils sont tous les deux séparés d'une distance inférieure au rayon de troncature, r_c . La valeur de r_c doit être au maximum égale ou inférieure à la moitié de la taille de la boîte de simulation.

3. Potentiel d'interaction atomique

Précédemment, nous avons vu que la détermination de la dynamique du système était régie par la connaissance des forces d'interactions atomiques, dérivant elle-même d'un potentiel. Le choix du potentiel et son paramétrage sont primordiaux pour la qualité des résultats de la

simulation. Pour simuler les matériaux amorphes tels que le verre, de nombreux potentiels d'interaction existent dans la littérature. Leur mise au point se fait en deux étapes. Tout d'abord, la forme analytique de la fonction est choisie et dépend généralement du type de liaison considéré (ionique, covalente, Van der Waals). Dans le domaine des verres, on distingue deux grandes familles de potentiel. D'une part, les potentiels à deux corps ou potentiel de paires, comme par exemple le potentiel de Morse⁴⁵, le potentiel de Buckingham⁴⁶ ou encore le potentiel de Born-Mayer-Huggins, qui dépendent essentiellement de la distance entre deux atomes. D'autre part, ceux qui en plus d'un terme à deux corps, comporte une partie à trois corps directement liée à l'angle formé par trois atomes voisins, comme par exemple le potentiel de Stillinger-Weber⁴⁷ ou le potentiel de Garofalini⁴⁸. Les potentiels à trois corps sont particulièrement intéressants pour les systèmes fortement covalents du fait de la forte directivité des liaisons. Ensuite, il est d'usage d'ajuster les paramètres du potentiel en fonction d'un certain nombre de propriétés physiques (paramètres de maille, constante d'élasticité, spectre de diffraction, énergie de surface, énergie de cohésion ...) afin qu'il puisse reproduire une ou plusieurs structures cristallines connues avec précision.

Le potentiel d'interaction est une fonction des positions des atomes qui représente l'énergie potentielle du système. L'énergie potentielle totale E_p du système s'exprime comme :

$$E_p = \sum_i \sum_{j>i} V_{i\leftarrow j}(r_{ij}) \quad (1.18)$$

avec $r_{ij} = |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|$ la distance entre l'atome i et l'atome j . De manière générale, le potentiel d'interaction $V_{i\leftarrow j}(r_{ij})$ correspond à la somme d'un terme d'interaction à courte portée $V_{i\leftarrow j}^{CP}(r_{ij})$ et d'un terme d'interaction à longue portée $V_{i\leftarrow j}^{LP}(r_{ij})$, accompagné lorsque cela est nécessaire d'un terme correctif. L'énergie potentielle totale du système peut se décomposer comme :

$$E_p = \sum_i \sum_{\substack{j>i \\ r<r_c}} V_{i\leftarrow j}^{CP}(r_{ij}) + \sum_i \sum_{\substack{j>i \\ r<r_c}} V_{i\leftarrow j}^{LP}(r_{ij}) \quad (1.19)$$

On parle d'interaction à courte portée lorsque la décroissance de l'intensité de la force est plus rapide que r^{-n} , avec $n \geq 3$. Il est alors possible de choisir un rayon de coupure r_c , pour lequel l'intensité de l'interaction à courte distance est considérée comme négligeable. Cette troncature permet entre autres un gain de temps de calcul, mais peut entraîner une erreur non négligeable sur le calcul de l'énergie potentielle du système, nécessitant alors un terme

correctif. L'interaction est dite à longue portée à partir du moment où son intensité est du type r^{-n} avec $n \leq 3$. C'est notamment le cas de l'interaction coulombienne, pour laquelle la décroissance lente s'exprime en r^{-1} et dont la contribution va dépendre du choix du rayon de coupure r_c .

Dans le cadre de cette thèse, le potentiel utilisé pour simuler les structures vitreuses silicatés est un potentiel à deux corps le potentiel de Pedone³³, dans une version modifiée par Bidault *et al.*³⁶, permettant de reproduire le phénomène de séparation de phase se produisant dans les verres binaires silicatés. Il est composé d'un terme à longue portée (interaction coulombienne), d'un terme à courte portée (fonction de type Morse) et d'un terme correctif répulsif. Ainsi, le potentiel entre la particule i et la particule j est donné par :

$$V(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + D_{ij} \left[\left\{ 1 - e^{-a_{ij}(r_{ij}-r_0)} \right\}^2 - 1 \right] + \frac{C_{ij}}{r_{ij}^{12}} \quad (1.20)$$

où q_i et q_j sont les charges partielles, D_{ij} , C_{ij} , a_{ij} et r_0 sont des paramètres ajustables et r_{ij} est la distance interatomique. Pour ce modèle, les interactions à courte portée (partie Morse) sont tronquées à 5.5 Å.

4. Modifications du potentiel de Pedone

Suite aux premiers travaux de Woodcock *et al.*³², la dynamique moléculaire a permis d'étudier avec succès les verres à base de silice. Cependant, le phénomène de démixion se produisant dans des systèmes binaires AB et menant à la formation de régions riche en espèce A et pauvre en espèce B (et inversement) restait encore impossible à simuler avec des potentiels à charges fixes. Récemment, Bidault *et al.*³⁶ ont modifié le potentiel de Pedone afin de prendre en compte les différents degrés d'ionicité des liaisons cation-oxygène, une propriété indissociable du phénomène de séparation de phase. En rendant la charge des atomes d'oxygènes adaptative en fonction de leur environnement local, les auteurs ont simulé et rapporté la séparation de phase dans le système binaire MgO-SiO₂. Un développement exhaustif de ce potentiel adaptatif est présenté dans la partie suivante.

4.1. Degré d'ionicité de la liaison cation-oxygène

En supposant fixe la charge des cations, imposer que la charge de l'ion Mg²⁺ soit égale à +1.2e, c'est-à-dire la moitié de la charge de l'ion Si⁴⁺, afin de respecter l'électroneutralité du système

n'est pas pertinent puisque la liaison Mg-O est plus ionique que la liaison Si-O. Pour prendre en compte le degré d'ionicté de la liaison Mg-O, un nouveau paramétrage de cette liaison est réalisé en déterminant une nouvelle charge partielle pour l'ion Mg^{2+} . Pour estimer cette charge, la méthode d'égalisation de l'électronégativité de Rappe & Goddard⁴⁹ implémentée dans le logiciel GULP (General Utility Lattice Program)⁵⁰ est appliquée aux ions d'une maille élémentaire d'enstatite $MgSiO_3$. La charge moyenne des atomes de Si est contrainte d'être égale à $+2.4e$, ce qui permet de continuer à utiliser les paramètres de la liaison Si-O pour les verres à base de silice. La nouvelle charge partielle de l'ion Mg^{2+} est fixée à $+1.33e$. De nouveaux paramètres pour l'interaction Mg-O sont obtenus en minimisant l'énergie libre (méthode implémentée dans le package GULP) de la structure cristalline de la périclase MgO, tout en continuant à utiliser les paramètres Morse de l'interaction Si-O et O-O déterminés pour la silice. Les nouveaux paramètres Morse de l'interaction Mg-O sont reportés dans le chapitre 3.

4.2. Adaptation réactive de la charge partielle des atomes d'oxygène

Afin de respecter l'électroneutralité du système, la charge partielle des atomes d'oxygène s'adapte pour compenser la charge positive des deux cations. Ceci permet d'assurer une électroneutralité globale et locale, ainsi qu'une transférabilité de ce modèle à l'ensemble des compositions possibles du système $xMgO-(1-x)SiO_2$. La charge des oxygènes étant devenue dépendante de la fraction x de MgO, chaque charge d'oxygène réagit dynamiquement à son propre environnement cationique. La charge de chaque atome d'oxygène est égale à une somme pondérée négative des charges cationiques qui l'entourent, définie comme :

$$q_o = \frac{\sum_{\substack{\text{cations} \\ r < r_c}} f(r) \cdot q_{\text{cation}}}{\sum_{\substack{\text{oxygènes} \\ r < r_c}} f(r)} \quad (1.21)$$

Toutes les charges positives à l'intérieur d'une sphère de rayon r_c autour d'un atome d'oxygène central sont multipliées par une fonction de pondération $f(r)$ décroissante avec r , où r est la distance entre un cation et cet atome central d'oxygène. Ensuite, tous les atomes d'oxygène dans le même rayon r_c sont comptés et pondérés par la même fonction $f(r)$, où r est la distance entre un atome d'oxygène et l'oxygène central. La fonction de pondération $f(r)$ est empirique et prend la forme d'un polynôme d'ordre 3 :

$$f(r) = \frac{1}{2} \left[1 + \cos \left(\frac{\pi r}{r_{\text{cut}}} \right) \right] \approx 2 \left(\frac{r}{r_{\text{cut}}} \right)^3 - 3 \left(\frac{r}{r_{\text{cut}}} \right)^2 + 1 \quad (1.22)$$

Enfin, pour que l'électroneutralité soit rigoureusement respectée, toutes les charges d'oxygène sont recalibrées de manière à ce que la valeur moyenne de la charge de l'oxygène soit égale à la charge moyenne d'oxygène imposée par l'électroneutralité. Le rayon de coupure r_c de la fonction de pondération $f(r)$ est fixé empiriquement à 7.5 Å. Cette valeur permet de faire en sorte que la structure du verre de silice pure soit inchangée par rapport à celle obtenue à l'aide de la version non adaptative du potentiel.

5. Calcul des interactions à longue portée

Les interactions à longue portée étant de type coulombienne, l'énergie électrostatique totale du système peut s'écrire comme :

$$E^{elec} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{\infty} \frac{q_i q_j}{r} \quad (1.23)$$

En théorie, la boîte de simulation est infinie puisque les conditions aux limites périodiques sont appliquées. De ce fait, l'interaction électrostatique entre un ion et les ions restants doit être prise en compte pour une distance infinie, c'est-à-dire pour l'ensemble de la boîte de simulation et dans ses boîtes images. D'autre part, la lente convergence de cette sommation rend le calcul des interactions électrostatiques très difficile. Une solution pour résoudre ce problème est la sommation d'Ewald⁵¹. Dans son étude, Ewald impose une périodicité structurelle artificielle au système. Mathématiquement, cela se traduit par la transformation de cette somme assez simple (cf. équation 1.23) en deux sommes plus complexes mais rapidement convergentes. En introduisant l'égalité suivante :

$$erfc(ar) + erf(ar) = 1 \quad (1.24)$$

où $erfc(ar)$ est la fonction d'erreur complémentaire, et en calculant la transformée de Fourier du terme $erf(ar)$ définie par :

$$erf(ar) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{ar} e^{-u^2} du \quad (1.25)$$

la convergence de l'énergie électrostatique est améliorée. L'énergie électrostatique se décompose alors comme une sommation effectuée dans l'espace réel tandis que l'autre est effectuée dans l'espace réciproque. Le passage dans l'espace de Fourier rend la méthode très gourmande en termes de ressources informatiques ($\propto N\sqrt{N}$)⁵². D'autre part, la signification physique de l'astuce mathématique employée par Ewald n'est pas très simple.

Une autre méthode pour faire converger cette somme est celle proposée par Wolf⁵³. Pour les milieux condensés, Wolf montre que le passage par l'espace de Fourier n'est plus nécessaire. Les interactions coulombiennes ne se trouvant effective qu'à courte distance, la somme réalisée dans l'espace réciproque devient alors négligeable. Il est alors possible de simplement tronquer cette somme puisque que l'énergie électrostatique d'un ion ne dépend uniquement que de son proche entourage. L'énergie coulombienne peut alors s'écrire :

$$E^{elec} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j \neq i \\ r < r_c}} \frac{q_i q_j}{r} \quad (1.26)$$

Si la troncature est sphérique, l'électroneutralité de la sphère considérée n'est pas toujours assurée. En effet, le nombre de cation et d'anion, pour une distance inférieure au rayon de coupure r_c , n'est pas le même. De ce fait, la troncature de la somme pour $r = r_c$ ne converge pas. Wolf propose l'idée selon laquelle cet excès de charge peut être considéré comme étant localisé exactement à la surface de la sphère de troncature. Selon cette approximation, l'énergie d'un ion peut être calculée comme la somme de l'interaction de cet ion avec le reste des ions contenus dans la sphère de troncature auxquels vient s'ajouter un terme de correction dû à l'interaction avec la surface chargée. Concrètement, la neutralisation des charges se trouvant en périphérie de la sphère de troncature revient à retrancher au potentiel sa propre valeur pour $r = r_c$, tel que :

$$E^{elec} = E_{tot}^{elec} + E_{neut}^{elec} \quad (1.27)$$

$$E_{total}^{elec} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j \neq i \\ r < r_c}} \frac{q_i q_j}{r} \quad (1.28)$$

$$E_{neut}^{elec} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j \neq i \\ r < r_c}} \frac{q_i q_j}{r_c} \quad (1.29)$$

L'équation (1.27) peut alors être reformuler plus simplement comme :

$$E^{elec} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j \neq i \\ r < r_c}} q_i q_j \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_c} \right) - \frac{1}{2r_c} \sum_{i=1}^N q_i^2 \quad (1.30)$$

Comme Ewald, Wolf utilise la fonction d'erreur complémentaire $erfc(\alpha r)$ et l'égalité (1.24), pour améliorer la convergence de la somme. Finalement, l'énergie électrostatique prend la forme suivante :

$$E^{elec} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j \neq i \\ r < r_c}} q_i q_j \left(\frac{erfc(\alpha r)}{r} - \frac{erfc(\alpha r_c)}{r_c} \right) - \left(\frac{erfc(\alpha r_c)}{2r_c} + \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \right) \sum_{i=1}^N q_i^2 \quad (1.31)$$

La méthode de sommation de Wolf possède l'avantage d'être moins couteuse en temps de calcul ($\propto N$) que la sommation d'Ewald. De plus, cette méthode s'est révélée être très efficace pour reproduire des modèles de verres silicatés^{54,55}. D'autre part, X. Bidault a démontré que la méthode de Wolf était plus performante que la sommation d'Ewald lors de la modélisation d'un verre de silice SiO_2 avec le potentiel d'interaction de Pedone⁵⁶. La sommation de Wolf est donc la méthode ayant été retenue pour évaluer les interactions à longue portée, avec un rayon de coupure r_c fixé à 7.5 Å et un paramètre d'atténuation α fixé à 0.30 Å⁻¹.

6. Ensembles thermodynamiques

Plusieurs ensembles thermodynamiques peuvent être simulés en DM. Par exemple, si le nombre de particules N ainsi que le volume V de la boîte de simulation sont maintenus constants, alors on génère l'ensemble microcanonique, noté (NVE) . Dans cet ensemble, l'intégration des équations du mouvement de Newton conserve l'énergie totale E du système, avec une erreur relative de l'ordre de 10^{-5} pour un pas de temps $\Delta t = 10^{-15}$ s. Cependant, on peut avoir besoin de simuler le comportement d'un matériau sous contraintes (fusion, trempe, compression/dilatation ... etc). Il est donc préférable de maintenir la température ou

la pression du système constante plutôt que l'énergie. Lorsque la température du système est maintenue constante, on échantillonne le système dans l'ensemble canonique noté (NVT). Lorsque la pression P et la température T sont fixées, on travaille dans l'ensemble isotherme-isobare noté (NPT). La température et la pression deviennent alors des variables indépendantes dont le contrôle au court du temps devient nécessaire.

6.1. Thermostat : contrôle de la température

En se référant à l'équation (1.19), il est possible d'exprimer la température du système comme :

$$T = \frac{2}{3Nk_B} E_c = \frac{2}{3Nk_b} \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{2} v_i^2 \quad (1.32)$$

De manière générale, un thermostat est couplé au système pour pouvoir contrôler sa température. Dans ce cas précis, l'ensemble thermodynamique dans lequel le système sera échantillonné est un ensemble (NVT) avec thermostat. Pour contrôler la température du système, il existe différentes méthodes. Les thermostats les plus communs sont dérivés de ceux définis par Andersen⁵⁷, Berendsen⁵⁸ et Nosé & Hoover^{59,60}. Ces thermostats reposent tous sur une modification de la vitesse des particules, soit en corrigeant explicitement les vitesses, soit de manière implicite en introduisant un terme de friction dans les équations du mouvement.

La méthode du « scaling des vitesses » consiste à corriger directement la vitesse des particules. L'énergie cinétique du système E_c est comparée à l'énergie cinétique du système désirée $E_c^{consigne}$ à une date t donnée et les vitesses sont réajustées par un facteur multiplicatif β telles que :

$$\beta = \sqrt{\frac{E_c^{consigne}}{E_c}} = \sqrt{\frac{T^{consigne}}{T}} \quad (1.33)$$

Il est alors possible de contrôler la température $T(t)$ du système à chaque instant t pour la faire correspondre à la température de consigne $T^{consigne}$ désirée (cf. équation 1.32). Il est intéressant de noter que dans le cas où le facteur β est trop petit ou trop grand, alors le réajustement des vitesses peut assez fortement affecter la distribution énergétique du

système. Une solution pour réajuster les vitesses consiste alors à utiliser une version modifiée de ce paramètre couplé à un paramètre d'amortissement $\gamma \in [0, 1]$:

$$\beta_\gamma = \left(1 + \gamma \left(\frac{T^{consigne}}{T(t)} \right) - 1 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.34)$$

Le thermostat de Nosé-Hoover^{59,60} est une méthode implicite consistant à coupler le système avec un « bain thermique ». Ce couplage permet ainsi des échanges de chaleur avec le système au cours du temps. Cette idée est rendue possible en introduisant un terme de friction ξ dans les équations du mouvement de Newton pour contrôler la vitesse des particules :

$$\mathbf{F}_i - \xi m_i \mathbf{v}_i = m_i \ddot{\mathbf{r}}_i \quad (1.35)$$

où $\xi = \xi(t)$ est une fonction pouvant dépendre du temps. La fonction ξ varie en fonction de la différence entre la température du système T et la température de consigne $T^{consigne}$ désirée, telle que :

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\tau_T^2} \left(\frac{T(t)}{T^{consigne}} - 1 \right) \quad (1.36)$$

où τ_T détermine le degré de couplage du système avec le bain de température. Lorsque ξ est négatif, on vient ajouter de l'énergie au système pour le réchauffer. Inversement, lorsque ξ est positif, on vient retirer de l'énergie au système. D'autre part, plus τ_T sera grand et plus le couplage sera faible, ce qui entrainera un équilibre thermique lent. Inversement, une valeur trop faible de τ_T entrainera de rapides fluctuations au niveau de la température.

Le thermostat de Langevin⁶¹ est une méthode stochastique qui repose sur l'idée suivante : à chaque itération, l'ensemble des particules du système subissent une force aléatoire \mathbf{f} et leurs vitesses sont réajustées en utilisant une constante de friction Γ . Dans ce formalisme, les équations du mouvement de Newton sont modifiées comme suit :

$$\mathbf{F}_i - m_i \Gamma \mathbf{v}_i + \mathbf{f} = m_i \ddot{\mathbf{r}}_i \quad (1.37)$$

La force f , dont l'intensité et la direction sont déterminées de manière aléatoire, est proportionnelle au paramètre de friction Γ :

$$f \propto \left(\frac{m_i \Gamma k_b T}{\Delta t} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.38)$$

Par ailleurs, le paramètre de friction Γ , homogène à l'inverse d'un temps, permet de déterminer à quelle vitesse la thermalisation du système est réalisée. Sous LAMMPS, le paramètre de friction Γ est défini par le paramètre *damp* et a une valeur de $100 \Delta t$ (soit 100 fs) pour le contrôle de la température des systèmes simulés.

Parmi ces thermostats, celui de Langevin est celui qui a été retenu. Ce choix a été dicté par les précédentes simulations réalisées avec le potentiel adaptatif par J. Turlier³⁷. Le couple thermostat/barostat de Nosé-Hoover avait d'abord été utilisé pour modéliser les structures vitreuses comprenant des nanoparticules de magnésium. Cependant, lors des simulations d'étirage des préformes pour obtenir des fibres, les structures se brisaient, empêchant ainsi d'étudier le devenir des nanoparticules sous étirage. Une solution à ce problème a été d'utiliser un thermostat de Langevin et un barostat de Berendsen, permettant ainsi de simuler correctement l'étirage des préformes en fibre. Par conséquent, nous avons choisi d'utiliser un couple de thermostat/barostat commun à l'ensemble des simulations, de la modélisation des verres à leur étirage : un thermostat de Langevin et un barostat de Berendsen.

6.2. Barostat : contrôle de la pression

Il est également utile de coupler un barostat au système afin de pouvoir contrôler, en plus de la température, la pression du système. Comme pour les thermostats, il existe différentes méthodes pour contrôler la pression. L'ensemble thermodynamique est alors l'ensemble (NPT) avec un thermostat et un barostat. Rappelons tout d'abord la définition de la pression P du système. Elle correspond à la somme de deux contributions, l'une est cinétique et l'autre est configurationnelle (pression du Viriel) :

$$P = P_{\text{cinétique}} + P_{\text{viriel}} \quad (1.39)$$

$$P_{\text{cinétique}} = \frac{k_b NT}{V} \quad (1.40)$$

$$P_{viriel} = \frac{1}{3V} \sum_{i=1}^N \mathbf{F}_i \cdot \mathbf{r}_i \quad (1.41)$$

ce qui permet en utilisant l'équation (1.19) d'exprimer la pression en fonction de la vitesse des particules et des distances interatomiques :

$$P = \frac{1}{3V} \left(\sum_{i=1}^N m_i \cdot \mathbf{v}_i^2 + \sum_{i=1}^N \mathbf{F}_i \cdot \mathbf{r}_i \right) \quad (1.42)$$

Au regard de l'équation (1.42), il est alors possible de contrôler la pression du système en réajustant la vitesse des particules, les distances interatomiques ou encore les dimensions de la boîte de simulation.

Un des barostat les plus couramment employés est celui de Nosé-Hoover. Reposant sur le même principe que son thermostat, il consiste à ajouter un second terme de friction dans les équations du mouvement :

$$\mathbf{F}_i - \xi m_i \mathbf{v}_i - \eta m_i \mathbf{v}_i = m_i \ddot{\mathbf{r}}_i \quad (1.43)$$

où $\eta = \eta(t)$ est une fonction dépendant du temps. Elle varie en fonction de la différence entre la pression du système $P(t)$ et de la pression de référence imposée $P^{consigne}$, de sorte que :

$$\frac{d\eta}{dt} = \frac{1}{3Nk_B T^{consigne}} \frac{V(t) [P(t) - P^{consigne}]}{\tau_p^2} \quad (1.44)$$

Dans cette équation τ_p détermine le degré de couplage du système avec le barostat. Lorsque η est négatif, la pression cinétique due au mouvement des particules augmente, et inversement. Il est également possible de faire varier le volume de la boîte de simulation pour tendre vers la pression de référence imposée. Concernant le degré de couplage entre le système et le bain de pression, plus τ_p sera grand et plus le couplage sera faible, ce qui entrainera un équilibre de la pression très lent. Inversement. Une valeur trop faible de τ_p entrainera de rapides fluctuations de la pression.

Une approche différente est celle proposée par Berendsen *et al.*⁵⁸. Elle consiste à réajuster les coordonnées atomiques \mathbf{r}_i et le volume de la boîte de simulation à l'aide d'un facteur d'échelle dépendant de la pression. Ce barostat introduit un couplage entre le système et un « bain de pression » externe : lorsque la pression du système $P(t)$ est relaxée vers une valeur de référence $P^{consigne}$, le volume de la boîte de simulation se voit modifier d'une quantité $\Delta V = (\mu^3 - 1)V$, où μ correspond au facteur d'échelle :

$$\mu = \left[1 + \frac{\Delta t}{\tau_p} (P(t) - P^{consigne}) \right] \quad (1.45)$$

avec Δt le pas de temps et τ_p le degré de couplage du barostat. Sous LAMMPS, le degré de couplage τ_p est défini par le paramètre $Pdamp$. Si $Pdamp$ est trop petit, alors la pression et le volume du système peuvent subir de larges fluctuations. À l'inverse, si $Pdamp$ est trop grand alors le temps nécessaire pour que la pression s'équilibre sera trop long. Le barostat de Berendsen, avec une valeur de $Pdamp$ égale à $1000 \Delta t$ (soit 1 ps), est celui qui a été utilisé pour contrôler la pression des systèmes modélisés.

7. Conclusion

À l'issue de ce chapitre, nous avons présenté une liste exhaustive des ingrédients nécessaires à la mise en place d'une simulation de DM. Grâce au logiciel de simulation LAMMPS, il nous est alors possible de suivre l'évolution temporelle des structures modélisées et d'avoir accès à un grand nombre de grandeurs physiques au cours du temps. Le chapitre suivant aura pour but de présenter en détail les systèmes modélisés grâce à cette méthode que constitue la DM, ainsi que les différents outils utilisés pour analyser nos structures.

Chapitre 2

Techniques d'analyses des structures vitreuses

Ce chapitre a pour but de présenter les différentes techniques numériques qui seront appliquées pour analyser les structures vitreuses modélisées des chapitres 3 à 6. Ces outils permettent également de paramétrer et valider un potentiel en rapprochant les valeurs issues des simulations de celles obtenus expérimentalement. Ces routines de calculs ont été programmées en langage C principalement.

1. Fonctions de distribution radiale et cumulative

Un des outils les plus communément utilisés pour analyser la structure locale d'un matériau est une fonction de corrélation de paires : la fonction de distribution radiale (« Radial Distribution Function » ou RDF). Elle renseigne sur la probabilité de trouver une particule i à la distance r d'une particule j , ou inversement. Cette fonction, notée $g_{ij}(r)$ a pour expression :

$$g_{ij}(r) = \frac{1}{4\pi r^2 \rho_j} \frac{dN_{ij}(r)}{dr} \quad (2.1)$$

avec $dN_{ij}(r)$ le nombre moyen de particules de type j situées dans une coquille sphérique de rayon r et d'épaisseur dr , centrée sur une particule de type i . Dans cette expression, ρ_j correspond à la densité moyenne des atomes j distribués dans le volume V , et est égale à N_j/V . Le concept est illustré sur la figure 2.1. De manière générale, les RDF présentent un premier maximum correspondant à la présence des plus proches voisins. Ensuite, les maximums suivants représentent les distances moyennes les plus fréquemment rencontrées dans la structure. Cet arrangement régulier traduit l'existence d'un ordre à courte distance au sein de la structure. Il est également intéressant de remarquer que lorsque $r \rightarrow \infty$, alors la fonction de distribution radiale $g_{ij}(r) \rightarrow 1$, ce qui montre l'absence d'ordre à longue distance, l'influence de l'atome central ayant disparu.

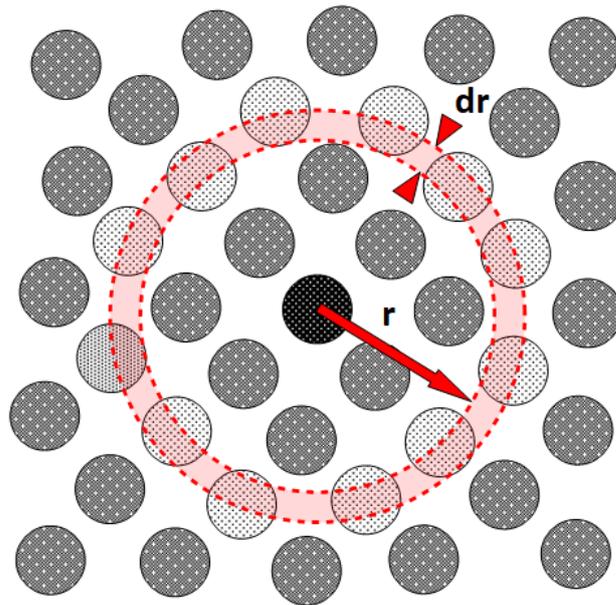


Figure 2.1 – Illustration de la méthode de calcul de la RDF.

En intégrant la fonction de distribution radiale $g_{ij}(r)$ définie dans l’équation (2.1), il nous est possible de déterminer le nombre moyen de particules j entourant un atome de type i dans une sphère de rayon r : il s’agit de la fonction de distribution cumulative. Elle prend pour expression :

$$n_{ij}(r) = \int_0^r dN_{ij}(r') = 4\pi\rho_j \int_0^r g_{ij}(r')r'^2 dr' \quad (2.2)$$

Cette fonction permet de calculer, en l’évaluant à une distance r correspondant au premier minimum de la RDF de la paire i - j , le nombre de coordination. Ainsi, on est capable de déterminer le nombre d’atomes j entourant un atome i dans sa première sphère de coordination. Afin d’illustrer les fonctions précédentes, la figure 2.2 ci-dessous présente la RDF et la CDF de la paire Si-O d’un verre de silice SiO_2 modélisé par DM en utilisant le potentiel de Pedone. Pour modéliser ce verre de silice, 5832 atomes d’oxygène et 2916 atomes de silicium sont placés aléatoirement dans une boîte cubique. Le mélange est ensuite chauffé dans l’ensemble (NPT) à haute température (4000 K), pendant 100 ps, pour obtenir un liquide homogène en équilibre. Ensuite, le mélange est refroidi très rapidement, de 4000 K jusqu’à 300 K, avec une vitesse de trempe de 1 K/ps. Finalement, le mélange subit un équilibrage (NPT) à 300 K et 1 bar pendant 100 ps, puis est échantillonné sur plusieurs étapes.

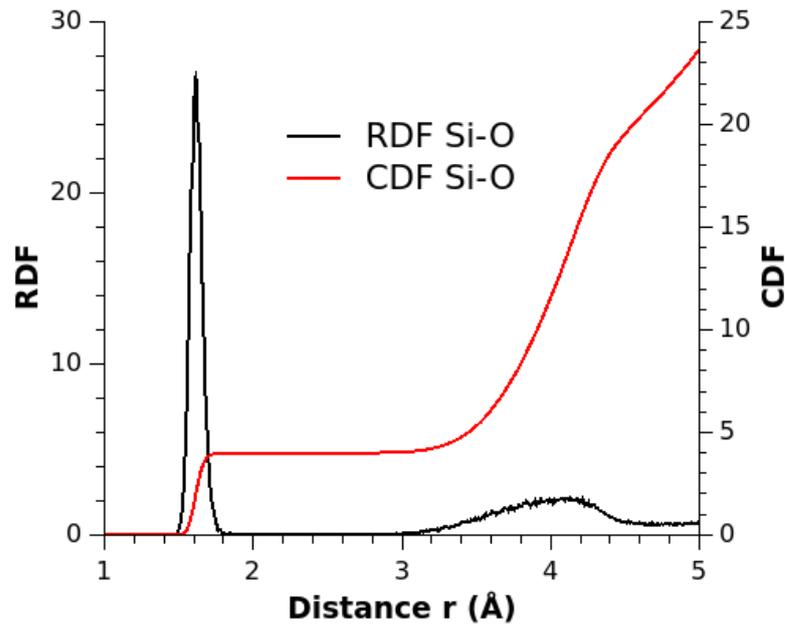


Figure 2.2 – RDF et CDF de la paire Si-O d'un verre de silice modélisé par DM.

On retrouve bien un premier pic centré autour de 1.60 Å, typique de la liaison Si-O. D'autre part, un large écart entre le 1^{er} et le 2nd pic de la RDF Si-O est présent, indiquant qu'une 1^{ère} sphère de coordination est bien définie. En se positionnant au 1^{er} minimum de la RDF Si-O, situé à 1.8 Å, on peut lire sur la CDF Si-O qu'un atome de silicium est effectivement entouré dans sa première sphère de coordination par 4 oxygènes, le tétraèdre SiO₄ étant l'unité structurale composant la silice.

2. Fonctions de distribution angulaire

Il est également intéressant de pouvoir évaluer la structure angulaire à courte distance d'un triplet d'atomes ijk (i , j et k peuvent être des atomes du même type ou non), où i est l'atome central et j et k sont présents dans la première sphère de coordination. On crée alors un histogramme, appelé fonction de distribution angulaire (« Angular Distribution Function » ou ADF), en comptant le nombre de triplets ijk dont l'angle θ_{ijk} est compris entre θ et $\theta + d\theta$. La fonction de distribution angulaire du triplet ijk peut s'exprimer comme :

$$ADF_{ijk}(\theta) = \frac{1}{N_a} \sum_{l=1}^{N_a} \delta(\theta - (\theta_{ijk})_l) \quad (2.3)$$

où N_a représente le nombre total d’angles considérés. Le calcul de l’ADF d’un triplet d’atomes ijk nécessite l’utilisation de rayons de coupure correspondant aux premiers minimums des RDF des atomes considérés. Afin d’illustrer cette fonction, la figure 2.3 représente la distribution angulaire des liaisons Si-O-Si et O-Si-O d’un verre de silice SiO_2 obtenu par simulation. On observe un angle O-Si-O centré autour de 109° (largeur à mi-hauteur de 12°), ce qui coïncide avec l’angle d’un tétraèdre parfait (109.47°). L’angle Si-O-Si présente une large distribution (largeur à mi-hauteur de 34°) centrée autour de 153° , comme reporté dans plusieurs études expérimentales⁶²⁻⁶⁴.

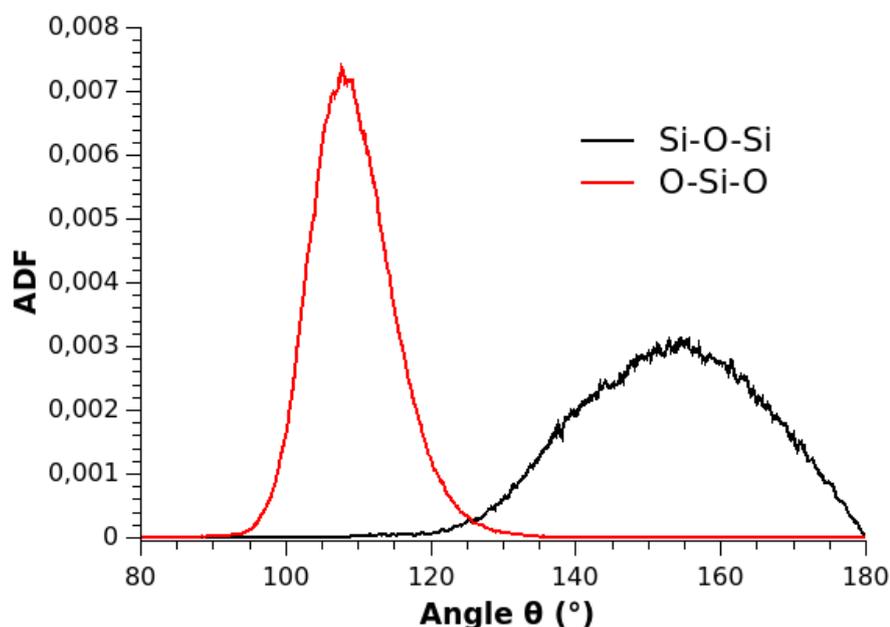


Figure 2.3 – ADF normalisées O-Si-O et Si-O-Si d’un verre de silice modélisé par DM.

3. Facteur de structure et spectre de diffraction de neutron

Une validation supplémentaire du paramétrage d’un potentiel d’interaction atomique se fait en comparant les spectres de diffraction de rayons X ou de neutrons expérimentaux à leur version reconstruite appliquée aux structures vitreuses simulées. Grâce aux fonctions de distributions radiales partielles, les $g_{ij}(r)$, il est possible de reconstruire les spectres de diffraction de rayon X ou de neutrons. Dans cette partie, nous nous intéresserons essentiellement à la reconstruction des spectres de diffraction de neutron, les équations suivantes ayant été appliquées uniquement pour les structures vitreuses $x\text{CaO}-(1-x)\text{SiO}_2$ présentées dans le chapitre 5. D’après les notations proposées par Keen⁶⁵ le facteur de structure total normalisé $S(Q)$ pour la diffraction de neutrons peut s’écrire dans le formalisme de Faber-Ziman :

$$S(\vec{Q}) = 1 + \frac{F(Q)}{(\sum_{i=1}^n c_i \bar{b}_i)^2} \quad (2.4)$$

avec c_i et \bar{b}_i respectivement la concentration atomique et la longueur de diffusion cohérente de l'espèce i . $Q = 4\pi \sin \theta / \lambda$ (λ étant la longueur d'onde incidente) est la norme du vecteur de diffusion $\vec{Q} = \vec{k} - \vec{k}_0$, où \vec{k}_0 est le vecteur d'onde incident changeant seulement de direction, d'un angle égal à 2θ , et \vec{k} est le vecteur d'onde résultant. Sears⁶⁶ dresse une liste exhaustive des longueurs de diffusion cohérente \bar{b}_i . Dans l'équation (2.4), la fonction $F(Q)$ représente le facteur de structure total et est définie par :

$$F(Q) = \sum_{i,j} c_i c_j \bar{b}_i \bar{b}_j [F_{ij}(Q) - 1] \quad (2.5)$$

où les $F_{ij}(Q)$ sont reliées aux fonctions de distribution radiales, $g_{ij}(r)$, comme suit :

$$F_{ij}(Q) = 1 + \rho_0 \int_0^{\infty} 4\pi r^2 [g_{ij}(r) - 1] \frac{\sin(Qr)}{Qr} dr \quad (2.6)$$

où $\rho_0 = N/V$ est la densité atomique (en \AA^{-3}). Par la suite, la transformée de Fourier de $F(Q)$ permet d'obtenir la fonction de corrélation $D(r)$, correspondant à la somme pondérée des fonctions de distribution de paires partielles $g_{ij}(r)$:

$$D(r) = 4\pi r \rho_0 \sum_{i,j} c_i c_j \bar{b}_i \bar{b}_j [g_{ij}(r) - 1] \quad (2.7)$$

La reconstruction des spectres de diffraction de neutrons a été réalisée pour deux structures vitreuses de composition $x\text{CaO}-(1-x)\text{SiO}_2$, permettant ainsi de vérifier si les nouveaux paramètres du potentiel adaptatif de Pedone pour la liaison Ca-O sont corrects.

4. Structure en anneaux

Une autre technique pour caractériser la structure atomique d'un verre à base de silice est d'explorer la distribution de la taille des anneaux. A l'inverse des fonctions de distribution

radiales et angulaires, cette distribution nous renseigne sur une structuration à moyenne distance. Le tétraèdres SiO_4 , l'unité structurale principale du verre SiO_2 , peut se connecter avec d'autres tétraèdres par partage des oxygènes communs de leur sommets, pour former un cycle à n tétraèdres noté nMR (« n-membered ring »), avec n allant généralement de 3 à 11 tétraèdres. Il en résulte un réseau tridimensionnel appelé « structure en anneau », formé par l'interconnexion de ces anneaux par leurs tétraèdres communs. Pour plus de clarté, la figure 2.4 représente un réseau aléatoire d'unités tétraédriques SiO_4 en deux dimensions, selon le modèle CRN (« Continuous Random Network ») prédit par Zachariasen³, sur laquelle sont distingués un 3MR (considéré comme un défaut dans la silice) et un 6MR.

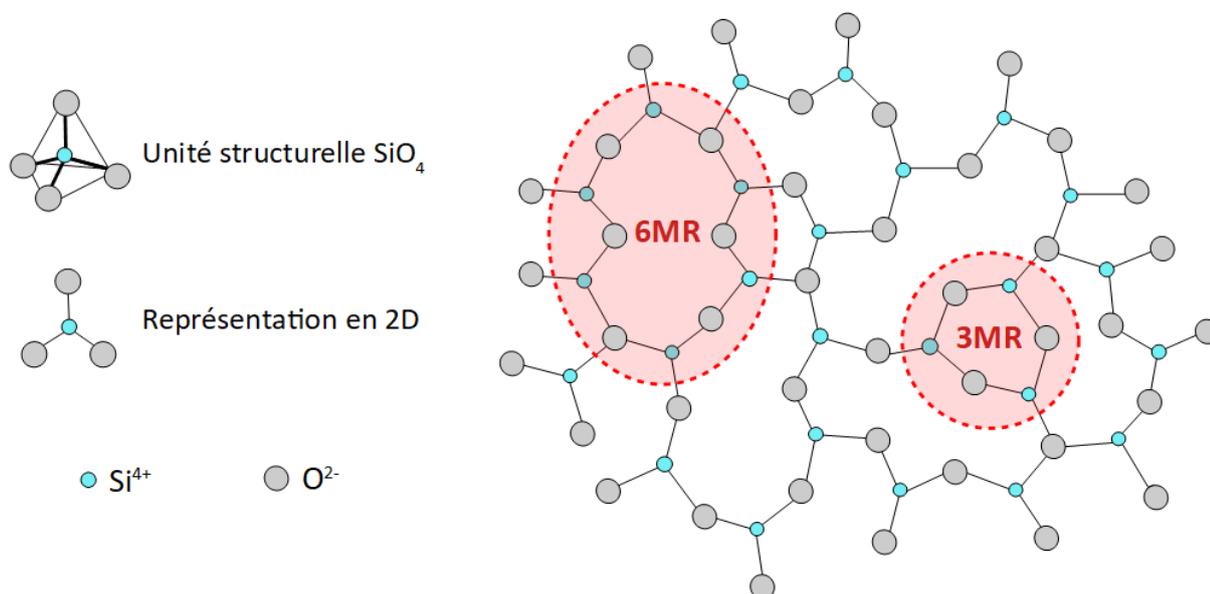


Figure 2.4 – Représentation schématique en 2D de la structuration en anneaux d'un verre de silice. Un 3MR et un 6MR y sont représentés.

Mis en place par X. Bidault⁵⁶, un algorithme dérivé du code Yuan & Cormack⁶⁷ a été utilisé pour analyser la distribution de la taille des anneaux des structures silicatées modélisées dans ce manuscrit de thèse. La figure 2.5 présente la statistique de la distribution de taille des anneaux d'un verre de silice SiO_2 . Généralement, la distribution de taille d'anneau d'un verre de silice pure présente une forme gaussienne symétrique centrée autour d'anneaux à six tétraèdres (6MR)⁶⁸, comme cela est observé pour notre modèle de verre SiO_2 . Cette distribution se voit impactée lorsque sont ajoutés des cations alcalins⁶⁸ ou alcalino-terreux⁶⁹ dans la silice, la population des 6MR diminuant au profit d'anneaux de plus petites et plus grandes tailles.

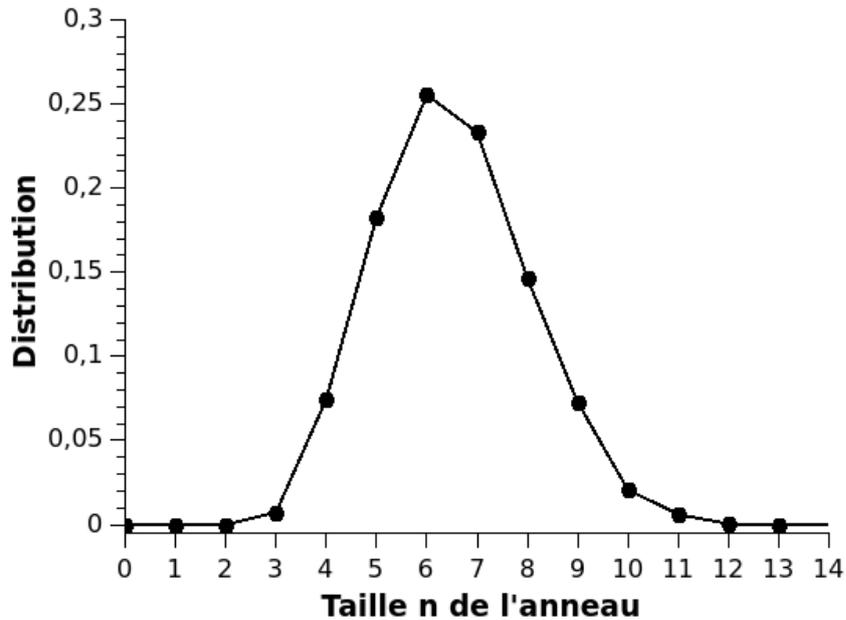


Figure 2.5 - Distribution de la taille des anneaux d'un verre de silice SiO_2 modélisée par DM.

5. Déplacement carré moyen et coefficient de diffusion

Par DM, l'accès aux trajectoires des particules nous permet de pouvoir étudier les propriétés de transport atomique, et plus particulièrement la mobilité des ions dans les différents verres simulés. Il est alors possible de calculer le déplacement carré moyen (« Mean-Square Displacement » - MSD) des atomes de l'espèce α par la relation :

$$MSD \equiv \langle |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t_0)|^2 \rangle = \frac{1}{N_\alpha} \sum_{i=1}^{N_\alpha} |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t_0)|^2 \quad (2.8)$$

où $\mathbf{r}_i(t)$ est la position de l'atome i de l'espèce α . Les crochets $\langle \rangle$ indiquent une moyenne d'ensemble sur la totalité des atomes de l'espèce α , le calcul étant réalisé pour différents temps d'origine t_0 pour un meilleur échantillonnage de la MSD. Le déplacement carré moyen de l'atome de silicium dans un verre de silice SiO_2 modélisée par DM a été tracé sur la figure 2.6 pour différentes températures. La silice est chauffée à 4000 K, équilibrée à pression atmosphérique puis les positions atomiques sont enregistrées sur quelques centaines de picoseconde dans l'ensemble thermodynamique (NVT). Cette étape est alors répétée en diminuant la température de 200 K, jusqu'à 2600 K. On distingue alors deux régimes de déplacement bien distincts, quelle que soit la température. Pour les temps courts, le mouvement de l'atome de silicium est dit balistique, la pente de $\langle |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t_0)|^2 \rangle$ est

proportionnelle à t^2 . À l’inverse, le régime devient diffusif pour les temps longs et la pente de $\langle |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t_0)|^2 \rangle$ devient proportionnel à t . Un troisième régime apparaît également, mais seulement pour les températures les plus basses. Ce régime se situe entre les deux précédents et est caractéristique de ce qui est appelé l’effet de cage : un atome de silicium est piégé par ses plus proches voisins. Il réussit finalement à se libérer après un temps suffisamment long et entre dans un régime diffusif.

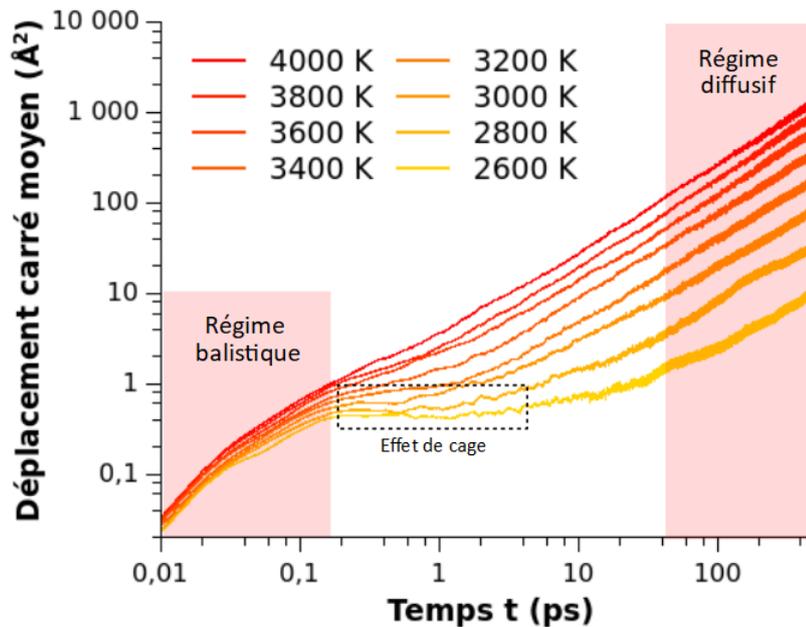


Figure 2.6 - Déplacement carré moyen de l’atome de silicium dans un verre de silice modélisée par DM, pour des températures comprises entre 2600 K et 4000 K.

Les coefficients de diffusion sont alors extraits de la pente de la région linéaire des MSD (régime diffusif pour les temps longs) au moyen de la relation d’Einstein, qui se formule :

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t_0)|^2 \rangle}{6t} \quad (2.9)$$

Dans une précédente étude³⁷, les coefficients de diffusion du silicium et de l’oxygène d’un verre de silice ont été calculés à l’aide du potentiel de Pedone. Ils ont été comparés à ceux obtenus numériquement par Horback & Kob⁷⁰ en utilisant le potentiel BKS⁷¹, et par ceux issus d’études expérimentales^{72,73}. Il en résulte que le potentiel de Pedone surestime les coefficients de diffusion d’un à trois ordres de grandeurs par rapport à ceux calculés avec le potentiel BKS. D’autre part, Afify *et al.*³⁴ ont étudié la capacité de plusieurs potentiels à reproduire les propriétés structurales et dynamiques de la silice. Il s’avère que le potentiel de

Pedone est très efficace pour reproduire les propriétés structurales, *a contrario* des propriétés dynamiques du verre SiO_2 . Néanmoins, il reste possible d'obtenir des tendances, particulièrement lorsqu'il s'agit de comparer l'impact de deux cations modificateurs incorporés dans la silice.

6. Ségrégation des atomes en fonction de leur environnement

6.1. L'atome d'oxygène : BO ou NBO

Un atome d'oxygène est dit « pontant » (« Bridging Oxygen » ou BO) s'il fait la liaison entre deux unités tétraédriques SiO_4 . Lors de l'ajout de modificateurs de réseau, tels que des cations alcalins ou alcalino-terreux, certaines de ces liaisons sont brisées, ce qui entraîne une diminution du degré de polymérisation de la silice. Ces atomes d'oxygènes sont alors appelés « non pontant » (« Non-Bridging Oxygen » ou NBO). Expérimentalement comme numériquement, un verre de silice n'est composé que par des oxygènes de type BO. Dans le cadre de nos simulations, des modificateurs de réseau (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Er^{3+} , Eu^{3+} et La^{3+}) sont ajoutés à un verre de silice. Il nous est donc nécessaire de différencier les atomes d'oxygènes pour étudier l'environnement local de ces cations. Dans ce but, la terminologie développée par Afify & Mountjoy⁷⁴ est appliquée pour définir les différentes espèces d'oxygène, comme représenté sur la figure 2.7.

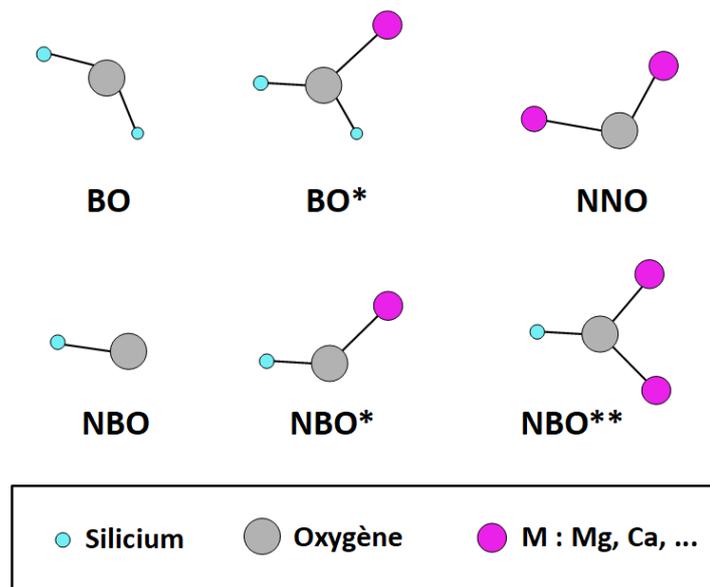


Figure 2.7 – Représentation des différentes espèces d'oxygène selon la terminologie développée par Afify & Mountjoy⁷⁴.

Un BO également lié à un atome M (M = Mg, Ca, ...) est appelé BO* ; un NBO lié à un atome M est noté NBO*, alors qu’un NBO lié à deux atomes M est noté NBO** ; enfin, un NNO (« Non-Network Oxygen ») est un atome d’oxygène qui ne fait plus partie du réseau de tétraèdres : il n’est lié à aucun atome de silicium, mais uniquement à des atomes M.

6.2. L’atome de silicium : les « Qⁿ »

La différenciation des atomes d’oxygène, qu’ils soient de type BO ou de type NBO, permet de définir différents types d’atome de silicium : un atome de silicium entouré par n atomes d’oxygène « pontant » est appelé un Q^n . Généralement, l’environnement local du silicium dans les verres de silice peut être caractérisé par cinq espèces Q^n , où $n \in [0, 4]$ et correspond au nombre d’oxygène « pontant » entourant l’atome de silicium. Ainsi, expérimentalement, un verre de silice n’est composé que de Q^4 puisqu’il n’y a que des oxygènes « pontant »⁷⁵. D’après Hudon & Baker³⁵, l’addition de cation alcalin (Na⁺, K⁺, ...) ou de cation de terre alcaline (Ca²⁺, Mg²⁺, ...), en quantité plus faible que la silice, brise les liaisons Si-O pour former des oxygènes « non pontant » résultant en la conversion d’espèces Q^n en Q^{n-1} (dépolymérisation du réseau de silice). Cette transformation a été mise en évidence à plusieurs reprises dans des verres multi-composants, comprenant par exemple : du magnésium⁷⁶, du calcium⁷⁷, du sodium⁷⁸, du lithium⁷⁹... En conséquence, une diminution du degré de polymérisation du réseau de silice est observée.

7. Morphologie des nanoparticules

Un outil d’analyse pour caractériser la distribution d’un nuage de N points matériels assortis d’une masse m_i (*i.e.* la morphologie d’une nanoparticule) est la matrice de covariance locale. Elle représente les moments invariants du second ordre des positions de chaque atome de la nanoparticule. Cet algorithme nécessite de connaître la position $\mathbf{r}_C = \{x_C ; y_C ; z_C\}$ du centre d’inertie de chaque nanoparticule. En général, le centre d’inertie d’un ensemble de masses ponctuelles (*i.e.* l’ensemble des atomes de la nanoparticule) est déterminé par la moyenne pondérée de tous les points comme :

$$\mathbf{r}_C = \frac{\sum_{i=1}^N m_i \mathbf{r}_i}{\sum_{i=1}^N m_i} \quad (2.10)$$

où m_i est la masse du point i et \mathbf{r}_i sa position. D’autre part, la matrice de covariance locale est définie comme :

$$[Cov]_{ij} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X}_i)(X_j - \bar{X}_j) \quad (2.11)$$

où $i, j \in [1, 2, 3]$ et \bar{X}_i correspond à la moyenne de toutes les observations dans la direction i . Il s'agit d'une matrice carrée symétrique : ses éléments diagonaux sont les variances et les éléments non-diagonaux sont les covariances des couples de variables. La diagonalisation de cette matrice permet d'obtenir les valeurs et vecteurs propres, qui renseignent sur la distribution des atomes d'une nanoparticule. Des caractéristiques géométriques 3D telles qu'un coefficient d'anisotropie et de linéarité⁸⁰, caractérisant la forme et l'allongement (voir équation 2.12) peuvent être calculées pour chaque nanoparticule :

$$A_\lambda = \frac{\lambda_1 - \lambda_3}{\lambda_1} \quad (2.12)$$

$$L_\lambda = \frac{\lambda_1 - \lambda_2}{\lambda_1} \quad (2.13)$$

où $\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \lambda_3 \geq 0$ sont les valeurs propres associées respectivement aux vecteurs propres $\vec{V}_1, \vec{V}_2, \vec{V}_3$. Le paramètre A_λ est compris entre 0 et 1, plus ce paramètre est faible et plus la nanoparticule est de forme sphérique. De même, le paramètre L_λ est compris entre 0 et 1, plus ce paramètre est grand et plus la nanoparticule est allongée. Ces deux paramètres sont illustrés sur la figure 2.8.

Par ailleurs, une orientation préférentielle peut être obtenue pour chaque nanoparticule (voir figure 2.9) : le vecteur propre \vec{V}_1 (associé à la plus grande valeur propre) est orienté selon la direction de plus grande dispersion des atomes de la nanoparticule. De ce fait, la valeur absolue du $\cos(\theta)$, où θ est l'angle entre le vecteur propre \vec{V}_1 et l'axe \vec{e}_y , permet de définir si la nanoparticule est orientée ($|\cos(\theta)| > 0.5$) ou non selon l'axe \vec{e}_y .

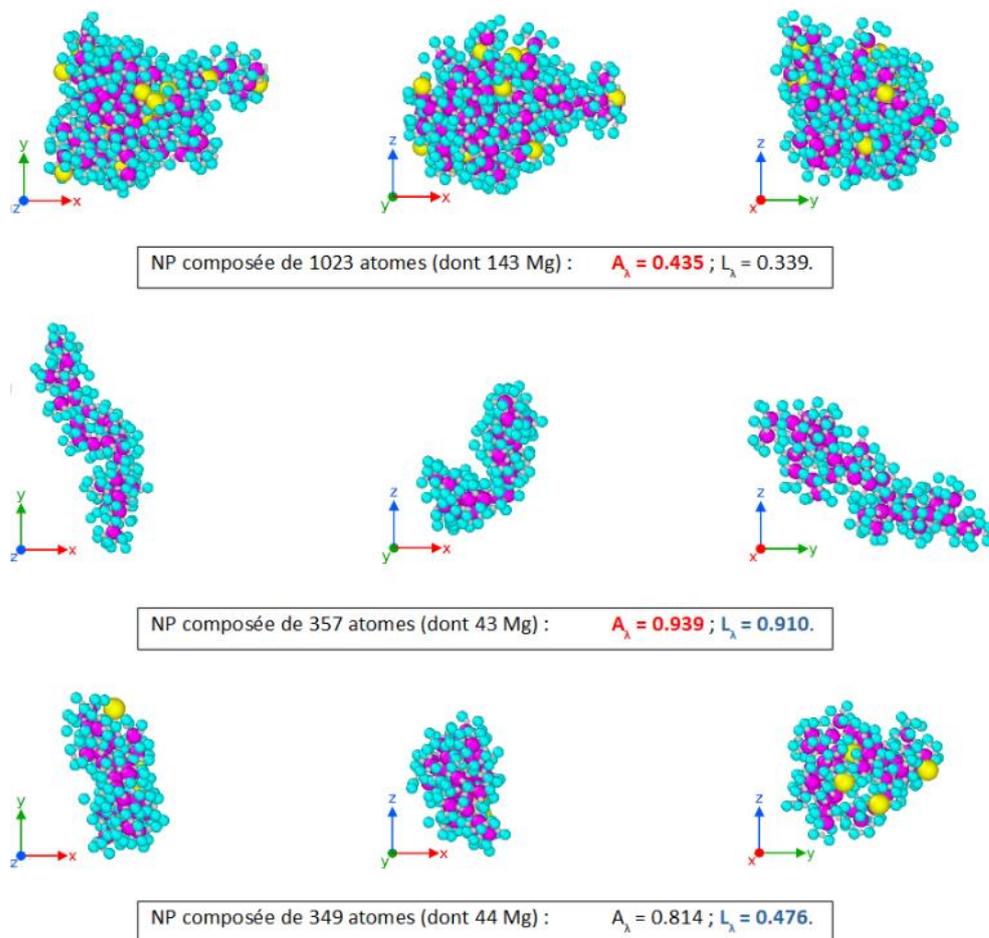


Figure 2.8 – Représentation selon trois plans de trois nanoparticules extraites du modèle de verre $0.01\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-}0.10\text{MgO-}0.89\text{SiO}_2$. Les atomes de Mg sont représentés en magenta, les Si en cyan et les Eu en jaune. Le paramètre A_λ (en rouge) est comparé pour les deux premières nanoparticules (1023 atomes et 357 atomes) tandis que le paramètre L_λ (en bleu) est comparé pour les deux dernières nanoparticules (357 atomes et 349 atomes).

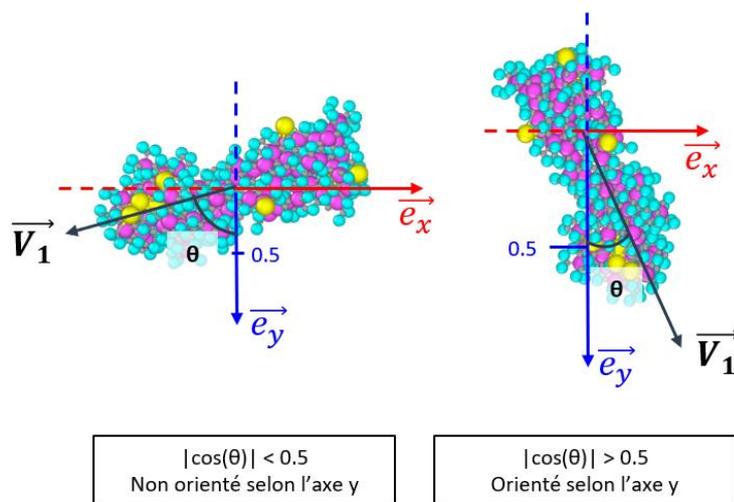


Figure 2.9 – Détermination de l’orientation préférentielle d’une nanoparticule selon un axe.

8. Conclusion

L'essentiel des outils numériques employés pour caractériser les verres modélisés, en utilisant le potentiel adaptatif de Pedone, ont été présentés. Ils permettent de valider un potentiel, une simulation, un paramétrage, avec pour objectif de reproduire au mieux les données expérimentales lorsqu'elles existent. Quand ces dernières ne sont pas accessibles, ou difficilement exploitables, les informations issues des simulations permettent de comprendre une structure et des mécanisme structuraux, tels que ceux présentés dans les chapitres suivants pour les systèmes vitreux $0.10\text{MgO}-0.90\text{SiO}_2$, $0.10\text{CaO}-0.90\text{SiO}_2$, $0.10\text{La}_2\text{O}_3-0.90\text{SiO}_2$, $0.01\text{TR}_2\text{O}_3-0.10\text{MgO}-0.89\text{SiO}_2$ et $0.01\text{TR}_2\text{O}_3-0.10\text{CaO}-0.89\text{SiO}_2$ (avec TR = Eu ou Er).

Chapitre 3

Formation de nanoparticules de magnésium dopées terre rare dans la silice

Comme développé dans l'introduction de ce manuscrit, le développement de nouvelles applications utilisant les verres à base de silice comme matériau amplificateur par l'émission stimulée des ions luminescents nécessite de repenser la nature et la structure de ces verres dopés pour obtenir des propriétés spectroscopiques « augmentées »^{81,82}, qui n'apparaîtraient pas dans un environnement local de silice pure. Pour développer ce nouveau type de verre à base de silice, une stratégie consiste à incorporer des nanoparticules d'oxyde dopées terre rare (NPs) dans une matrice vitreuse de silice⁸³. L'encapsulation des ions luminescents dans les NPs permet de façonner la réponse de la luminescence du matériau par le contrôle de la structure et composition de l'environnement des terres rares^{84,85}. Dans ce chapitre, des simulations de dynamique moléculaire ont été effectuées à l'aide du potentiel adaptatif³⁶ reproduisant la séparation de phase au sein du système binaire MgO-SiO₂ pour obtenir des modèles de verres dopés TR (avec TR = Eu ou Er). L'analyse numérique des nanoparticules ainsi produites permet de donner un aperçu sur leur composition chimique, et surtout sur l'environnement local des ions de terres rares encapsulés en vue de pouvoir contrôler leurs propriétés spectroscopiques.

1. Protocole de fabrication des verres

Des simulations de dynamique moléculaire ont été effectuées pour obtenir trois échantillons de verre avec un volume d'environ $200 \times 50 \times 200 \text{ \AA}^3$ et des compositions molaires de 0.10MgO-0.90SiO₂ (150336 atomes, dont 5184 Mg), 0.01Eu₂O₃-0.10MgO-0.89SiO₂ et 0.01Er₂O₃-0.10MgO-0.89SiO₂ (151824 atomes, dont 5248 Mg et 544 Eu ou Er). Elles ont été réalisées à l'aide du logiciel LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator)³⁸ avec des conditions aux limites périodiques. L'algorithme Velocity-Störmer-Verlet a été utilisé pour résoudre les équations du mouvement de Newton avec un pas de temps de 1 fs. L'élaboration des échantillons de verre a été effectuée à nombre d'atomes, pression et température constants à l'aide d'un barostat de Berendsen et d'un thermostat de Langevin. Pour chacun des trois verres, le même protocole numérique, synthétisé sur la figure 3.1, a été appliqué : dans un premier temps, un verre de silice a été obtenu par fusion et équilibrage d'une structure de

cristobalite à 4000 K pendant 0.1 ns. Ensuite, l'échantillon a été refroidi à 300 K à une vitesse de trempe de 5×10^{12} K.s⁻¹. Dans un second temps, les atomes O, Mg et TR (TR = Eu ou Er) ont été placés aléatoirement dans la matrice de silice pour obtenir la composition chimique souhaitée. Ensuite, une autre séquence de fusion/trempe a été effectuée afin d'obtenir le modèle de verre final : le système a été fondu et équilibré à 4000 K pendant 0.1 ns, et trempé à 5×10^{11} K.s⁻¹ de 4000 K à 2400 K; puis, de longues étapes de 6.4 ns chacune ont été successivement exécutées à 2400 K, 2300 K, 2200 K, 2100 K, 2000 K et 1900 K, une plage de température dans laquelle se produit la séparation de phases⁸⁶; à 1900 K, ce qui est en dessous de la température de transition vitreuse T_g , le système est quasiment figé (pour cette vitesse de trempe, $T_g = 2210$ K, 2150 K, 2160 K respectivement pour le verre 0.10MgO-0.90SiO₂, le verre 0.01Er₂O₃-0.10MgO-0.89SiO₂ et le verre 0.01Eu₂O₃-0.10MgO-0.89SiO₂). Enfin, le système a été refroidi à 5×10^{11} K.s⁻¹ de 1900 K à 300 K. Tous les résultats présentés dans ce chapitre sont issus de ces trois structures équilibrées à 300 K et pression atmosphérique. Les paramètres d'interactions Morse des différentes liaisons mises en jeu pour modéliser ces verres sont reportés dans le tableau 3.1.

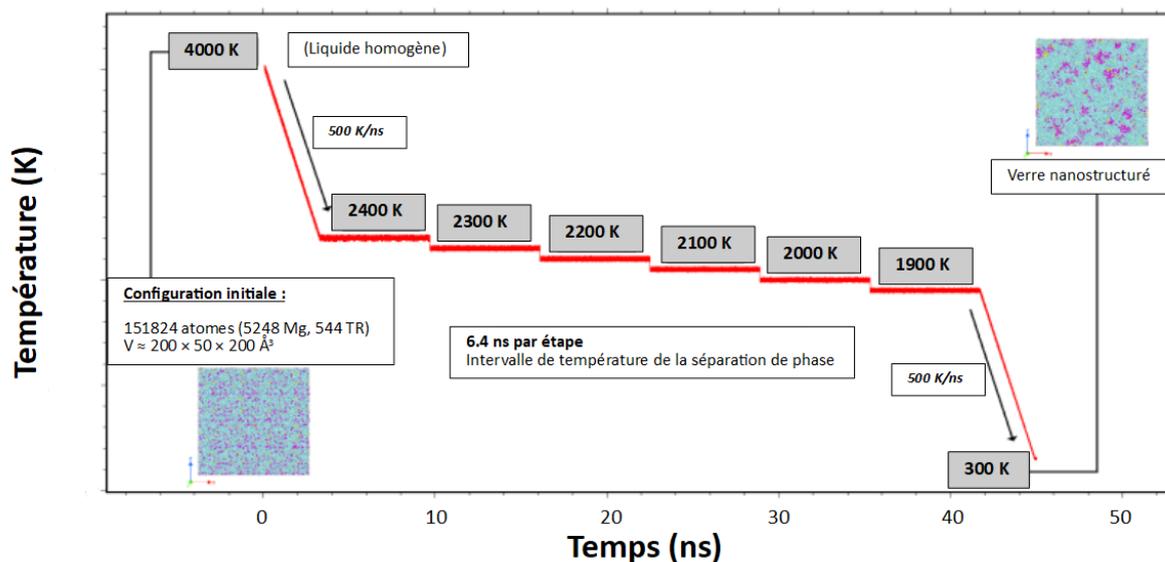


Figure 3.1 – Protocole de fabrication des verres par simulation de DM.

	D _{ij} (eV)	a _{ij} (Å)	r ₀ (Å)	C _{ij} (eV. Å ¹²)
Si ^{2.4} -Si ^{2.4}	-	-	-	-
Si ^{2.4} -O ^{-1.2}	<i>0.340554</i>	<i>2.006700</i>	<i>2.100000</i>	<i>1.0</i>
Mg ^{1.33} -Mg ^{1.33}	-	-	-	-
Mg ^{1.33} -Si ^{2.4}	-	-	-	-
Mg^{1.33}-O^{-1.33}	0.033747	1.646077	3.303187	1.0
TR ^{2.0} -TR ^{2.0}	-	-	-	-
TR ^{2.0} -Si ^{2.4}	-	-	-	-
Eu^{2.0}-O^{-2.0}	0.000373	2.478247	3.770304	1.0
Er^{2.0}-O^{-2.0}	0.000811	2.880949	3.344240	1.0
O ^q -O ^{q'}	<i>0.042395</i>	<i>1.79316</i>	<i>3.618701</i>	<i>22.0</i>

Tableau 3.1 – Paramètres du potentiel adaptatif pour la modélisation des verres xMgO-(1-x)SiO₂ et 0.01TR₂O₃-0.10MgO-0.89SiO₂ (en *italique* : paramètres de Pedone *et al.*³³ ; en **gras** : paramètres déterminés par Bidault *et al.*³⁶). Les valeurs données en exposant du type d'ion sont les charges partielles. Les charges partielles q et q' de chaque oxygène s'adaptent en fonction de leur propre environnement cationique.

2. Analyse des nanoparticules formées dans le verre 0.10MgO-0.90SiO₂

2.1. Description des nanoparticules

Sur la figure 3.2, des clichés de la structure du verre 0.10MgO-0.90SiO₂ obtenu par DM montrent l'existence de deux types de région différents : des phases riches en Mg et pauvres en Si d'une part (représentées en violet), définies par la suite comme des nanoparticules (NPs) et des phases riches en Si et pauvres en Mg d'autre part (représentées en bleu clair). L'observation de ces hétérogénéités au sein de la composition est en accord avec les données expérimentales obtenues par spectroscopie de masse d'ions secondaires (« Secondary ion mass spectrometry » ou SIMS) et par sonde atomique tomographique (« Atom Probe Tomography » ou APT)^{25,26}. Comme observé dans la partie droite de la figure 3.2, les NPs semblent amorphes et ont une forme non sphérique. Ces hypothèses seront vérifiées par la suite.

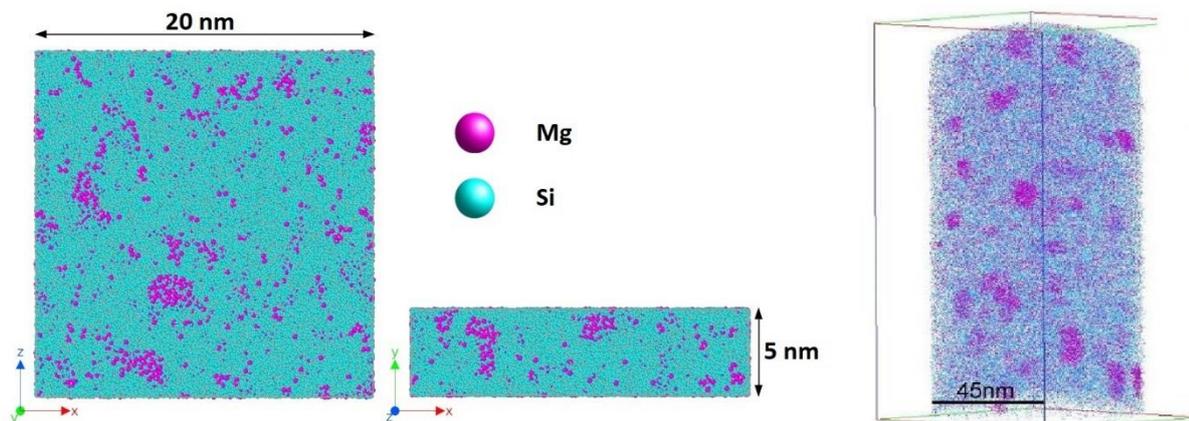


Figure 3.2 – À gauche : Visualisations du modèle de verre 0.10MgO-0.90SiO₂ obtenu par DM (les atomes d’oxygène ne sont pas représentés par souci de clarté). À droite : comparaison avec les résultats obtenus par sonde atomique tomographique^{25,26}, où les atomes de Mg sont magenta et les atomes de silicium sont bleus.

La figure 3.3 représente la RDF et la CDF des paires Mg-O et Mg-Mg pour le modèle de verre 0.10MgO-0.90SiO₂ et des modèles de verre 0.01TR₂O₃-0.10MgO-0.89SiO₂. Nous observons que le premier pic de la RDF Mg-Mg s’élargit fortement autour d’une distance moyenne de 3.0 Å, indiquant qu’il n’y a pas de d’arrangement cristallin dans les phases riches en MgO. Il en est de même pour la seconde sphère de coordination Mg-Mg. Par conséquent, les nanoparticules formées *in-situ* dans un verre de silice sont complètement amorphes.

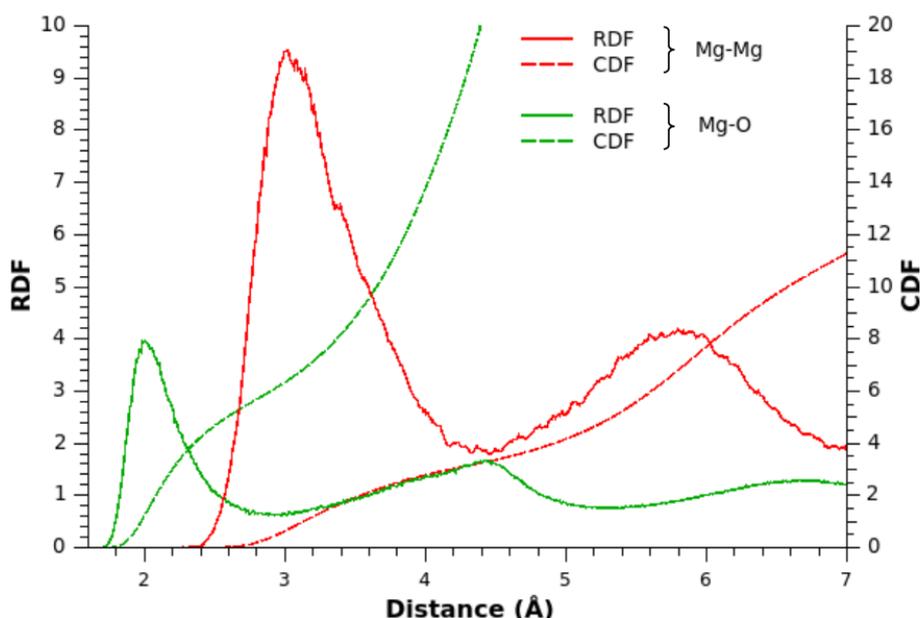


Figure 3.3 – RDF et CDF des paires Mg-Mg et MgO du modèle de verre 0.10MgO-SiO₂.

La figure 3.4 présente la structure du verre de composition 0.10MgO-0.90SiO₂ et des verres de composition 0.01TR₂O₃-0.10MgO-0.89SiO₂. Seuls les atomes de Mg sont représentés avec un code couleur lié à la taille de la phase riche en Mg dans laquelle ils se trouvent. Nous avons identifié ces régions riches en Mg comme des nanoparticules. Deux atomes de Mg sont considérés comme appartenant à la même NP s'ils sont liés à un même atome d'oxygène. Par conséquent, un atome de Mg appartient à une NP s'il est situé à une distance inférieure à 2.90 Å d'un atome d'oxygène de la NP. Cette distance de coupure est définie par le 1^{er} minimum de la RDF Mg-O (cf. Figure 3.3). Une analyse visuelle des vues instantanées indique que les NPs ont une forme non sphérique et sont réparties de manière inhomogène dans la matrice de silice. Elles présentent également une large gamme de tailles : environ 10 % des atomes de Mg sont isolés dans la silice, et environ 60 % sont impliqués dans des NPs composées de 28 atomes de magnésium et plus. La plus grande NP observée dans ce modèle de verre est composée de 525 atomes de Mg, avec une longueur d'environ 100 Å.

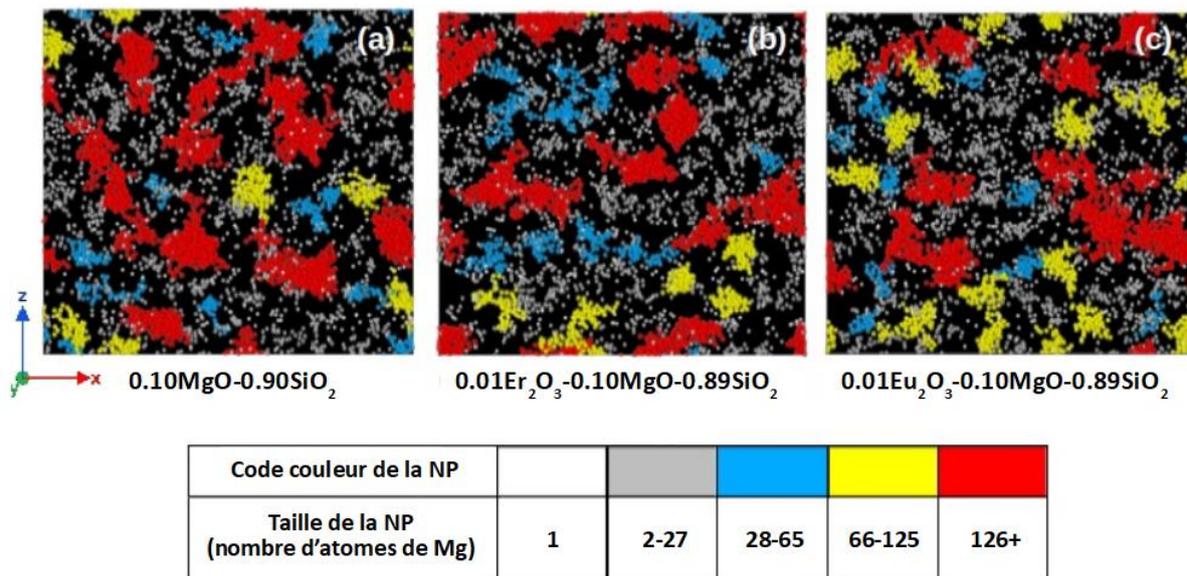


Figure 3.4 – Clichés montrant : (a) le modèle de verre 0.10MgO-0.90SiO₂, (b) le modèle de verre 0.01Er₂O₃-0.10MgO-0.89SiO₂ et (c) le modèle de verre 0.01Eu₂O₃-0.10MgO-0.89SiO₂. Seulement les atomes de Mg sont représentés selon un code couleur relatif à la taille de la NP (les atomes de Si, O et TR ne sont pas représentés par souci de clarté).

Les nanoparticules étant clairement définies, leur morphologie est étudiée en calculant un coefficient d'anisotropie moyen, par classe de taille des NPs, à l'aide des valeurs propres issues de la diagonalisation de la matrice de covariance locale (cf. chapitre 2). Ces valeurs sont disponibles dans le tableau 3.2. Quelle que soit la taille de la nanoparticule, et quelle que soit la composition du verre, les nanoparticules présentent un coefficient d'anisotropie supérieure à 0.70. Ces résultats confortent les précédentes observations : les nanoparticules sont de forme non sphérique, et leur anisotropie est d'autant plus élevée qu'elles sont grosses.

Taille de la NP (en nombre d'atomes de Mg)	$A_\lambda = \frac{\lambda_1 - \lambda_3}{\lambda_1}$	
	0.10MgO-0.90SiO ₂	0.01TR ₂ O ₃ -0.10MgO-0.89SiO ₂ TR = Eu ³⁺ / Er ³⁺
2-27	0.71	0.73 / 0.69
28-65	0.78	0.72 / 0.72
66-125	0.74	0.71 / 0.75
126+	0.83	0.85 / 0.81

Tableau 3.2 – Coefficients d'anisotropie des NPs en fonction de leur taille dans le verre 0.10MgO-0.90SiO₂ et les verres 0.01TR₂O₃-0.10MgO-0.89SiO₂.

Le tableau 3.3 reporte la composition des nanoparticules en fonction de leur taille dans le verre non dopé. La composition des NPs est déterminée comme suit : un atome de Si est considéré comme appartenant à une nanoparticule s'il est lié à un atome d'oxygène étant lui-même lié à un atome de Mg de la NP. En pratique, un atome de Si appartient à une nanoparticule s'il est trouvé à une distance inférieure au 1^{er} minimum de la RDF Si-O d'un atome d'oxygène appartenant à la NP. De cette manière, il est possible de déterminer le nombre d'atomes de Mg, Si et O de chaque NP. La concentration en MgO, varie de 17.2 % dans les plus petites NPs jusqu'à 31.0 % dans les plus grosses. D'autre part, une dépendance entre la composition et la taille des NPs est mise en évidence à travers ces résultats, comme cela a déjà été observé expérimentalement par Blanc *et al.*²⁶.

Taille de la NP (en nombre d'atomes de Mg)	% [MgO]	% [SiO ₂]
2-27	17.2	82.8
28-65	25.7	74.3
66-125	28.6	71.4
126+	31.0	69.0

Tableau 3.3 – Composition des NPs en fonction de leur taille dans le modèle de verre 0.10MgO-0.90SiO₂.

2.2. Structure de l'environnement du magnésium

Selon plusieurs modèles décrivant les processus qui conduisent à la formation d'un verre^{87,88}, le cation Mg²⁺ est connu pour agir comme modificateur de réseau dans la silice. Pour apprécier la connectivité tétraédrique, on utilise le nombre ($n = 0 \dots 4$) d'atomes d'oxygène pontant (BO) par tétraèdre de silicium pour distinguer cinq espèces de silicium, appelées Qⁿ (cf. chapitre 2). Étant donné que l'ajout de MgO conduit à la formation d'oxygènes non pontant (NBO), la distribution des Qⁿ devrait devenir dépendante de la concentration en MgO. Le tableau 3.4 indique les distributions des Qⁿ pour les atomes de Si au sein des NPs du verre 0.10MgO-0.90SiO₂, en fonction de la taille des NPs. Nous pouvons observer que lorsque la taille de la NP augmente, la fraction de Q⁴ diminue, tandis que le nombre d'unités Q² et Q³ augmente. Comme prévu, le degré de dépolymérisation du réseau SiO₂ dans les NPs augmente avec leur taille, ce qui est dû au fait que la concentration en MgO augmente également avec la taille des NPs.

Taille de la NP (nombre d'atomes de Mg)	Q ⁿ (%)				
	Q ⁰	Q ¹	Q ²	Q ³	Q ⁴
0	0.00	0.00	0.00	0.01	99.99
1	0.00	0.03	1.02	23.30	75.41
2-27	0.05	0.28	3.25	31.86	64.42
28-65	0.38	1.88	10.23	37.47	49.74
66-125	0.67	3.73	12.59	38.97	43.96
126+	1.05	5.51	14.17	37.51	41.60

Tableau 3.4 – Distribution Qⁿ des atomes de silicium appartenant aux NPs dans le modèle de verre de composition 0.10MgO-0.90SiO₂.

Nous discutons alors de l'environnement local des atomes de Mg et de son effet sur la dépolymérisation du réseau de silice dans le modèle de verre 0.10MgO-0.90SiO₂. La figure 3.5 montre le premier pic de la RDF Mg–O pour différentes tailles de NP dans lesquelles les atomes de Mg sont impliqués. Nous pouvons observer un changement dans la forme et la position de ce pic. La distance moyenne Mg–O et le nombre de coordination N_{Mg–O} augmente de 1.92 Å (N_{Mg–O} = 5.6) pour les atomes de Mg isolés dans la matrice de silice, à 2.04 Å (N_{Mg–O} = 6.2) dans les plus grosses NPs. Il est également intéressant de noter que pour un atome de Mg isolé dans la matrice de silice, la RDF Mg–O semble être le résultat de deux contributions principales, indiquant que deux espèces d'oxygènes différentes forment la première sphère de coordination : des atomes d'oxygène liés à un seul atome de Si, qui peuvent être plus proche des atomes de Mg (correspondant au premier pic), et des atomes d'oxygène liés à deux atomes de Si, qui

peuvent être les plus éloignés des atomes de Mg (correspondant à l'épaulement après le premier pic). Cette hypothèse est analysée et vérifiée ci-après.

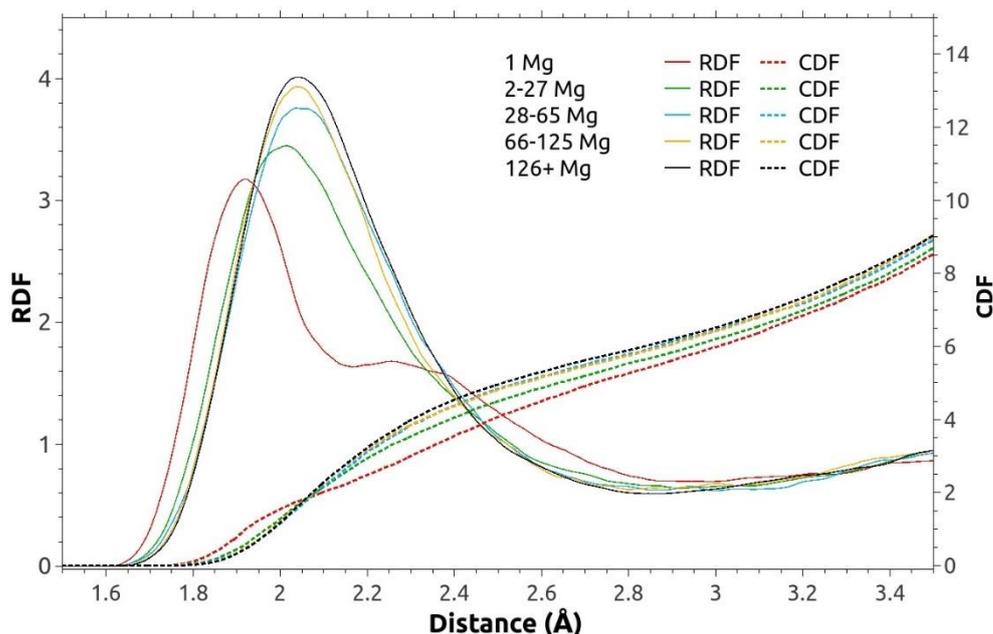


Figure 3.5 – RDF et CDF de la paire Mg-O pour différentes tailles de NP dans le modèle de verre de composition 0.10MgO-0.90SiO₂.

Pour étudier plus en détail l'environnement local de l'ion Mg²⁺, nous utilisons la terminologie utilisée par Afify et Mountjoy⁷⁴ (cf. chapitre 2) pour définir les différentes espèces d'oxygène, comme représenté sur la partie droite de la figure 3.6. Sur la partie gauche de la figure 3.6, la RDF Mg–O est tracée avec ses différentes contributions dues aux différentes espèces d'oxygène dans le modèle de verre 0.10MgO-0.90SiO₂. Nous observons que le premier maximum est différent pour chaque contribution à la RDF Mg–O globale. Ils se situent aux alentours de 1.90 Å, 2.05 Å et 2.25 Å, pour respectivement les RDF Mg-NBO*, Mg-NBO** et Mg-BO*. La distance interatomique Mg-BO* est plus longue que celle de la paire Mg-NBO, car un atome d'oxygène BO* est fortement lié à deux atomes de Si. De la même manière, la distance Mg-NBO** est plus longue que celle de la paire Mg-NBO*, car un atome d'oxygène NBO** est contraint d'être lié à un autre Mg.

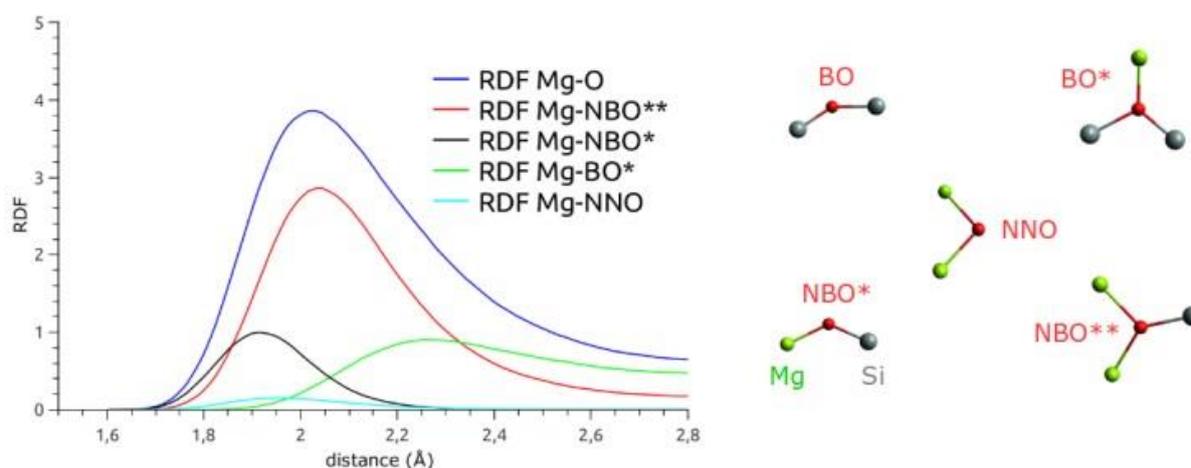


Figure 3.6 – À gauche : différentes contributions des espèces d'oxygène à la RDF Mg–O dans le modèle de verre 0.10MgO-0.90SiO₂. À droite : représentation schématique des différentes espèces d'oxygène (les sphères rouges, grises et vertes représentent respectivement les atomes d'oxygène, de silicium et de magnésium).

Le tableau 3.5 reporte, pour le même modèle de verre, la coordination détaillée en oxygène du magnésium en fonction de la taille de la NP dans lequel il est localisé. Le nombre de coordination en oxygène du Mg est fourni par l'aire mesurée sous le premier pic de la RDF Mg-O, en utilisant une distance de coupure de 2.90 Å, qui est la position du 1^{er} minimum de la RDF Mg-O (cf. chapitre 2). Dans ce verre, la coordination moyenne en oxygène du Mg vaut 6.0. Mais les résultats reportés dans le tableau 3.5 montrent que ce nombre de coordination dépend de la taille de la NP dans laquelle les atomes de Mg sont considérés, augmentant de 5.6 lorsqu'il est isolé dans la matrice de silice à 6.2 dans les plus grosses NPs. Ces nombres de coordination sont en accord avec les données expérimentales obtenues par ²⁵Mg 3QMAS NMR pour un verre d'enstatite MgSiO₃ ⁸⁹ et par spectroscopie NMR ²⁵Mg pour les verres xMgO-(1-x)SiO₂ où 0.50 < x < 0.67 ⁹⁰. Ces résultats expérimentaux soutiennent l'idée d'un environnement octaédrique déformé pour Mg. Dans nos structures modélisées, il est trouvé qu'avec l'augmentation de la taille des NPs, la coordination du Mg avec des atomes d'oxygène BO* et NBO* diminue, et par conséquent l'environnement riche en oxygène trouvé dans les plus grandes NP est principalement dû à la présence d'atomes d'oxygène NBO** et NNO. Le tableau 3.6 reporte la répartition des sites de coordination occupés par les atomes de Mg en fonction de la taille des NPs. Isolés dans la matrice de silice, les atomes de Mg sont principalement entourés de 5 et 6 atomes d'oxygène. Lorsque la taille de NP augmente, les sites à 5 et 6 oxygènes sont de moins en moins nombreux, en faveur d'une majorité de sites à 6 et 7 oxygènes pour les atomes de Mg dans les plus grosses NPs. Ces résultats nous montrent donc que la concentration en MgO et la coordination moyenne N_{Mg-O} sont dépendantes de la taille des nanoparticules.

Taille de la NP (nombre d'atomes de Mg)	r(Å)	N _{Mg-}				
		O	NNO	NBO*	NBO**	BO*
1	1.92	5.59	0.00	1.89	0.01	3.69
2-27	2.01	5.82	0.05	0.79	2.45	2.53
28-65	2.03	6.12	0.17	0.40	3.56	1.99
66-125	2.04	6.04	0.14	0.35	3.83	1.72
126+	2.04	6.19	0.17	0.31	4.03	1.68

Tableau 3.5 – Distance interatomique Mg-O et nombre de coordination en oxygène du calcium, noté N_{Mg-}, dans le verre 0.10MgO-0.90SiO₂ en fonction de la taille de la NP (cutoff Mg-O = 2.90 Å).

Taille de la NP (nombre d'atomes de Mg)	Sites de coordination à N oxygène (%)				
	4	5	6	7	8
1	8.81	37.77	37.18	14.48	1.17
2-27	6.01	28.97	44.14	18.26	2.31
28-65	4.32	17.71	43.20	30.89	3.89
66-125	3.68	23.53	41.91	27.02	3.68
126+	2.11	16.43	47.97	27.79	5.53

Tableau 3.6 – Distribution des ions Mg²⁺ dans les différents sites de coordination dans le verre 0.10MgO-0.90SiO₂ en fonction de la taille de la NP.

3. Dopage avec des ions de terre rare : 0.01TR₂O₃-0.10MgO-0.89SiO₂

3.1. Composition des nanoparticules

Le tableau 3.7 reporte la composition des NPs dans les verres de composition 0.01TR₂O₃-0.10MgO-0.89SiO₂, en fonction de leur taille. Comme pour le verre 0.10MgO-0.90SiO₂, la composition des NPs est également dépendante de la taille de la NP. Quelle que soit la taille de la NP, les ions TR³⁺ sont en surconcentration par rapport à la concentration nominale de 1%. Seulement 12.5 % des ions Eu³⁺ (7.5 % pour les ions Er³⁺) sont isolés dans la matrice de silice. Alors que la concentration en Eu₂O₃ semble ne pas évoluer avec la taille des NPs, la concentration en Er₂O₃ augmente de manière significative, notamment dans les NPs les plus grosses.

Taille de la NP (nombre d'atomes de Mg)	0.01TR ₂ O ₃ -0.10MgO-0.89SiO ₂ (TR = Eu ³⁺ / Er ³⁺)		
	% [MgO]	% [SiO ₂]	% [TR ₂ O ₃]
2-27	17.1 / 16.9	80.3 / 80.6	2.6 / 2.5
28-65	25.3 / 25.0	72.4 / 72.5	2.3 / 2.5
66-125	27.9 / 28.2	69.9 / 69.0	2.2 / 2.8
126+	29.1 / 29.8	68.6 / 66.9	2.3 / 3.3

Tableau 3.7 – Composition des NPs en fonction de leur taille dans le modèle de verre 0.01TR₂O₃-0.10MgO-0.89SiO₂.

3.2. Structure de l'environnement des ions TR³⁺

La structure de l'environnement des ions de terre rare a été analysée en détail pour les deux modèles de verre de composition 0.01Er₂O₃-0.10MgO-0.89SiO₂ et 0.01Eu₂O₃-0.10MgO-0.89SiO₂. La figure 3.7 montre la RDF et la CDF pour les paires TR-Mg et TR-Si (TR = Eu ou Er). Les RDF des paires Eu-Mg et Er-Mg présentent un premier pic intense, indiquant que des atomes de Mg sont présents dans la deuxième sphère de coordination des ions de terre rare. En considérant les CDF des paires TR-Mg et TR-Si, pour un rayon de coupure correspondant au 1^{er} minimum des RDF associées (4.7 Å pour Eu-Mg, 4.3 Å pour Eu-Si, 4.6 Å pour Er-Mg et 4.1 Å pour Er-Si), on peut en déduire que la deuxième sphère de coordination de l'atome d'Eu est en moyenne composée de 2.3 Mg et 7.4 Si, tandis que l'atome d'Er est entouré en moyenne de 3.2 Mg et 6.8 Si. Comme les NPs sont des environnements riches en Mg, on peut conclure que les ions TR³⁺ sont principalement situés dans les NPs. De plus, compte tenu des différences entre Eu et Er, on peut noter que l'environnement de l'atome d'erbium est plus riche en Mg que celui de l'atome d'euphium. Par conséquent, puisque la concentration en MgO la plus élevée se trouve dans les plus grosses NPs, on s'attend à trouver une plus grande fraction d'ions Er³⁺ situés dans les plus grosses NPs. En effet, plus de 40 % des ions Er³⁺, contre moins de 25 % d'ions Eu³⁺, se trouvent dans les plus grosses NPs (composées de 126 Mg et plus). Ceci est en accord avec l'analyse précédente sur la composition des NPs, où il a été montré que les plus grosses NPs sont composées de 3.3 % d'oxyde d'erbium contre 2.3 % d'oxyde d'euphium. L'origine de cette différence est discutée dans la partie suivante.

Afin d'étudier la coordination en oxygène des ions de terre rare et principalement pour comprendre l'effet du codopage en Mg, deux verres de composition 0.01Eu₂O₃-0.99SiO₂ et 0.01Er₂O₃-0.99SiO₂ ont été modélisés à des fins de comparaison. La figure 3.8 montre la RDF et la CDF pour les paires Eu-O et Er-O. On peut observer que les distances interatomiques Eu-O et Er-O sont décalées vers de plus grandes distances avec l'ajout de Mg, qui est la conséquence

d'un changement dans la nature de l'environnement proche des ions TR³⁺. En se positionnant aux premiers minima des RDF (3.0 pour Eu-O et 2.9 pour Er-O), les CDF indiquent que le nombre de coordination en oxygène passent de 6.07 à 6.61 pour l'ion Eu³⁺, et de 5.92 à 6.49 pour l'ion Er³⁺. Le codopage en magnésium implique donc une augmentation significative de la coordination en oxygène des deux ions terre rare.

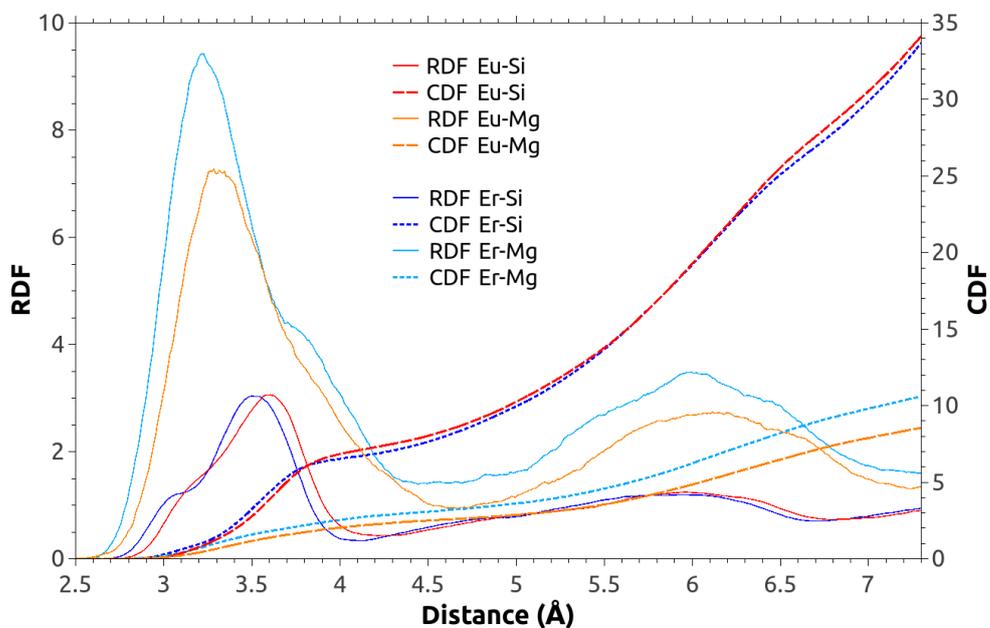


Figure 3.7 – RDF et CDF des paires TR-Mg et TR-Si des modèles de verre 0.01TR₂O₃-0.10MgO-0.90SiO₂.

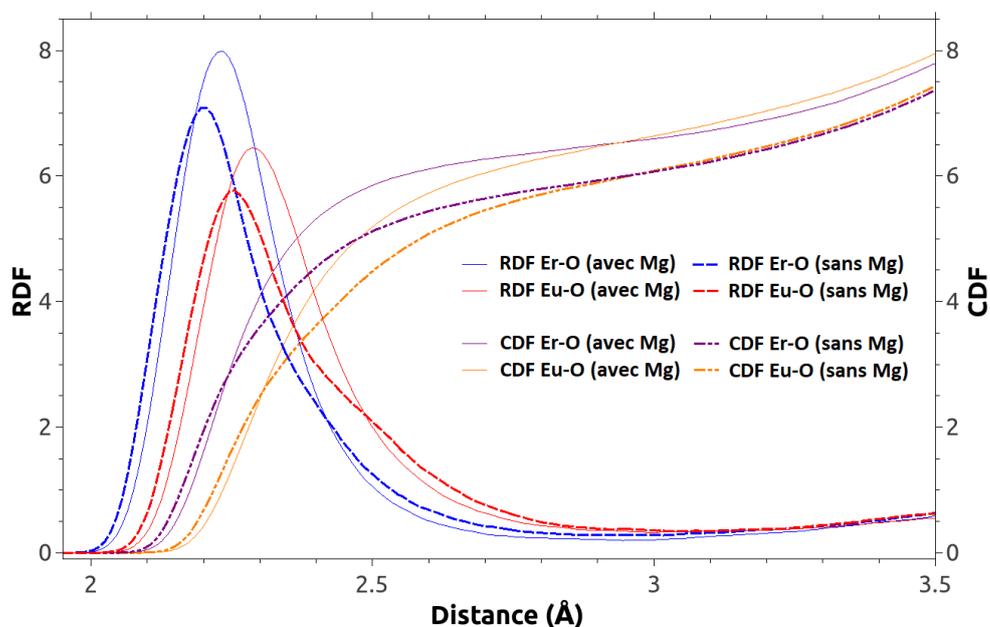


Figure 3.8 – RDF et CDF des paires TR-O avec codopage en Mg (0.01TR₂O₃-0.10MgO-0.90SiO₂) et sans codopage en Mg (0.01TR₂O₃-0.99SiO₂).

Afin de comparer et comprendre la structuration de la 1^{ère} sphère de coordination des ions de terre rare, des statistiques portant sur leur coordination sont rassemblées sur la figure 3.9. En fonction de la taille des NPs, les nombres de coordination en oxygène des ions Eu^{3+} et Er^{3+} sont discriminés selon leur occurrence et leur composition en types d'oxygènes (figure 3.9.a). Comme cela a été observé pour le magnésium, ces données montrent clairement que la coordination en oxygène des TR augmente avec la taille des NPs dans lesquelles elles sont localisées. Au sein des NPs, les ions de terre rare rencontrent un environnement riche en NBO induit par la dépolymérisation de la silice, et s'entourent principalement par des oxygènes NBO^{**}. Les plus grosses NPs étant les plus riches en Mg et NBO^{**}, les ions TR^{3+} localisés dans les grosses NPs présentent un nombre de coordination en oxygène plus élevé, notamment avec des oxygènes de type NBO^{**}. En discriminant les sites de coordination des ions de terre rare selon leur nombre de coordination en oxygène, la figure 3.9.b montre que l'augmentation du nombre de coordination avec la taille de la NP est essentiellement due à une augmentation de la proportion de sites de coordination 7 et 8 au détriment des sites de coordination 5 et 6. On peut aussi remarquer que, quelle que soit la taille de la NP dans laquelle sont localisés les ions TR^{3+} , les sites de coordination à 6 oxygènes sont plus fréquents pour l'ion Er^{3+} que pour l'ion Eu^{3+} . Par ailleurs, nous avons précédemment observé que les atomes de Mg sont aussi principalement entourés par 6 atomes d'oxygènes dans les NPs. Il est également admis qu'un ion Mg^{2+} occupant un site de coordination à 6 oxygènes peut être substitué plus facilement par un ion erbium que par un ion europium⁹¹. En effet, cette observation est étayée par des considérations sur les rayons ioniques^{92,93} : le rayon ionique de l'ion Er^{3+} , allant de 0.89 Å (coordination 6) à 0.945 Å (coordination 7), est plus court que celui de l'ion Eu^{3+} , allant de 0.947 Å (coordination 6) à 1.01 Å (coordination 7), et par conséquent plus proche de celui de l'ion Mg^{2+} (0.72 Å en coordination 6). Pour rappel, les plus grosses NPs sont composées de 3.3% de Er_2O_3 contre 2.3% de Eu_2O_3 pour une même concentration nominale en terre rare. Donc une affinité plus forte de l'ion Er^{3+} pour les sites de coordination à 6 oxygènes, lesquels sont répandus dans la plupart des NPs, peut expliquer la meilleure encapsulation de l'erbium par rapport à l'euporium. De plus, ces statistiques sont en bon accord avec le modèle « crystal-chemistry » de Wang *et al.*⁹⁴, où le rapport $r_{\text{TR}^{3+}}/r_{\text{O}^{2-}} < 0.732$ indique que la terre rare devrait être localisé dans des sites à 6 oxygènes (ou 7 pour de très forte concentration en terre rare) et qu'un rayon ionique plus petit fournit une plus grande régularité des sites.

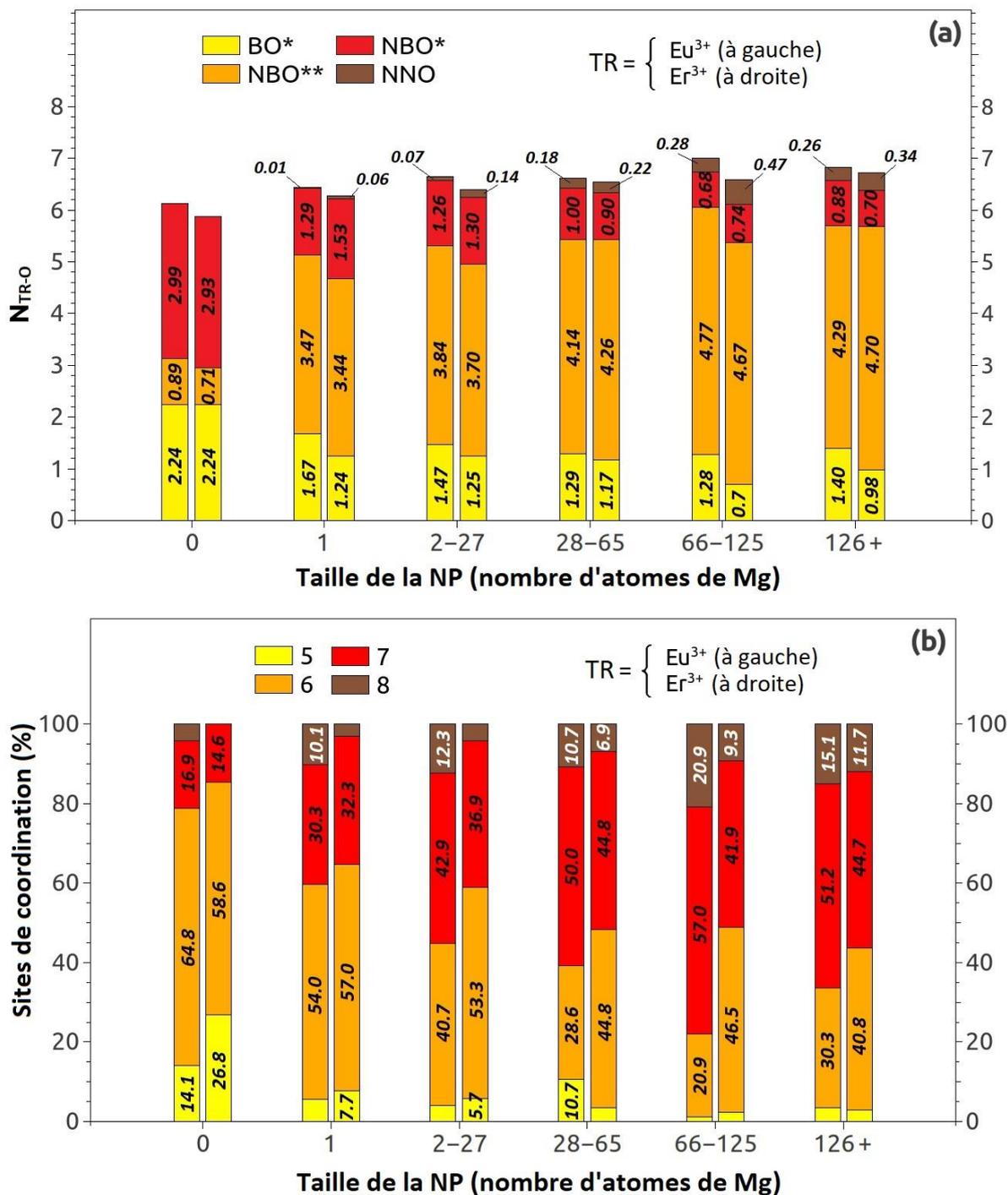


Figure 3.9 – Détails de la coordination en oxygène des ions TR^{3+} en fonction de la taille des NPs dans le modèle de verre $0.01\text{TR}_2\text{O}_3\text{-}0.10\text{MgO}\text{-}0.89\text{SiO}_2$ (cutoff $\text{Eu}/\text{Er}\text{-O} = 3.0/2.9 \text{ \AA}$) : (a) distribution en fonction des différentes espèces d’oxygène et (b) distribution en fonction des sites de coordination occupés.

3.3. Agrégation des ions TR³⁺

Parce que les terres rares sont en surconcentration dans les NPs, la question de l'agrégation doit être abordée. En effet, il est bien connu que l'agrégation des terres rares se produit dans une matrice de silice pour des concentrations supérieures à quelques centaines de ppm^{14,15}. Aussi, nous allons ici nous concentrer sur l'agrégation des terres rares au sein des NPs. Pour étudier le degré d'agrégation, les ions TR³⁺ sont classés selon la taille du cluster qu'ils forment : deux ions TR³⁺ sont considérés comme appartenant à un même cluster s'ils sont séparés de moins de 5.0 Å, ce qui est la distance correspondant à la position du 1^{er} minimum de la RDF des paires Er–Er et Eu–Eu. De cette manière, les ions TR³⁺ isolés sont appelés 1 TR, les ions TR³⁺ formant une paire sont notés 2 TR, et 3+ TR indique les ions TR³⁺ au sein de clusters composés de trois ions TR³⁺ ou plus. Les statistiques sont reportées dans le tableau 3.8 pour les deux modèles de verres codopés et pour des modèles de verre dopé (sans Mg). À première vue, le codopage au magnésium semble induire une augmentation de la tendance à l'agrégation des terres rares. Il faut cependant garder à l'esprit que le codopage au magnésium induit des phases riches en Mg (i.e. les nanoparticules), où la concentration locale de terre rare est bien supérieure à la concentration nominale de 1 %. Par conséquent, puisque l'agrégation des terres rares est connue pour être favorisée par une augmentation de la concentration en TR⁷⁴, il devrait être observé une augmentation globale de l'agrégation des TR lorsque celles-ci se trouvent localement sur-concentrées dans les NPs. Mais ce degré d'agrégation reste-t-il proportionnel à la concentration en terre rare dans les NPs ?

Composition du verre	1 TR (%)	2 TR (%)	3+ TR (%)
0.01Eu ₂ O ₃ -0.10MgO-0.89SiO ₂	65.3	23.2	11.5
0.01Eu ₂ O ₃ -0.99SiO ₂	72.1	20.4	7.5
0.01Er ₂ O ₃ -0.10MgO-0.89SiO ₂	64.0	21.7	14.3
0.01Er ₂ O ₃ -0.99SiO ₂	75.8	14.2	10.0

Tableau 3.8 – Agrégation des ions TR³⁺ dans le modèle de verre codopé en Mg et dans le verre dopé (sans Mg).

Pour répondre à cette question, des statistiques sur le clustering des TR en fonction de la taille des NPs ont été calculées et sont reportées sur la figure 3.10. À titre de comparaison, des modèles de verre dopé sans Mg ont été simulés avec une concentration en TR équivalente à celle trouvée dans les plus grosses NPs des structures vitreuses codopées avec du magnésium. Tout d'abord, nous observons que la fraction d'ions TR^{3+} isolés tend à diminuer avec l'augmentation de la taille des NPs. Par conséquent, une plus grande fraction d'ions TR^{3+} forment des agrégats dans les plus grosses NPs. Ceci est en accord avec le fait que la concentration en TR est plus importante dans les plus grosses NPs que dans les plus petites. Par exemple, la concentration en Er_2O_3 atteint 3.3% dans les plus grosses NPs (composé de 126 Mg et plus) dans lesquelles les ions Er^{3+} sont isolés à 51.7% alors que 22.1 % forment des agrégats de trois TR et plus. En comparant ces données avec celles obtenues à partir de modèles de verre de composition $0.023Eu_2O_3-0.977SiO_2$ et $0.033Er_2O_3-0.967SiO_2$, on peut observer que la tendance à l'agrégation est considérablement restreinte. En effet, pour une même concentration en Er_2O_3 de 3.3%, 51.7% des ions Er^{3+} restent isolés dans les plus grosses NPs alors que seulement 44.8% sont isolés dans le verre sans Mg. De même, les agrégats de 3 ions TR^{3+} ou plus sont moins fréquents dans les grosses NPs que dans le verre sans Mg. Cette tendance est observée aussi bien pour l'euporium que pour l'erbium. Afin de visualiser cet effet, la figure 3.11 montre des clichés des modèles de verre de composition $0.033Er_2O_3-0.967SiO_2$ et $0.01Er_2O_3-0.10MgO-0.89SiO_2$, où seuls les ions Er^{3+} sont représentés avec un code couleur lié à la taille de l'agrégat qu'ils forment. Pour aider à la comparaison, seuls les ions Er^{3+} impliqués dans les plus grosses NPs sont représentés dans la structure codopée en Mg. À partir de ces clichés et des données de la figure 3.10, nous pouvons donc affirmer que la présence de NPs de silicate de magnésium empêche de manière significative la formation de gros agrégats de terres rares, ce qui peut être interprété comme une limitation de l'effet d'agrégation due à l'enrichissement en oxygène de l'environnement local des ions TR^{3+} localisés dans les NPs.

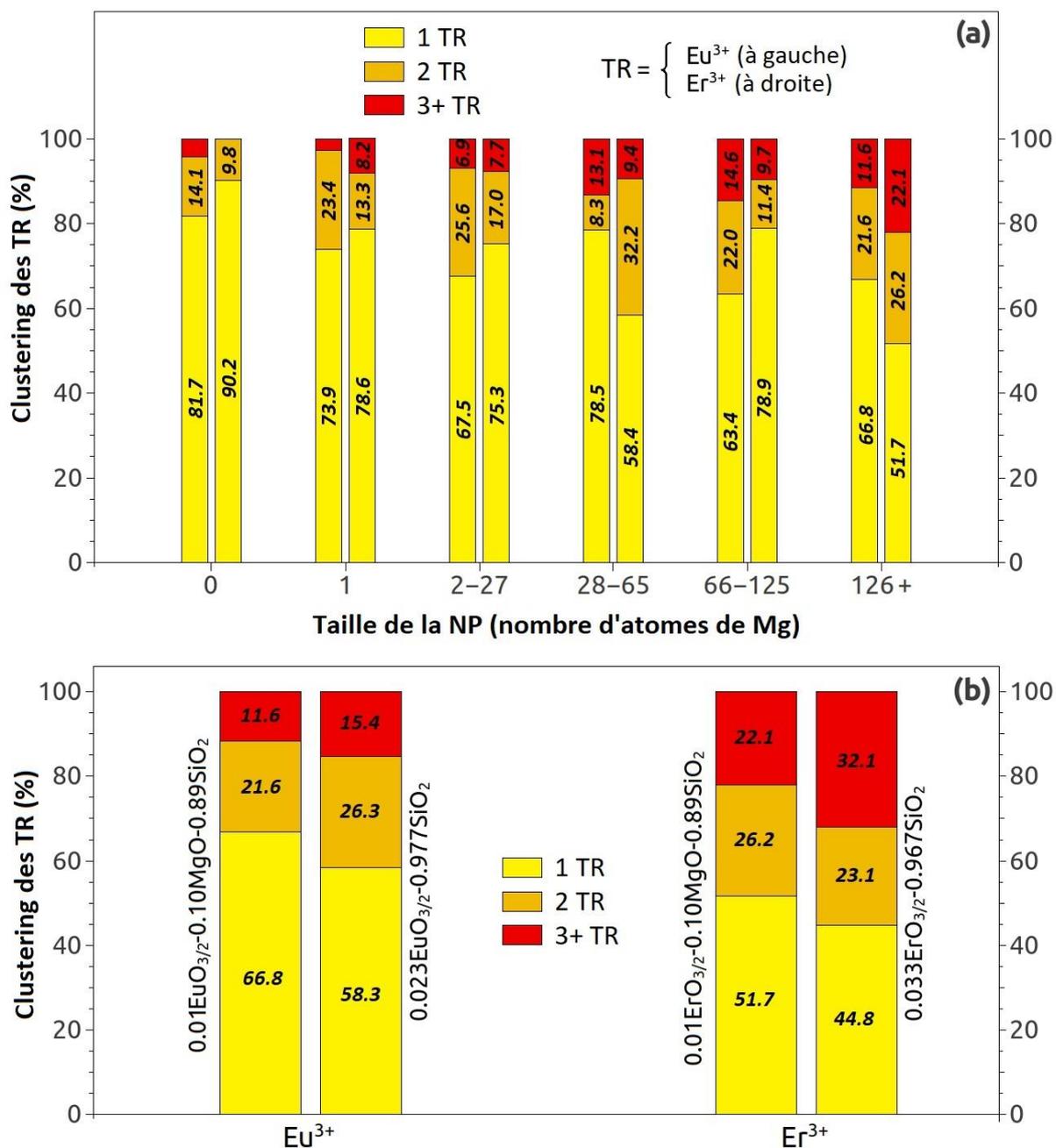


Figure 3.10 – (a) Agrégation des ions TR³⁺ en fonction de la taille des NPs dans le modèle de verre 0.01TR₂O₃-0.10MgO-0.89SiO₂. (b) Comparaison entre le clustering trouvé dans les plus grosses NPs (126 Mg et plus) et celui trouvé dans un verre dopé terre rare (sans magnésium), avec une concentration en TR équivalente à celle trouvée dans les plus grosses NPs.

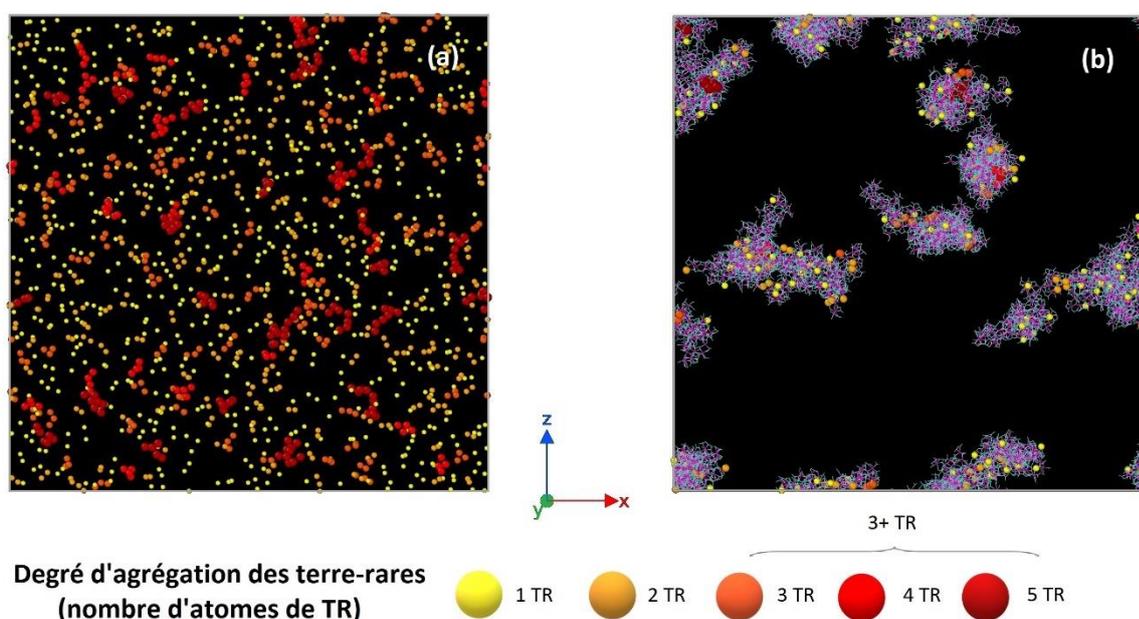


Figure 3.11 – Clichés de (a) l'ensemble des ions Er^{3+} dans le modèle de verre $0.033\text{Er}_2\text{O}_3\text{-}0.967\text{SiO}_2$, et (b) des ions Er^{3+} appartenant aux plus grosses NPs (126 Mg et plus) dans le modèle de verre $0.01\text{Er}_2\text{O}_3\text{-}0.10\text{MgO}\text{-}0.89\text{SiO}_2$. Les terres rares sont représentées avec un code couleur relatif à la taille de l'agrégat auquel elles appartiennent. Les segments cyan représentent les liaisons Si-O et les segments magenta représentent les liaisons Mg-O dans les NPs.

4. Conclusion

À l'aide de la version adaptative du potentiel de Pedone, il a été possible de reproduire le mécanisme de séparation de phase qui conduit à la formation de phases riches en Mg, et dans lesquelles les ions TR^{3+} s'insèrent majoritairement. Ces hétérogénéités de composition, également observées expérimentalement par APT^{25,26}, peuvent être considérées comme des NPs dont l'analyse a montré qu'elles étaient amorphes et de différentes tailles. Nous observons de plus que la composition chimique de ces NPs dépend de leur taille, avec des concentrations en MgO et TR_2O_3 augmentant avec la taille de la nanoparticule. L'analyse de la structure et de la composition des NPs a révélé que les plus grosses NPs sont sur-concentrées en terre rare tandis que l'agrégation attendue reste limitée. Il a également été observé que les ions Er^{3+} sont encapsulés en plus grande quantité que les ions Eu^{3+} . L'environnement riche en oxygène trouvé dans les plus grosses NPs est principalement dû à la présence d'atomes d'oxygène non pontant, apportés par la phase riche en Mg. Ceci explique la surconcentration en TR dans les plus grosses NPs puisque dans de tels environnements riches en NBO, les ions luminescents peuvent satisfaire une coordination plus élevée en oxygène. À partir de considérations portant sur les rayons ioniques, les ions Er^{3+} peuvent remplacer les ions Mg^{2+} plus facilement que les ions Eu^{3+} , expliquant donc une meilleure encapsulation des ions Er^{3+} dans les NPs. De plus, la tendance à l'agrégation est limitée dans les NPs car les ions TR^{3+} ont moins recours à la formation d'agrégats

pour partager des oxygènes non pontant, ces derniers étant pourvus par l'environnement local du magnésium. Ces résultats contribuent donc à une meilleure compréhension de la composition de NPs formées *in situ* dans une matrice de silice. La capacité de contrôler l'environnement local des ions luminescents par la maîtrise de la taille et de la composition des nanoparticules dans lesquels ils sont encapsulés, est un enjeu qui peut faire de ce type d'étude un guide pertinent pour le développement de futurs matériaux. En effet, ce type de verres nanostructurés apparaît particulièrement approprié pour des applications qui visent à contrôler et optimiser les propriétés spectroscopiques des ions luminescents. Puisque ces applications concernent principalement des fibres dopées, le chapitre suivant est consacré à l'étirage de ces modèles de verre ainsi qu'à l'étude de l'effet des paramètres d'étirage sur le devenir des nanoparticules que nous venons de caractériser.

Chapitre 4

Déformation des verres nanostructurés dopés terre rare

Expérimentalement, l'évolution de la morphologie de nanoparticules d'oxyde dopées terre rare dans le cœur de fibres optiques de silice, induite par l'étape d'étirage, a été étudiée par Vermillac *et al.*^{31,95,96}. Lors du processus d'étirage, le verre s'écoule et les nanoparticules s'allongent jusqu'à se fragmenter en plus petites nanoparticules (cf. figure 4.1). Selon les auteurs, la déformation des nanoparticules proviendrait d'une compétition entre la contrainte visqueuse σ , qui tend à allonger les nanoparticules, et la tension de surface γ des nanoparticules, qui tend à minimiser leur surface lors de l'écoulement du verre, et donc à conserver une forme sphérique. Lorsque la déformation est suffisamment importante, les nanoparticules allongées se fragmentent en plus petites NPs à cause d'instabilités de Plateau-Rayleigh.

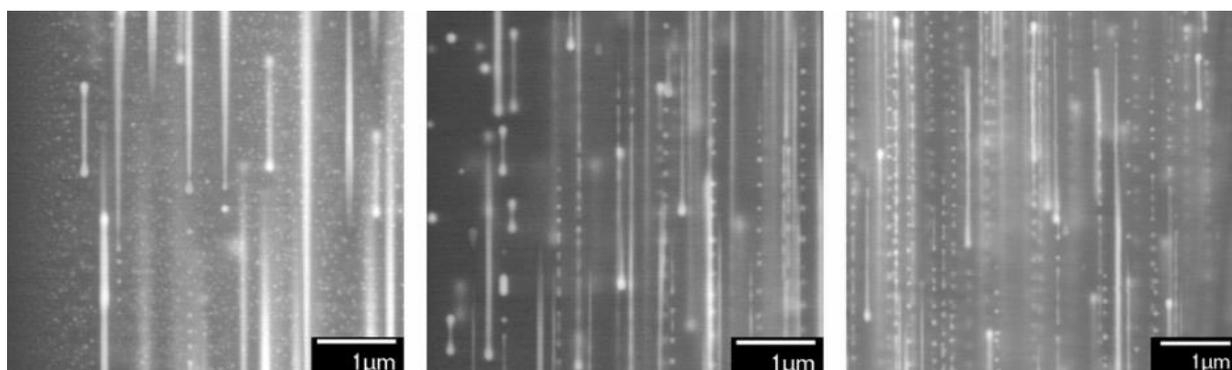


Figure 4.1 – Images obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) d'une fibre composée de nanoparticules à base de lanthane, et étirée à différentes températures. L'axe d'étirage est horizontal. Cette figure est extraite de l'étude de Vermillac *et al.*³.

D'autre part, une température d'étirage plus faible, conduisant à une contrainte visqueuse plus importante, favorise ce phénomène de rupture. Dans une précédente étude³⁷, l'influence des paramètres d'étirages (température, taux de déformation) sur le devenir de nanoparticules à base de Mg et dopées TR a permis de tirer quelques conclusions, sans pour autant avoir des tendances clairement définies en raison de la taille insuffisante des échantillons. D'autre part,

le mécanisme de rupture n'est pas non plus clairement défini. On se propose alors d'étudier l'influence des paramètres d'étirage sur les deux précédents verres contenant des NPs de magnésium dopées Eu^{3+} ou Er^{3+} . Les nanoparticules présentes dans ces structures sont deux fois plus nombreuses que dans la précédente étude³⁷. De plus, un taux de déformation plus faible est choisi afin de conserver un nombre suffisant de grosses nanoparticules dans la préforme étirée. L'insertion de nanoparticules de MgO , de Mg_2SiO_4 et de MgSiO_3 dans la silice et leur devenir sous étirage est également étudié pour comparaison.

1. Protocole d'étirage numérique d'un verre en fibre

Les deux modèles de verres de compositions $0.01\text{TR}_2\text{O}_3\text{-}0.10\text{MgO-}0.89\text{SiO}_2$, avec $\text{TR} = \text{Eu}$ ou Er et de dimensions $200 \times 50 \times 200 \text{ \AA}^3$, sont soumis à une déformation uniaxiale selon l'axe y à haute température. Pour réaliser cet étirage, un algorithme *NPT* anisotrope reproduisant une élongation selon l'axe y est utilisé. La longueur L_y selon l'axe d'étirage évolue comme :

$$L_y(t) = L_{y_0} e^{vt} \quad (4.1)$$

où L_{y_0} est la longueur initiale du système et v est une « vitesse réelle de déformation » (« True Strain Rate » ou TSR), en s^{-1} . Les faces latérales sont libres de toute contrainte, permettant ainsi de maintenir une pression nulle. Dans un précédent travail exploratoire³⁷, une élongation uniaxiale ϵ définie par :

$$\epsilon = \frac{L_y - L_{y_0}}{L_{y_0}} \quad (4.2)$$

et égale à 8 a été choisie, permettant le passage d'une « préforme » de dimension $150 \times 50 \times 150 \text{ \AA}^3$ à une « fibre » de dimension $50 \times 450 \times 50 \text{ \AA}^3$. Cependant, un suivi des plus grosses NPs au sein de ces structures a révélé qu'elles disparaissaient complètement au cours de l'étirage. D'autre part, la distribution en taille des NPs dans la fibre a rendu l'accès à des tendances difficile, les nanoparticules étant trop petites. Nous avons donc choisi une élongation égale à 3 afin de conserver un maximum de grosses NPs dans des fibres de dimension $100 \times 200 \times 100 \text{ \AA}^3$. Les trois températures d'étirage appliquées pour étudier l'influence des paramètres d'étirage sur le devenir des NPs sont : 1600 K, 1700 K et 1800 K. Elles restent inférieures aux températures de transition vitreuse T_g de chaque verre (2150 K, 2160 K respectivement pour le verre $0.01\text{Er}_2\text{O}_3\text{-}0.10\text{MgO-}0.89\text{SiO}_2$ et le verre $0.01\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-}0.10\text{MgO-}0.89\text{SiO}_2$). Le choix de ces températures d'étirage est guidé par le fait que de nombreuses simulations de DM reproduisent

la déformation d'un verre de silice, pour une température inférieure à la T_g , afin d'étudier la dynamique de fracture⁹⁷⁻⁹⁹. D'autre part, pour des températures supérieures à la T_g , il a été montré que la diminution du nombre de grosses NPs au profit des plus petites était essentiellement due à la contribution thermique³⁷, les nanoparticules se délitant complètement au cours de l'étirage. Par ailleurs, trois taux d'étirage ν ($5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$, 10^9 s^{-1} et 10^{10} s^{-1}) sont appliqués pour étudier l'influence de la vitesse à laquelle sont étirés les verres sur le devenir des nanoparticules. Ensuite, une trempe est réalisée à une vitesse de $5 \times 10^{11} \text{ K.s}^{-1}$ pour refroidir le système à la température de 300 K. Enfin, la structure est équilibrée à température ambiante et pression atmosphérique, et est échantillonnée. Aucune cassure de la fibre n'est observée sous OVITO³⁹.

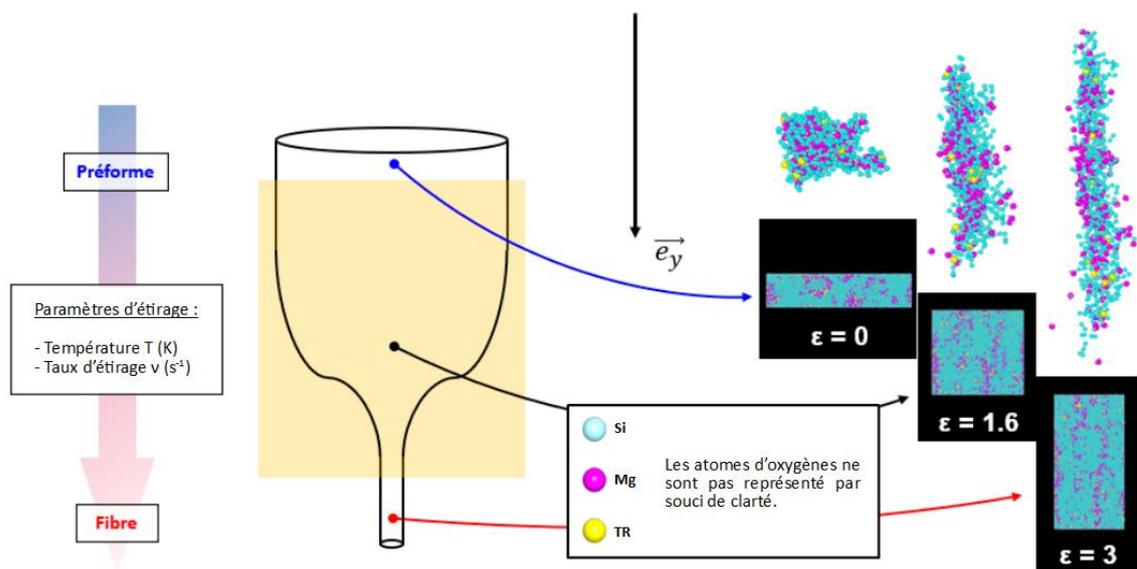


Figure 4.2 – Illustration du protocole d'étirage numérique appliqué sur les verres de compositions $0.01\text{TR}_2\text{O}_3-0.10\text{MgO-SiO}_2$.

2. Influence de la température d'étirage

Comme décrit dans la partie précédente, trois températures de fibrage (1600 K, 1700 K et 1800 K) sont appliquées pour un taux d'étirage constant $\nu = 5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$. La contrainte uniaxiale reste constante tout au long du processus d'étirage autour de 3.8 GPa, 3.5 GPa et 3.2 GPa, respectivement pour les étirages à 1600 K, 1700 K et 1800 K. Pour ces températures, la contribution majeure responsable l'allongement et de la fragmentation des nanoparticules est la contrainte visqueuse³⁷. Les résultats présentés dans cette partie sont ceux obtenus à partir du modèle de fibre de composition $0.01\text{Er}_2\text{O}_3-0.10\text{MgO}-0.89\text{SiO}_2$, les mêmes tendances étant observées pour un dopage en europium.

2.1. Distribution en taille

La distribution du nombre d'atomes de Mg selon la taille de la NP qu'ils forment est représentée pour les trois températures de fibrage (1600 K, 1700 K, 1800 K) sur la figure 4.3. Pour comparaison, ces distributions sont superposées à la distribution en taille des NPs dans la préforme. En premier lieu, on constate que la distribution en taille des NPs dans la fibre est différente de celle observée dans la préforme, quelle que soit la température de fibrage. La proportion de nanoparticules comportant 66 Mg et plus se retrouve réduite de plus de la moitié au profit de nanoparticules plus petites après l'étirage de la préforme. Par exemple, pour le fibrage à 1700 K, le pourcentage d'atomes de Mg impliqués dans des NPs de taille 66 Mg et plus passe de 54 % dans la préforme à 22 % dans la fibre. En second lieu, on constate que le nombre d'atomes de Mg isolés dans la fibre est sensiblement le même pour les étirages à 1600 K, 1700 K et 1800 K. D'autre part, le nombre de nanoparticules comprenant entre 2 et 28 atomes de Mg augmente lorsque la température de fibrage diminue (*i.e.* lorsque la contrainte visqueuse augmente). En revanche, une tendance est difficilement observable pour les nanoparticules de 28 Mg et plus, en raison du faible nombre de nanoparticules dans les fibres (29, 33 et 30 pour les étirages à 1600 K, 1700 K et 1800 K respectivement) et du choix des classes de taille. Par conséquent, une discrimination de la taille des NPs est réalisée en 2 classes de taille : entre 1 et 27 atomes de Mg, et supérieure à 28 atomes de Mg. Cette discrimination est reproduite en haut et à droite de la figure 4.3. On peut alors observer la tendance suivante : plus la température de fibrage est faible, plus la contrainte visqueuse est élevée, et plus les nanoparticules dans la fibre sont petites.

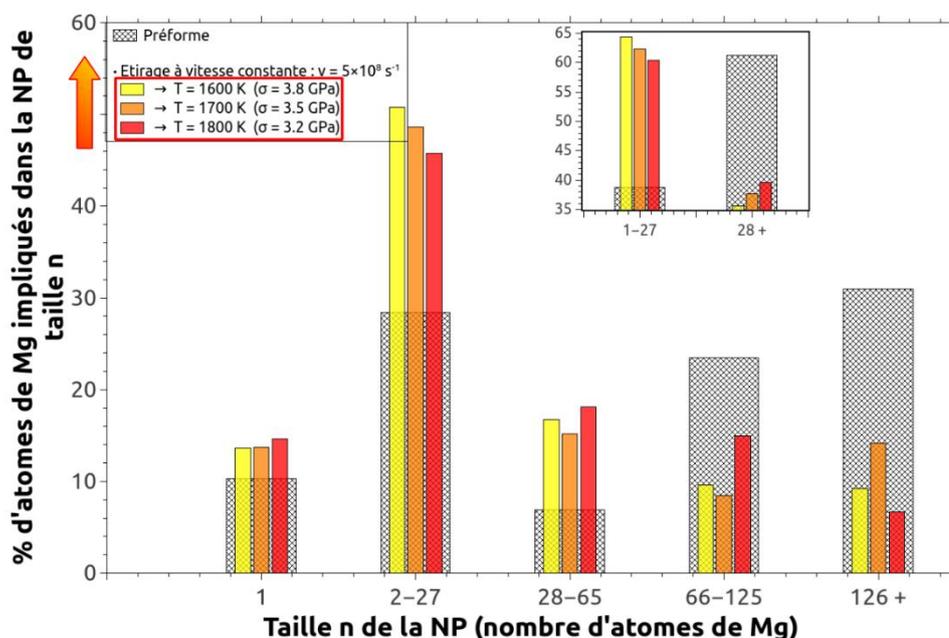


Figure 4.3 – Distribution en taille des NPs dans la préforme de composition $0.01\text{Er}_2\text{O}_3\text{-}0.10\text{MgO-SiO}_2$ et dans les fibres de même composition étirées à taux d'étirage constant et aux températures de 1600 K, 1700 K et 1800 K.

2.2. Morphologie des nanoparticules

Dans le but d'étudier la morphologie des nanoparticules, les coefficients d'anisotropie A_λ et de linéarité L_λ sont calculés pour chaque nanoparticule, en utilisant les valeurs propres de la matrice de covariance locale comme défini dans le chapitre 2. Pour rappel, plus le coefficient A_λ est élevé et moins la NP est sphérique. D'autre part, plus le coefficient L_λ est élevé et plus la NP est allongée. Concrètement, on s'attend à ce que le processus d'étirage engendre des NPs allongées selon la direction d'étirage y , et donc à une augmentation des coefficients d'anisotropie et de linéarité. Le tableau 4.1 reporte les coefficients d'anisotropie A_λ et de linéarité L_λ des NPs dans le verre et dans les fibres étirées à 1600 K, 1700 K et 1800 K, en fonction de la taille de la NP. Les moyennes de ces coefficients sont calculées pour les NPs dont la taille est d'au moins 28 atomes de Mg. Effectivement, une grande majorité de ces NPs sont si petites qu'elles présentent de faible valeur d'anisotropie et de linéarité, qui pourrait fausser cette statistique et empêcher l'accès à une tendance. Les résultats montrent que, quelle que soit la température d'étirage et, les NPs formées dans les fibres sont plus anisotropes, quelle que soit leur taille, que celle de la préforme. Et cette tendance est d'autant plus marquée que les NPs sont grosses. En effet, le coefficient d'anisotropie évolue avec la taille de 0.69 à 0.81 dans la préforme contre 0.76 à 0.92, 0.72 à 0.91 et 0.75 à 0.88 dans les fibres étirées à respectivement 1600 K, 1700 K et 1800 K. La même tendance est également observée pour le coefficient de linéarité, signifiant que les nanoparticules s'allongent en réponse à l'étirage. On constate par ailleurs que les nanoparticules sont en moyenne de plus en plus anisotrope lorsque la température de fibrage est abaissée. Ce coefficient est égal à 0.84 pour la fibre étirée à 1600 K, tandis qu'il est de 0.81 et 0.76 pour les étirages réalisés à respectivement 1700 K et 1800 K. Considérant le coefficient de linéarité moyen des NPs de ces trois fibres, une tendance claire est un peu plus difficile à discerner. Néanmoins, on peut remarquer qu'une plus grande linéarité est observée pour les NPs de la fibre étirée à 1600 K. Par conséquent, une température de fibrage plus faible, c'est-à-dire une contrainte visqueuse plus élevée, permet d'obtenir des nanoparticules qui sont en moyenne moins sphériques et plus allongées selon une direction qui reste à déterminer. La partie suivante répond à cette question en déterminant une orientation privilégiée aux nanoparticules (qui à première vue doit être selon la direction d'étirage). On s'interrogera également sur l'influence de la température de fibrage sur cette orientation.

Température d'étirage	Taille de la NP (nombre d'atomes de Mg)	A_λ	$A_\lambda^{moy.}$	L_λ	$L_\lambda^{moy.}$
Préforme	9-27	0.69	0.75	0.50	0.61
	28-65	0.72		0.60	
	66-125	0.75		0.61	
	126+	0.81		0.63	
1600 K	9-27	0.76	0.84	0.57	0.73
	28-65	0.80		0.67	
	66-125	0.90		0.80	
	126+	0.92		0.85	
1700 K	9-27	0.72	0.81	0.53	0.65
	28-65	0.78		0.59	
	66-125	0.86		0.76	
	126+	0.91		0.75	
1800 K	9-27	0.75	0.76	0.56	0.67
	28-65	0.76		0.64	
	66-125	0.82		0.72	
	126+	0.88		0.78	

Tableau 4.1 – Coefficient d'anisotropie et de linéarité des NPs dans le verre de composition $0.01\text{Er}_2\text{O}_3\text{-}0.10\text{MgO-}0.89\text{SiO}_2$ et dans les fibres étirées à 1600 K, 1700 K et 1800 K et avec un taux d'étirage $v = 5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ constant. Les valeurs moyennes de ces coefficients sont obtenues pour les NPs ayant au moins une taille de 28 atomes de Mg.

2.3. Orientation des nanoparticules

Afin d'étudier l'influence de la température de fibrage sur l'orientation des nanoparticules, le vecteur propre \vec{V}_1 , associé à la plus grande valeur propre λ_1 , de la diagonalisation de la matrice de covariance locale permet de définir si une nanoparticule possède une orientation privilégiée par rapport à un axe (cf. chapitre 2). Pour rappel, la valeur absolue du $\cos(\theta)$, où θ est l'angle entre le vecteur propre \vec{V}_1 et l'axe \vec{e}_y , permet de définir si la nanoparticule est orientée ($|\cos(\theta)| > 0.5$) ou non selon l'axe y . La préforme subissant une élongation uniaxiale selon l'axe y , on s'attend alors à ce qu'un maximum de nanoparticules soient alignées selon la direction d'étirage. Le tableau 4.2 reporte la proportion de NPs orientées selon l'axe y dans la préforme et dans les fibres étirées à 1600 K, 1700 K et 1800 K, en fonction de la taille de la NP. Une valeur moyenne est également calculée en considérant uniquement les NPs ayant une taille d'au moins 28 atomes de Mg. Effectivement, une grande majorité de ces NPs sont si

petites qu'elles sont par nature sphériques. Par conséquent, ces NPs ont une orientation privilégiée non significative, ce qui pourrait fausser cette statistique et rendre l'accès à une tendance plus difficile. En premier lieu, on observe clairement l'effet de l'étirage sur l'orientation des nanoparticules. Le pourcentage de NPs alignées selon l'axe d'étirage passe de 52.6 % dans la préforme à 91.3 %, 87.9 % et 75.7 % dans les fibres étirées à respectivement 1600 K, 1700 K et 1800 K. D'autre part, on note que plus la taille augmente et plus la NP est orientée selon l'axe d'étirage, quelle que soit la température d'étirage. Par ailleurs, lorsque cette température diminue, il s'avère qu'un plus grand nombre de nanoparticules sont orientées selon l'axe d'étirage. En effet, le pourcentage de NPs orientées selon l'axe d'étirage augmente de 75.7 % pour l'étirage à 1800 K, à 91.3 % pour l'étirage à 1600 K. Malgré le fait qu'il n'y ait qu'une trentaine de NPs dont la taille est supérieure à 28 atomes de Mg, la tendance suivante est observée : plus la température de fibrage est faible, plus la contrainte visqueuse est importante, et plus les nanoparticules sont orientées selon l'axe d'étirage de la fibre.

Température d'étirage	Taille de la NP (nombre d'atomes de Mg)	% de NPs orientées selon l'axe y	Moyenne (%)
Préforme	9-27	45.4	52.6
	28-65	51.4	
	66-125	60.0	
	126+	50.0	
1600 K	9-27	59.7	91.3
	28-65	84.1	
	66-125	100.0	
	126+	100.0	
1700 K	9-27	63.2	87.9
	28-65	83.3	
	66-125	94.7	
	126+	100.0	
1800 K	9-27	62.0	75.7
	28-65	72.7	
	66-125	77.8	
	126+	100.0	

Tableau 4.2 – Pourcentage des NPs orientées selon l'axe d'étirage dans le verre de composition $0.01\text{Er}_2\text{O}_3\text{-}0.10\text{MgO-}0.89\text{SiO}_2$ et dans les fibres étirées à 1600 K, 1700 K et 1800 K et avec un taux d'étirage $v = 5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ constant. Les valeurs moyennes de ces pourcentages sont obtenues pour les NPs ayant au moins une taille de 28 atomes de Mg.

3. Influence du taux d'étirage

De la même manière, trois taux d'étirage ($5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$, 10^9 s^{-1} et 10^{10} s^{-1}) sont appliqués pour une température d'étirage constant $T = 1700 \text{ K}$. La contrainte uniaxiale reste constante tout au long du processus d'étirage autour de 3.5 GPa, 3.7 GPa et 4.7 GPa, respectivement pour les étirages à $5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$, 10^9 s^{-1} et 10^{10} s^{-1} . Dans cette partie, les résultats présentés sont obtenus à partir du modèle de verre de composition $0.01\text{Er}_2\text{O}_3\text{-}0.10\text{MgO}\text{-}0.89\text{SiO}_2$, sachant que les mêmes tendances sont observées avec un dopage en europium.

3.1. Distribution en taille des nanoparticules

Les distributions des Mg selon la taille de la NP qu'ils forment sont représentées pour les trois taux d'étirage ($5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$, 10^9 s^{-1} et 10^{10} s^{-1}) sur la figure 4.4. Pour comparaison, ces distributions sont superposées à la distribution en taille des NPs dans la préforme. De manière comparable aux résultats de la partie 2.1, la distribution en taille des NPs dans la préforme est différente de celle observée dans la fibre, quelle que soit la vitesse à laquelle est étirée la fibre. La population des nanoparticules de 66 Mg et plus se retrouvent également réduites de plus de la moitié au profit de nanoparticules plus petites après l'étirage de la préforme. Par exemple, pour l'étirage à 10^{10} s^{-1} , le pourcentage d'atomes de Mg impliqués dans des NPs de taille 66 Mg et plus passe de 54 % dans la préforme à 13.5 % dans la fibre. Le nombre d'atomes de Mg isolés se trouvent être le plus important pour le fibrage le plus rapide (à 10^{10} s^{-1}). D'autre part, ces statistiques sont similaires pour les deux autres taux d'étirage, ce qui s'explique par des valeurs de contrainte visqueuse très proche. Ensuite, le nombre de nanoparticules comprenant entre 2 et 65 atomes de Mg augmente lorsque le taux de fibrage augmente (i.e. lorsque la contrainte visqueuse est la plus élevée). De plus, les NPs de taille 66-125 sont moins nombreuses lorsque la contrainte visqueuse augmente. La tendance est plus claire à observer cette fois-ci, néanmoins la même discrimination de la taille des NPs est réalisée. Cette discrimination est visible en haut et à droite de la figure 4.4. On peut alors observer la tendance suivante : plus la vitesse de fibrage est élevée, plus la contrainte visqueuse est élevée, et plus les nanoparticules obtenues dans la fibre sont petites.

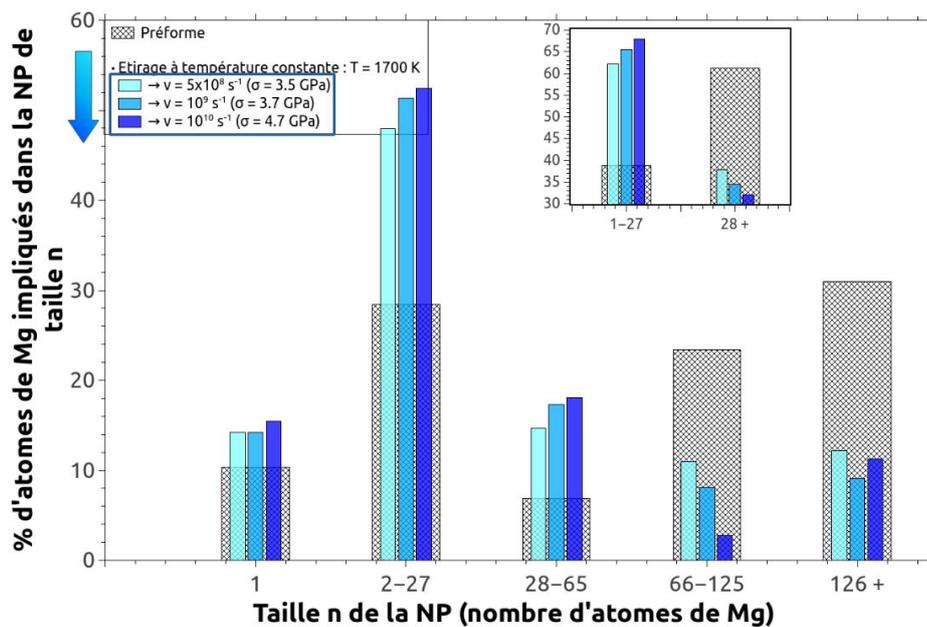


Figure 4.4 – Distribution en taille des NPs du verre de composition $0.01\text{Er}_2\text{O}_3\text{-}0.10\text{MgO-SiO}_2$ et des fibres de même composition étirées à température constante et aux taux d'étirage de $5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$, 10^9 s^{-1} et 10^{10} s^{-1} .

3.2. Morphologie des nanoparticules

Comme dans la partie 2.3, les coefficients d'anisotropie A_λ et de linéarité L_λ sont calculés pour chaque nanoparticule dans le but de comprendre l'influence du taux d'étirage sur la morphologie des nanoparticules. Le tableau 4.3 reporte les coefficients d'anisotropie A_λ et de linéarité L_λ des NPs dans le verre et dans les fibres étirées à $5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$, 10^9 s^{-1} et 10^{10} s^{-1} en fonction de la taille de la NP. Les moyennes de ces coefficients sont également calculées pour les NPs dont la taille est d'au moins 28 atomes de Mg. Quel que soit le taux d'étirage appliqué, les NPs obtenues dans les fibres sont plus anisotropes que celle observées dans la préforme. De plus, on note que l'anisotropie générée par l'étirage est d'autant plus importante que la taille des NPs est grande. En effet, ce coefficient d'anisotropie évolue avec la taille de 0.72 à 0.91, de 0.74 à 0.90 et de 0.73 à 0.97 dans les fibres étirées à respectivement $5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$, 10^9 s^{-1} et 10^{10} s^{-1} , alors qu'il évolue de 0.69 à 0.81 dans la préforme. Les mêmes tendances sont observées pour le coefficient de linéarité, notamment pour les plus grosses NPs. En moyenne, les nanoparticules sont de moins en moins sphériques lorsqu'on augmente le taux de fibrage. Le coefficient d'anisotropie moyen est égal à 0.85 pour la fibre étirée à 10^{10} s^{-1} , tandis qu'il est de 0.83 et de 0.81 pour les étirages réalisés respectivement à 10^9 s^{-1} et $5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$. Une tendance claire est difficile à définir à partir du coefficient de linéarité moyen des NPs, les variations étant relativement faibles d'un taux d'étirage à l'autre. Néanmoins, nous pouvons dire qu'un taux d'étirage plus élevé augmente la contrainte visqueuse, et conduit à des nanoparticules plus allongées selon l'axe d'étirage.

Taux d'étirage	Taille de la NP (nombre d'atomes de Mg)	A_λ	$A_\lambda^{moy.}$	L_λ	$L_\lambda^{moy.}$
Préforme	9-27	0.69	0.75	0.50	0.61
	28-65	0.72		0.60	
	66-125	0.75		0.61	
	126+	0.81		0.63	
$5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$	9-27	0.72	0.81	0.53	0.65
	28-65	0.78		0.59	
	66-125	0.86		0.76	
	126+	0.91		0.75	
10^9 s^{-1}	9-27	0.74	0.83	0.53	0.65
	28-65	0.81		0.64	
	66-125	0.86		0.67	
	126+	0.90		0.76	
10^{10} s^{-1}	9-27	0.73	0.85	0.53	0.67
	28-65	0.83		0.65	
	66-125	0.87		0.70	
	126+	0.97		0.89	

Tableau 4.3 – Coefficient d'anisotropie et de linéarité des NPs dans le verre de composition $0.01\text{Er}_2\text{O}_3\text{-}0.10\text{MgO-}0.89\text{SiO}_2$ et dans les fibres étirées à $5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$, 10^9 s^{-1} et 10^{10} s^{-1} et avec une température constante $T = 1700 \text{ K}$. Les valeurs moyennes de ces coefficients sont obtenues pour les NPs ayant au moins une taille de 28 atomes de Mg.

3.3. Orientation des nanoparticules

L'influence de la vitesse d'étirage sur l'orientation des nanoparticules est également étudiée. Le tableau 4.4 reporte la proportion de NPs orientées selon l'axe y dans la préforme et dans les fibres étirées à $5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$, 10^9 s^{-1} et 10^{10} s^{-1} , en fonction de la taille de la NP. Une valeur moyenne est calculée en considérant uniquement les NPs ayant une taille d'au moins 28 atomes de Mg. L'effet du taux d'étirage sur l'orientation des nanoparticules est également visible. Le pourcentage de NPs alignées selon l'axe d'étirage passe de 52.6 % dans la préforme à des valeurs supérieures à 85 % dans les trois fibres. Quel que soit le taux d'étirage, le pourcentage de NPs orientées selon l'axe d'étirage augmente avec la taille de la nanoparticule. Cependant, il reste difficile de conclure sur l'effet du taux d'étirage en raison des pourcentages moyens calculés. Il semble que lorsque la vitesse d'étirage augmente, un plus grand nombre de nanoparticules soient orientées selon l'axe d'étirage. En effet, c'est pour un fibrage à 10^{10} s^{-1}

que le pourcentage de NPs orientées est le plus élevé (92.7 %). En conclusion, plus le taux d'étirage est élevé, plus la contrainte visqueuse est importante, et plus les nanoparticules sont orientées selon l'axe d'étirage de la fibre.

Taux d'étirage	Taille de la NP (nombre d'atomes de Mg)	% de NPs orientées selon l'axe y	Moyenne (%)
Préforme	9-27	45.4	52.6
	28-65	51.4	
	66-125	60.0	
	126+	50.0	
$5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$	9-27	63.2	87.9
	28-65	83.3	
	66-125	94.7	
	126+	100.0	
10^9 s^{-1}	9-27	55.2	86.4
	28-65	85.7	
	66-125	85.0	
	126+	100.0	
10^{10} s^{-1}	9-27	57.4	92.7
	28-65	86.2	
	66-125	100.0	
	126+	100.0	

Tableau 4.4 – Pourcentage des NPs orientées selon l'axe d'étirage dans le verre de composition $0.01\text{Er}_2\text{O}_3$ - 0.10MgO - 0.89SiO_2 et dans les fibres étirées à $5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$, 10^9 s^{-1} et 10^{10} s^{-1} et avec une température constante $T = 1700 \text{ K}$. Les valeurs moyennes de ces pourcentages sont obtenues pour les NPs ayant au moins une taille de 28 atomes de Mg.

4. Insertion directe de nanoparticules à base de magnésium dans la silice

Une voie exploratoire supplémentaire pour essayer de déterminer le mécanisme de rupture des nanoparticules, ou du moins observer des tendances, est d'insérer une nanoparticule de composition $x\text{MgO}$ - $(1-x)\text{SiO}_2$ directement dans la silice. Trois compositions différentes de nanoparticule ont été testées : MgO ($x = 1.00$), Mg_2SiO_4 ($x = 0.67$) et MgSiO_3 ($x = 0.50$). Les

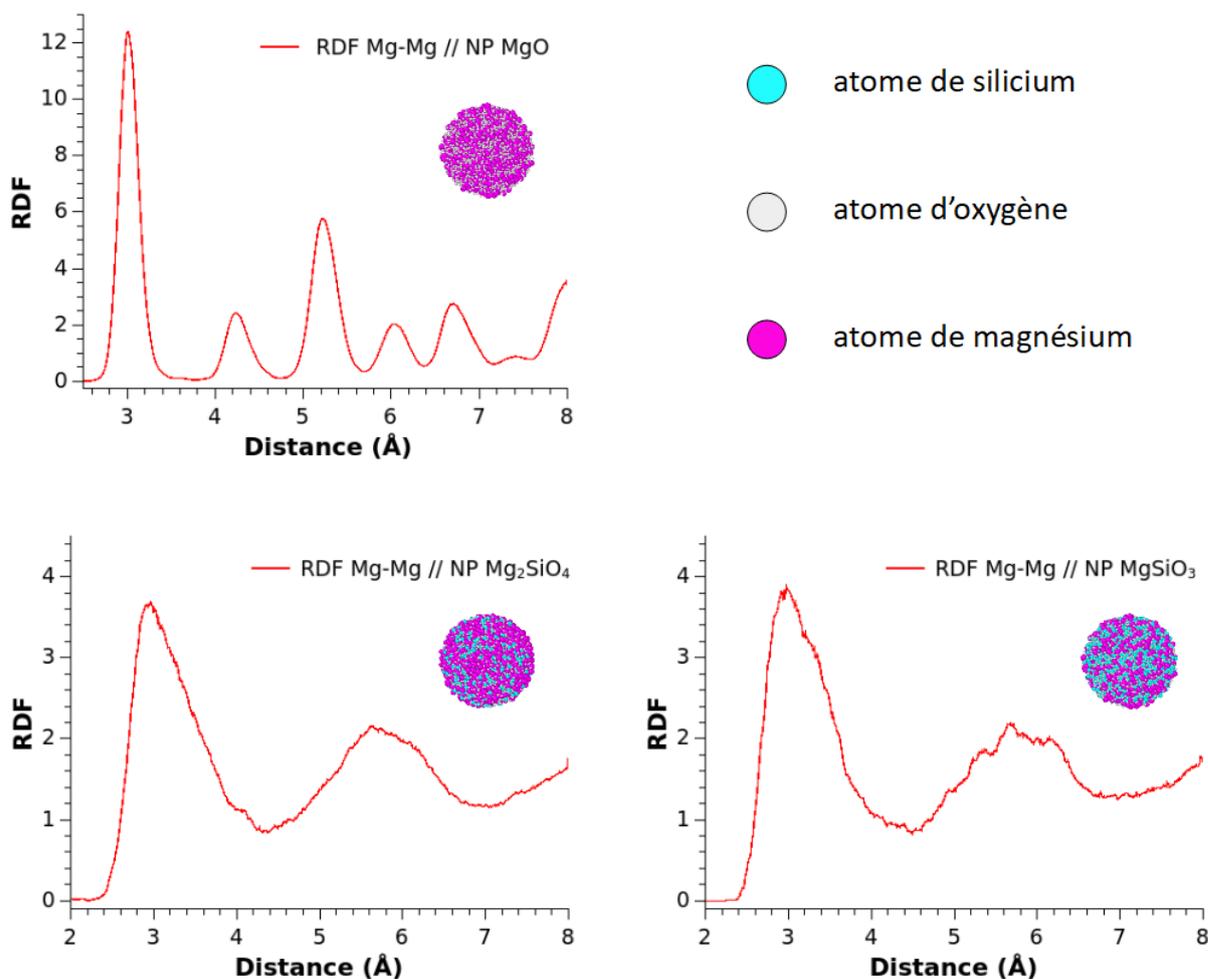
modèles de fibre ainsi générés seront notés MgNP-1, MgNP-2 et MgNP-3, correspondant respectivement à l'insertion d'une nanoparticule de MgO, Mg₂SiO₄ et MgSiO₃.

4.1. Préparation des modèles

Des verres de composition MgO, Mg₂SiO₄ et MgSiO₃ sont modélisés en utilisant le potentiel adaptatif de Pedone³⁶. D'après le diagramme de phase du système MgO-SiO₂⁸⁶ et au regard de précédents résultats³⁶, aucun phénomène de séparation de phase n'est attendu. Des atomes de magnésium, d'oxygènes et de silicium sont placés aléatoirement dans des boîtes de dimensions 50 × 50 × 50 Å³ de façon à satisfaire les compositions désirées. Les configurations initiales sont chauffées à 4000 K et 1 bar pendant 200 ps afin d'obtenir un mélange homogène. Ensuite, les systèmes sont refroidis à une vitesse de 0.5 K.s⁻¹, puis équilibrés à la température de 300 K et à pression atmosphérique. Dans le cas de MgO, nous n'obtenons pas une structure vitreuse mais cristalline, comme indiqué par la succession de pics bien définis dans la RDF Mg-Mg présentée sur la figure 4.5. D'autre part, la densité de cette structure modèle est égale à 3.52, une valeur qui est proche de la densité observée expérimentalement¹⁰⁰, de 3.57. À l'inverse, les RDF Mg-Mg des modèles Mg₂SiO₄ et MgSiO₃ de la figure 4.5 confirment le caractère amorphe de leur structure (pics larges et présence d'un épaulement après le 1^{er} pic). De plus, les densités sont égales à 3.04 et 2.86 pour les verres Mg₂SiO₄ et MgSiO₃, respectivement (expérimentalement¹⁰¹, $\rho_{Mg_2SiO_4} = 2.92$ et $\rho_{MgSiO_3} = 2.74$ pour les phases amorphes). L'objectif est ensuite d'extraire une nanoparticule sphérique de chaque structure. Pour ce faire, l'ensemble des atomes présents dans une sphère de 25 Å de rayon et centrée au milieu de la boîte de simulation sont extraits. Il est ainsi assuré que ces nanoparticules ont la composition souhaitée. Le nombre d'atomes de Mg, O et Si est reporté dans le tableau 4.5, ainsi que la composition associée à chaque nanoparticule.

Nanoparticule	Mg	O	Si	x = Mg / (Mg + Si)
MgO	3230	3234	0	1.00
Mg ₂ SiO ₄	1614	3233	809	0.67
MgSiO ₃	1094	3278	1093	0.50

Tableau 4.5 – Nombre d'atomes de magnésium, d'oxygène et de silicium, et composition de chaque nanoparticule de 25 Å de rayon.

Figure 4.5 – RDF Mg-Mg des modèles de compositions MgO, Mg₂SiO₄ et MgSiO₃.

Un verre de silice est alors modélisé selon le même protocole que celui employé au chapitre 2 (cf. partie 1). Le volume de la boîte de simulation est égal à $250 \times 100 \times 250 \text{ \AA}^3$. L'ensemble des atomes présents dans une sphère de 25 \AA de rayon et centré au milieu de la boîte de simulation du verre de silice sont supprimés et remplacés par les atomes de la nanoparticule. La figure 4.6 illustre le résultat de cette opération en présentant la structure modèle d'une nanoparticule Mg₂SiO₄ incluse dans la silice.

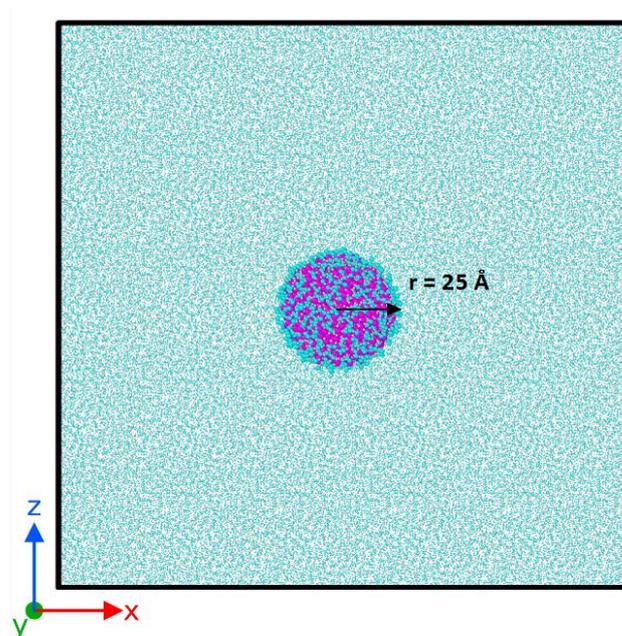


Figure 4.6 – Représentation 2D d'une nanoparticule vitreuse de Mg_2SiO_4 dans une matrice de silice. La taille des atomes de silicium (en cyan) et les atomes d'oxygène (en gris) de la matrice de silice sont volontairement réduits pour permettre une meilleure visualisation de la nanoparticule (les atomes de magnésium sont en magenta).

Le nombre d'atomes total est de 439557, 438715 et 438524 atomes pour respectivement les modèles avec la NP de MgO , de Mg_2SiO_4 et de MgSiO_3 . Une elongation ε égale à 24 est choisie et permet d'obtenir trois fibres de dimension $50 \times 2350 \times 50 \text{ \AA}^3$. Un taux d'étirage de 10^{10} s^{-1} est appliqué pour étirer ces modèles à une température de 2800 K. En-dessous de cette température, la fibre se brise en raison d'une elongation trop importante et d'une température proche de la T_g de la silice modélisée. Une fois cette elongation produite, chaque système est trempé à une vitesse de $1 \times 10^{12} \text{ K.s}^{-1}$ et est équilibré à 300 K et 1 bar avant d'être échantillonné. Les résultats sont présentés dans la partie suivante.

4.2. Déformation des modèles de verre nanostructurés

La figure 4.7 représente les 10 plus grosses nanoparticules présentes dans les trois fibres précédentes (MgNP-1, MgNP-2 et MgNP-3). La plus grosse NP pour chaque modèle de fibre est distinguée en rouge. La plus grosse d'entre elles se trouve dans la fibre initialement dopée avec une NP de MgO (MgNP-1) : elle est composée de 2637 atomes de Mg et mesure 722 Å de long. Dans les deux autres fibres, la plus grosse NP comprend 215 atomes de Mg et mesure 127 Å pour MgNP-2 alors que pour MgNP-3 elle compte 54 atomes de Mg et, s'étend sur 56 Å. Le tableau 4.6 reporte la distribution en taille des NPs présentes dans ces trois fibres. Les plus petites NPs sont trouvées principalement dans la fibre MgNP-3 tandis que 81.7 % des atomes de Mg font partie de la plus grosse NPs de la fibre MgNP-1. Il s'avère donc que la tendance à

la fragmentation est plus importante dans la fibre dont la composition de la nanoparticule insérée est la plus faible en MgO, et par conséquent plus proche de la composition de la matrice hôte.

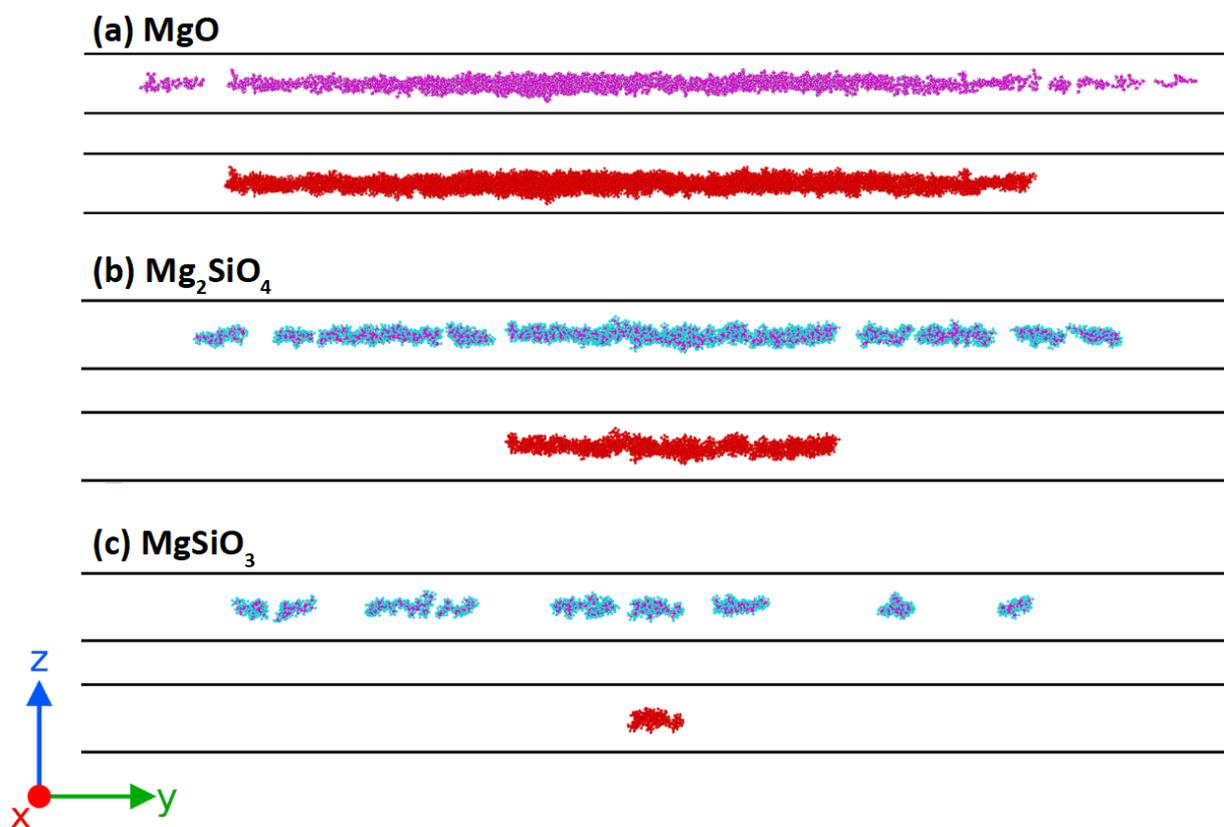


Figure 4.7 – Représentation des 10 plus grosses nanoparticules présentes dans le modèle de fibre avec la nanoparticule vitreuse (a) de MgO, (b) de Mg₂SiO₄ et (c) de MgSiO₃. La nanoparticule représentée en rouge correspond à la plus grosse NP pour chaque fibre. Les atomes de Mg sont représentés en magenta, les atomes de Si en cyan et les atomes de O en gris.

Taille de la NP (nombre d'atomes de Mg)	MgNP-1 (%)	MgNP-2 (%)	MgNP-3 (%)
1	5.5	12.2	20.0
2-27	11.0	22.2	54.8
28-65	1.8	22.9	25.2
66-125	0.0	12.9	0.0
126+	81.7	29.8	0.0

Tableau 4.6 – Distribution en taille des NPs présentes dans les modèles de fibres MgNP-1, MgNP-2 et MgNP-3.

Ces résultats sont directement en lien avec la caractérisation expérimentale de fibres optiques dopées avec des nanoparticules de lanthane^{31,95,96}. Les auteurs font l’hypothèse d’une déformation des nanoparticules qui proviendrait d’une compétition entre la contrainte visqueuse σ , qui tend à allonger les nanoparticules, et la tension de surface γ des nanoparticules, qui tend à minimiser leur surface lors de l’écoulement du verre (donc à conserver une forme sphérique). Ce phénomène peut alors être caractérisé par le nombre capillaire Ca , lequel est aussi dépendant de la taille de la nanoparticule, et se formule :

$$Ca = \frac{\sigma r_{NP}}{\gamma} \quad (4.1)$$

où r_{NP} est le rayon de la nanoparticule et γ la tension de surface entre la nanoparticule et la matrice de silice. La contrainte visqueuse σ est directement liée au produit de la viscosité η de la matrice par le taux de d’étirage/déformation v . Un grand nombre capillaire Ca induit alors une déformation importante. Les auteurs expliquent que lorsque la déformation est suffisamment importante, les nanoparticules allongées se fragmentent en plus petites NPs à cause d’instabilités de Plateau-Rayleigh. Au regard de l’équation (4.1) et des résultats obtenus, nous pouvons en déduire que la fibre dopée avec une nanoparticule de $MgSiO_3$ possède le plus grand nombre capillaire, et que $Ca^{MgSiO_3} > Ca^{Mg_2SiO_4} > Ca^{MgO}$. Par conséquent, plus la concentration en MgO de la nanoparticule est faible, plus la tension de surface entre la nanoparticule et la matrice de silice est *a priori* faible. Par ailleurs, il s’agit d’un résultat attendu puisqu’il est de plus en plus difficile de définir une surface entre deux phases de composition très similaire, et par conséquent d’avoir une tension de surface significative. Pour vérifier ces résultats, une des méthodes les plus connues pour le calcul de la tension de surface a été testée sur des systèmes simples pour vérifier si le potentiel adaptatif est capable de reproduire efficacement ce type de propriété, pour l’instant inaccessible expérimentalement.

4.3. Calcul de la tension de surface γ

D’après la théorie de Tolman¹⁰², et sa version adaptée par Kirkwood & Buff¹⁰³, la tension de surface γ est calculée en intégrant la différence entre la composante normale $P_N(z)$ et la composante transverse $P_T(z)$ du tenseur des contraintes. Dans le cas d’une interface plane perpendiculaire à l’axe z (voir figure 4.8), la tension de surface γ est donnée par :

$$\gamma = \frac{1}{2} \int_0^{L_z} dz [P_N(z) - P_T(z)] \quad (4.2)$$

où $P_N(z) = P_{zz}(z)$, et $P_T(z) = 0.5 \times [P_{xx}(z) - P_{yy}(z)]$ sont les composantes normale et transverse à la surface. Pour le cas spécifique de la figure 4.8, l'intégrale de l'équation (4.2) peut être remplacée par une moyenne d'ensemble de la différence entre la pression normale et la pression transverse tel que :

$$\gamma = \frac{L_Z}{2} \langle P_N - P_T \rangle = \frac{L_Z}{2} \left[\langle P_{zz} \rangle - \frac{\langle P_{xx} \rangle + \langle P_{yy} \rangle}{2} \right] \quad (4.3)$$

où L_Z est la dimension de la boîte de simulation selon l'axe z et les crochets $\langle \rangle$ indiquent une moyenne d'ensemble sur le temps. Le facteur extérieur $1/2$ présent dans les équations (4.2) et (4.3) compte pour la présence de deux interfaces.

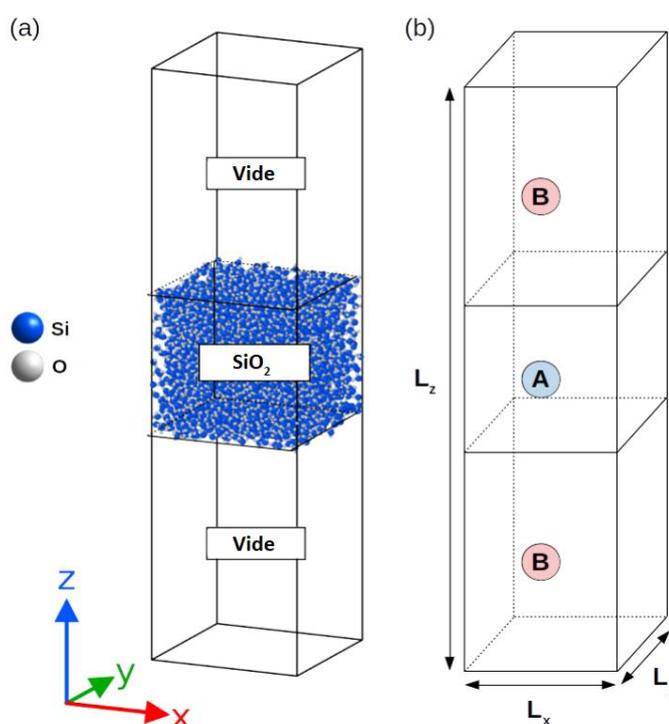


Figure 4.8 – (a) Représentation des interfaces liquide-vide pour le cas d'un verre de silice. (b) Cas général pour les interfaces liquide-vide (ou liquide-liquide).

Dans un premier temps, nous avons calculé la tension de surface du système SiO₂|Vide en utilisant la version modifiée du potentiel de Pedone. Initialement, le système est équilibré dans des conditions NVT à 300 K et 1 bar pendant 10 ps. Ensuite, le système est chauffé à la température désirée dans l'ensemble NPT pendant 100 ps. Finalement, le volume équilibré et

les propriétés physiques sont obtenus dans l'ensemble NVT sur une durée de 10 ns. Le moyennage temporelle des pressions normale et tangentielle est réalisé toutes les 5 ps, et les valeurs de tension surface obtenues résultent d'une moyenne sur une dizaine de simulations. L'ensemble canonique NVT et l'ensemble isotherme-isobare NPT sont simulés en utilisant un thermostat de Langevin et un barostat de Berendsen. Aucune barre d'erreur statistique n'est reportée pour ces résultats, les écarts types étant aussi importants que les valeurs moyennes comme il est possible de le visualiser sur la figure 4.9.

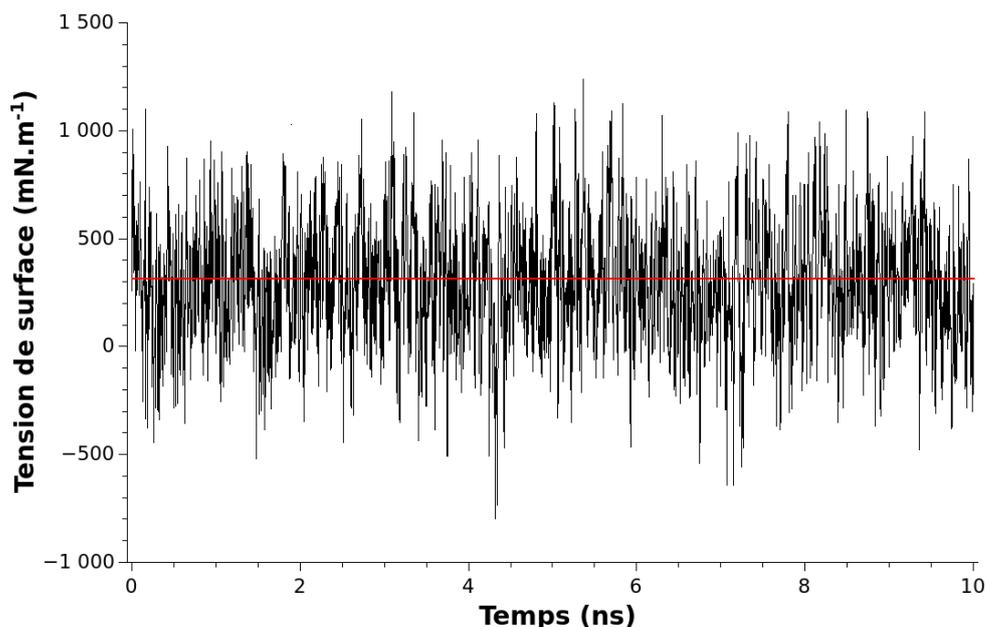


Figure 4.9 – Variation de la tension de surface du système SiO₂|Vide à 3000 K. La ligne rouge correspond à la valeur moyenne de la tension de surface.

La figure 4.10 compare les valeurs expérimentales et les valeurs obtenues par nos simulations de dynamique moléculaire. Expérimentalement, Parikh¹⁰⁴ a été le premier à calculer la tension de surface de la silice amorphe à l'interface avec le vide, du diazote et de l'air à différentes températures. Une autre mesure a été réalisée par Kingery¹⁰⁵ en 1959 pour le système SiO₂|Vide, évaluant la tension de surface entre 298 mN.m⁻¹ et 313 mN.m⁻¹ à 2073 K. De nombreux modèles ont été implémentés pour calculer la tension de surface en fonction de la composition et de la température pour les systèmes unaires, binaires et ternaires comme par exemple celui développé par Xin *et al.*¹⁰⁶. Comme le montre la figure 4.9, la tension de surface diminue légèrement avec l'augmentation de la température, aussi bien pour les valeurs expérimentales que théoriques. En effet, avec l'augmentation de la température, la distance entre les particules augmente et les forces d'interactions diminuent, conduisant à une diminution de la tension de surface. Dans le cas de nos simulations de DM, la même tendance est observée mais avec une dépendance à la température plus importante. La tension de surface est égale à 377.3 mN.m⁻¹ près de la température de transition vitreuse (simulation), ce

qui est supérieure d'une centaine de mN.m^{-1} ($\approx 30\%$) à la valeur expérimentale mesurée par Parikh¹⁰⁴. Avec un décalage de 1000 K, les valeurs de tension de surface de la silice amorphe ne sont pas si éloignées des valeurs mesurées par Kingery¹⁰⁵ à 2073 K : elles sont comprises entre 300 mN.m^{-1} et 320 mN.m^{-1} . Malgré de grandes oscillations, les résultats obtenus sont satisfaisants, néanmoins il est nécessaire de tester cette méthode avec des verres silicatés. Les tensions de surface des systèmes $\text{Mg}_2\text{SiO}_4|\text{Vide}$ et $\text{MgSiO}_3|\text{Vide}$ sont donc calculées et reportées sur la figure 4.10. Ces valeurs sont comparées aux données expérimentales de King¹⁰⁷ et au modèle de Nakamoto *et al.*¹⁰⁸. De même, les oscillations de la tension de surface restent assez importantes (écart-type d'environ 300 mN.m^{-1}). On retrouve la même dépendance de la tension de surface avec la température. D'autre part, la tension de surface augmente également avec la concentration en MgO à température constante. Cette tendance a également été observée lorsque des oxydes de CaO, ZnO ou Al_2O_3 sont ajoutés à la silice¹⁰⁹. On note également que les valeurs moyennes de tension de surface du système $\text{MgSiO}_3|\text{vide}$, pour les températures comprises entre 1800 K et 1900 K (420 - 440 mN.m^{-1}) sont surestimées de 60 à 80 mN.m^{-1} par rapport aux données expérimentales. La même observation est réalisée pour le système $\text{Mg}_2\text{SiO}_4|\text{Vide}$.

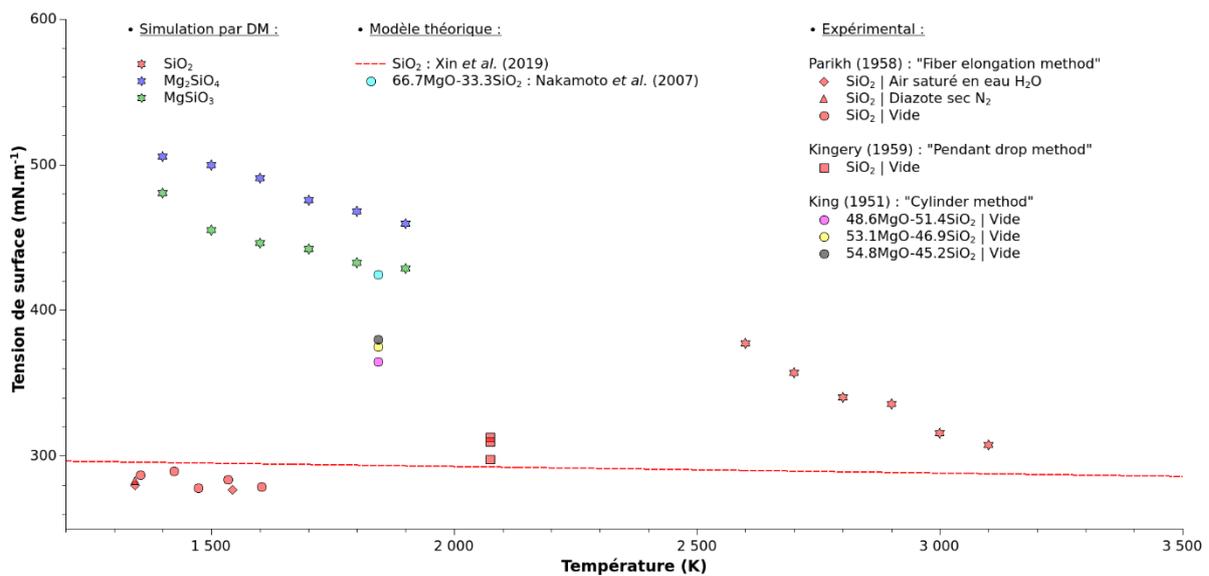


Figure 4.10 – Tension de surface du système $\text{SiO}_2|\text{Vide}$ en fonction de la température, obtenu par simulation de DM. Ces résultats sont comparés aux résultats expérimentaux de Parikh¹⁰⁴ et Kingery¹⁰⁵, et au modèle théorique proposé par Xin *et al.*¹⁰⁶. Tension de surface des systèmes $\text{Mg}_2\text{SiO}_4|\text{Vide}$ et $\text{MgSiO}_3|\text{Vide}$ en fonction de la température, obtenu par simulation de DM. Ces résultats sont comparés aux résultats expérimentaux de King¹⁰⁷ et au modèle théorique de Nakamoto *et al.*¹⁰⁸.

L'objectif suivant est de tester cet algorithme sur un système liquide-liquide, par exemple le système $\text{SiO}_2|\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ et de vérifier si les résultats sont cohérents. Les compositions étant plus proche que dans les cas précédents, on doit s'attendre à des valeurs de tension de surface plus

faible. Dans cet objectif, un verre de Mg_2SiO_4 est ajouté à la région B (cf. figure 4.8), la région A reste remplie d'un verre de silice. Des simulations sont réalisées de la même manière que précédemment à 2700 K, température à laquelle la silice et le verre de Mg_2SiO_4 sont à l'état liquide. Malheureusement, ces résultats ne sont pas concluants, les valeurs de tension de surface étant négatives et très faibles (aux alentours de $0 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$). De plus, l'interface entre les deux liquides n'est pas stable au cours de la simulation. D'autre part, les oscillations sont toujours aussi importantes que dans les cas précédents, rendant ces résultats peu exploitables. Il s'agit d'une issue à laquelle nous pouvions nous attendre au regard des difficultés rencontrées à évaluer la tension de surface pour des interfaces avec le vide. De plus, les pressions sur lesquelles repose l'évaluation de la tension de surface dérivent directement des forces d'interactions, et sont donc assujetties à l'efficacité du potentiel à reproduire des propriétés dynamiques telles que la viscosité. Or il se trouve que le potentiel de Pedone, particulièrement efficace à reproduire la structure de nos systèmes démixés, n'est en revanche pas réputé performant pour explorer les propriétés dynamiques³⁴.

5. Conclusion

Lorsque la silice s'écoule et que la contrainte visqueuse est la contribution majeure, les nanoparticules subissent l'effet de l'écoulement d'abord en s'allongeant, puis en se fragmentant. Plus cette contrainte est élevée, que ce soit en diminuant la température d'étirage ou en augmentant le taux de déformation, plus les NPs dans la fibre sont petites. De même, l'anisotropie des nanoparticules augmente lorsque la contrainte visqueuse est plus élevée, ce qui est d'autant plus marqué que les nanoparticules sont grosses. À travers les variations du coefficient de linéarité, une tendance concernant l'allongement des nanoparticules est plus difficile à mettre en évidence. Nous constatons toutefois que lorsque la taille des NPs augmente, un plus grand nombre d'entre elles sont orientées selon l'axe d'étirage. Une plus grande contrainte visqueuse semble favorisée ce phénomène. Les tendances observées sont en accord avec les observations expérimentales, cependant le mécanisme menant les plus grosses nanoparticules à se fragmenter en des nanoparticules plus petites (rupture par instabilités de Plateau-Rayleigh) est difficilement quantifiable au cours de nos simulations de dynamique moléculaire. L'étirage de nanoparticules de 25 \AA de rayon, directement insérées dans une matrice de silice et composées de MgO , de Mg_2SiO_4 ou de MgSiO_3 , a révélé que la déformation de la NP est d'autant plus importante lorsque sa composition est proche de celle de la silice. Cette observation est directement en lien avec le mécanisme de rupture par instabilités de Plateau-Rayleigh évoqué par Vermillac *et al.*^{31,95,96} : un plus grand nombre capillaire, c'est-à-dire une tension de surface entre la NP et la matrice plus faible (pour une contrainte visqueuse constante), engendre une plus grande déformation et par conséquent un plus grand nombre de petites nanoparticules dans la fibre. Malheureusement, les valeurs de tension de surface que nous calculons avec le potentiel adaptatif ne sont pas fiables. Ce potentiel est cependant très efficace pour reproduire le mécanisme de séparation de phase dans les verres silicatés,

c'est pourquoi nous avons fait le choix de continuer à l'utiliser pour caractériser la formation de NPs de calcium dans la silice dopée terre rare dans le chapitre suivant.

Chapitre 5

Modélisation de verres à base de nanoparticules de calcium dopées terre rare

Précédemment, il a été démontré que des NPs dopées aux ions de terres rares peuvent être formées en utilisant différents oxydes de métaux divalents, et en particulier avec de l'oxyde de calcium CaO^{110,111}. Il nous a donc semblé intéressant d'étudier par simulation la formation de nanoparticules de calcium dans la silice. Cela permet d'une part, de vérifier la transférabilité de ce potentiel à de nouvelles espèces et de légitimer l'utilisation du potentiel adaptatif pour reproduire le phénomène de séparation de phase. D'autre part, la caractérisation de telles nanoparticules se révèle être un bon guide pour le développement de nouvelles applications. Dans ce chapitre, nous décrivons le paramétrage du potentiel adaptatif pour reproduire les structures cristallines et vitreuses de silicate de calcium connues. Ensuite, les nanoparticules formées par séparation de phase dans les verres 0.10CaO-0.90SiO₂ et 0.01TR₂O₃-0.10CaO-0.89SiO₂ sont caractérisées et l'impact d'un codopage au calcium sur l'environnement des ions de terre rare est étudiée. Ces résultats sont également comparés à ceux issus du chapitre 3.

1. Potentiel adaptatif pour le calcium

1.1. Caractère ionique de la liaison Ca-O

La différence d'électronégativité $\Delta\chi = \chi_{anion} - \chi_{cation}$ entre deux atomes permet de définir le type de liaison entre ces deux atomes. Si $\Delta\chi > 1.7$, alors la liaison est de type ionique. Inversement, la liaison sera dite polarisée, puis covalente pour les valeurs de $\Delta\chi$ les plus faibles. Basée sur l'échelle d'électronégativité de Pauling¹¹², la liaison Ca-O présente un caractère ionique plus important ($\Delta\chi_{Ca-O} = 2.44$) que la liaison Mg-O ($\Delta\chi_{Mg-O} = 2.13$), et la liaison Si-O ($\Delta\chi_{Si-O} = 1.54$). La liaison Ca-O étant plus ionique que la liaison Si-O, il devient évident que la charge partielle de l'ion Ca²⁺ ne peut plus être considérée comme étant égale à la moitié de la charge partielle du silicium.

1.2. Détermination de la charge du cation Ca²⁺

La nouvelle charge partielle de l'ion Ca²⁺ est déterminée en se basant sur le protocole développé par Bidault *et al.*³⁶. Dans un premier temps, la charge partielle de l'ion Si⁴⁺ reste égale à +2.4e, ce qui permet de continuer à utiliser les paramètres de la liaison Si-O définis par Pedone³³. Ensuite, la charge de l'ion Ca²⁺ est estimée à l'aide de la méthode d'égalisation de l'électronégativité de Rappe & Goddard⁴⁹ (« Charge Equilibration » ou QEq) implémentée dans le logiciel GULP⁵⁰. Appliquées aux ions constituant la maille élémentaire d'un cristal de wollastonite CaSiO₃¹¹³, les charges partielles de chaque ion sont reportées dans le tableau 5.1 ci-dessous :

	Ca	Si	O
	2.2150	2.3583	-1.4355
	2.1725	2.3535	-1.5239
	2.1752	2.4883	-1.4554
			-1.4592
Charge partielle			-1.6315
			-1.5991
			-1.5904
			-1.5904
			-1.4778
Charge moyenne	2.1876	2.4000	-1.5292
Ecart max. des charges par rapport à leur valeur moyenne	1.25 %	3.68 %	6.69 %

Tableau 5.1 - Charge partielle de chaque ion contenu dans une maille élémentaire d'un cristal de wollastonite CaSiO₃.

Les charges des différents sites Ca et Si montrent une faible déviation par rapport à leurs moyennes respectives. À l'inverse, la distribution de charges des 6 sites de l'oxygène est plus large, comme observé dans le cas d'un cristal de MgSiO₃³⁶. D'autre part, cette observation renforce l'idée de considérer la charge des cations comme étant fixe, et adaptative pour l'oxygène. La charge partielle du calcium est bien plus élevée que celle de +1.33e déterminée précédemment pour le magnésium. Il reste à vérifier si cette nouvelle charge permet de reproduire, après paramétrage de l'interaction Ca-O, certaines propriétés connues de cristaux (paramètres de maille, constantes élastiques...) tels que l'oxyde de calcium CaO^{114,115}, la

calcioolivine $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ ^{116,117}, la wollastonite CaSiO_3 ^{113,118} et la pseudowollastonite $\alpha\text{-CaSiO}_3$ ^{119,120}.

1.3. Paramétrage de l'interaction Ca-O

Les nouveaux paramètres de l'interaction Ca-O sont déterminés en utilisant la méthode décrite par Pedone *et al.*³³. Il s'agit d'une méthode d'ajustement¹²¹ qui consiste à minimiser l'énergie libre de la structure cristalline de l'oxyde de calcium CaO, aussi appelée lime. Cette minimisation est réalisée à l'aide du logiciel GULP⁵⁰ sous contrainte de reproduire fidèlement certaines propriétés de ce cristal :

- système cristallin cubique de paramètre de maille égal à 4.81 Å,
- ses constantes élastiques $C_{11} = 224$ GPa et $C_{12} = 60$ GPa,
- son module de rigidité $B = 111$ GPa (« bulk modulus » en anglais).

L'approximation qui consiste à prendre les paramètres de Morse de l'interaction O-O pour la silice est appliquée. La charge partielle de l'ion Ca^{2+} est fixée à +2.2e, imposant par conséquent une charge de -2.2e pour l'oxygène. Une fois les nouveaux paramètres de Morse pour l'interaction Ca-O déterminés, les structures cristallines de l'oxyde de calcium CaO^{114,115}, de la calcioolivine $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ ^{116,117}, de la wollastonite CaSiO_3 ^{113,118} et de la pseudowollastonite $\alpha\text{-CaSiO}_3$ ^{119,120} sont modélisées afin de vérifier la transférabilité de ce potentiel pour le calcium.

2. Modélisation des structures cristallines et vitreuses

2.1. Comparaison des structures cristallines

Afin de vérifier la transférabilité de ce potentiel pour le calcium, les paramètres structuraux de ces cristaux, obtenus après une simulation (*NPT*) de 100 ps à la température de 300 K et à la pression de 1 bar, sont comparées aux valeurs expérimentales. Ainsi, le paramétrage initialement prévu ne peut pas être retenu car il s'avère que la charge +2.2e est trop élevée. En effet, bien que reproduisant la structure de l'oxyde de calcium CaO, ces paramètres ne permettent pas de reproduire la structure cristalline de la calcio-olivine, de la wollastonite et de la pseudo-wollastonite. En conséquence, un ensemble de valeur (+1.33e, +1.4e, +1.5e \rightarrow +2.1e) ont été testées comme charge partielle de l'ion Ca^{2+} . Il s'avère qu'une charge fixée à +1.5e permet de reproduire avec la meilleure précision les paramètres de maille, les distances des plus proches voisins pour Si et Ca, la densité ρ et les valeurs de module de rigidité B pour les cristaux de lime CaO^{114,115}, de calcioolivine $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ ^{116,117}, de wollastonite CaSiO_3 ^{113,118} et pseudowollastonite $\alpha\text{-CaSiO}_3$ ^{119,120}, qui sont reportées dans le tableau 5.2 ci-dessous. Les nouveaux paramètres pour l'interaction Ca-O sont reportés dans le tableau 5.3.

Paramètre structurel	Lime CaO	Calcioolivine γ -Ca ₂ SiO ₄	Wollastonite CaSiO ₃	Pseudowollastonite α -CaSiO ₃
a (Å)	<i>4.81</i>	<i>5.07</i>	<i>7.94</i>	<i>6.85</i>
	4.83	5.08	7.91	6.83
b (Å)	<i>4.81</i>	<i>11.21</i>	<i>7.32</i>	<i>11.89</i>
	4.83	11.22	7.09	11.86
c (Å)	<i>4.81</i>	<i>6.75</i>	<i>7.07</i>	<i>6.75</i>
	4.83	6.76	7.01	6.76
ρ (g. cm ⁻³)	<i>3.35</i>	<i>2.98</i>	<i>2.91</i>	<i>2.89</i>
	3.30	2.97	2.95	2.92
$r_{\text{Si-O}}$ (Å)	/	<i>1.61</i>	<i>1.62</i>	<i>1.62</i>
	/	1.60	1.60	1.61
$r_{\text{Ca-O}}$ (Å)	<i>2.40</i>	<i>2.38</i>	<i>2.40</i>	<i>2.53</i>
	2.40	2.39	2.41	2.55
B (GPa)	<i>111</i>	<i>100</i>	<i>93</i>	<i>86</i>
	114	105	82	90

Tableau 5.2 – Comparaison entre les structures cristallines de silicates de calcium expérimentales (en *italique*) et modélisées (en **gras**).

	D_{ij} (eV)	a_{ij} (Å)	r_0 (Å)	C_{ij} (eV.Å ¹²)
Si ^{2.4} -Si ^{2.4}	-	-	-	-
Si ^{2.4} -O ^{-1.2}	<i>0.340554</i>	<i>2.006700</i>	<i>2.100000</i>	<i>1.0</i>
Ca ^{1.5} -Ca ^{1.5}	-	-	-	-
Ca ^{1.5} -Si ^{2.4}	-	-	-	-
Ca ^{1.5} -O ^{-1.5}	0.033747	1.646077	3.303187	0.0
O ^q -O ^{q'}	<i>0.042395</i>	<i>1.79316</i>	<i>3.618701</i>	<i>22.0</i>

Tableau 5.3 – Paramètres du potentiel adaptatif pour la modélisation des verres xCaO-(1-x)SiO₂ (en *italique* : paramètres de Pedone *et al.*³³ ; en **gras** : nouveaux paramètres pour l'interaction Ca-O). Les valeurs données en exposant du type d'ion sont les charges partielles. Les charges partielles q et q' de chaque oxygène s'adapte en fonction de leur propre environnement cationique.

2.2. Densité des verres $x\text{CaO}-(1-x)\text{SiO}_2$

Des simulations de fusion/trempe sont réalisées sur des distributions atomiques initialement aléatoires pour modéliser des verres de compositions diverses en CaO et SiO₂. Pour chaque boîte de simulation, le nombre d'atomes de silicium est constant et égal à 2916, et le nombre d'atomes de calcium et d'oxygène est ajusté en fonction de la composition voulue. La charge des atomes d'oxygène est telle que la charge électrostatique du système $x\text{Ca}^{1.5}\text{O}-(1-x)\text{Si}^{2.4}\text{O}_2$ soit nulle. Chaque configuration initiale est chauffée à 4000 K et pression atmosphérique pendant 200 ps pour obtenir un mélange homogène, qui est ensuite trempé à une vitesse de 0.5 K/ps jusqu'à atteindre la température de 300 K. Le mélange est ensuite équilibré à 300 K et 1 bar pendant 100 ps. Les densités des verres binaires $x\text{CaO}-(1-x)\text{SiO}_2$ modélisés sont reportées dans le tableau 5.4. La figure 5.1 présente les densités des modèles de verre binaire $x\text{CaO}-(1-x)\text{SiO}_2$ obtenues avec les nouveaux paramètres de l'interaction Ca-O et sont comparées aux données expérimentales disponibles¹²²⁻¹²⁴. Bien que les densités des modèles soient plus élevées, il s'avère que l'écart observé reste inférieur à 4 %. Cependant, cette densité plus élevée reste cohérente avec la vitesse de trempe appliquée, dont l'ordre de grandeur en DM reste bien supérieur à celui des vitesses utilisées en laboratoire. On peut également remarquer une dépendance linéaire de la densité avec la fraction molaire de CaO ($R^2 = 0.9997$), et ce même dans le domaine de composition où la séparation de phase se réalise. Aucune donnée expérimentale n'a cependant été trouvée dans la littérature dans le domaine de composition $0.00 < x < 0.40$.

x_{CaO}	0.00	0.05	0.10	0.20	0.30	0.40	0.42	0.45	0.50
Modèle	2.27	2.36	2.43	2.52	2.66	2.78	2.83	2.87	2.94
Exp. ¹⁷⁻¹⁹	2.20					2.765	2.798	2.842	2.901
Écart (%)	3.18					0.54	1.14	0.99	1.34

Tableau 5.4 – Densité des verres de composition $x\text{CaO}-(1-x)\text{SiO}_2$ modélisés par DM, à 300 K et 1 bar.

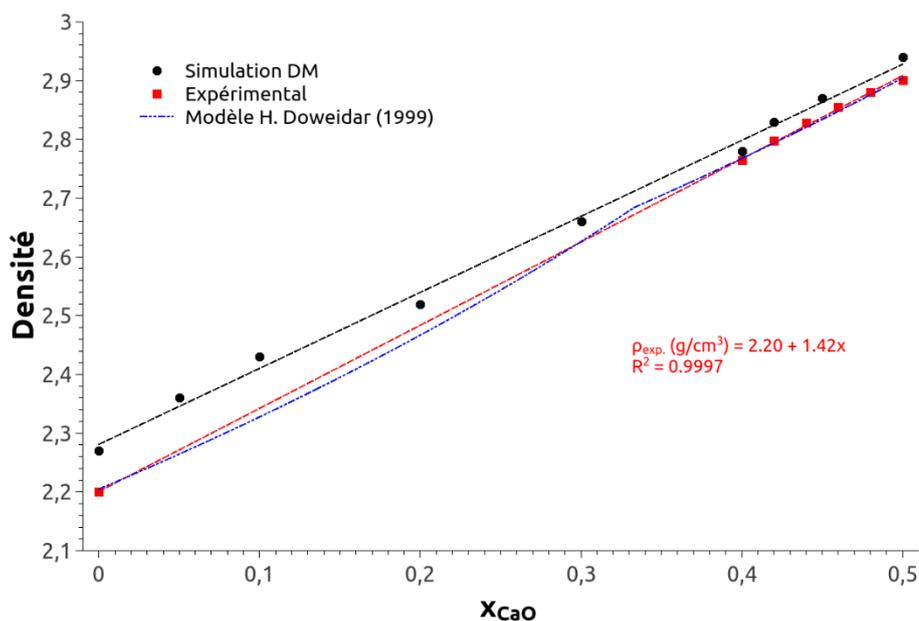


Figure 5.1 - Densité des verres binaires $x\text{CaO}-(1-x)\text{SiO}_2$; ronds noirs : simulation avec la partie adaptative du potentiel ; carrés rouges : données expérimentales¹²²⁻¹²⁴ ; tirets bleus : modèle développé par H. Doweidar¹²⁵.

2.3. Reconstruction des spectres de diffraction de neutrons

Une validation supplémentaire du potentiel est faite en comparant les structures de ces modèles de verres binaires aux données structurales obtenues à partir des spectres de diffraction de neutron des verres de CaSiO_3 ($x = 0.50$) et $3\text{CaO}-4\text{SiO}_2$ ($x = 0.42$). Les facteurs de structures $F(Q)$ pour le verre CaSiO_3 ¹²⁶ ou normalisés $S(Q)$ pour le verre $3\text{CaO}-4\text{SiO}_2$ ¹²⁷ et les fonctions de corrélation $D(r)$ qui en découlent sont comparées à leurs versions reconstruites à partir des simulations. La méthode de reconstruction ainsi que les équations qui en découlent ont été présentées dans le chapitre 2 de ce manuscrit de thèse. Par souci de cohérence, les longueurs de diffusion cohérente \bar{b}_i pour les atomes de silicium, d'oxygène et de calcium sont identiques à celle utilisées par Cormier *et al.*¹²⁶ : $\bar{b}_{Si} = 4.153 \text{ fm}$, $\bar{b}_{Ca} = 4.76 \text{ fm}$ et $\bar{b}_O = 5.803 \text{ fm}$. La figure 5.2 ci-dessous rassemble les résultats obtenus à partir des deux modèles de verres précédent ($F(Q)$ pour le verre CaSiO_3 et $S(Q)$ pour le verre $3\text{CaO}-4\text{SiO}_2$) et ceux obtenus expérimentalement. La superposition de ces résultats présente une bonne concordance, garantissant la capacité du jeu de paramètres à reproduire une structure globale cohérente à courte et moyenne distance.

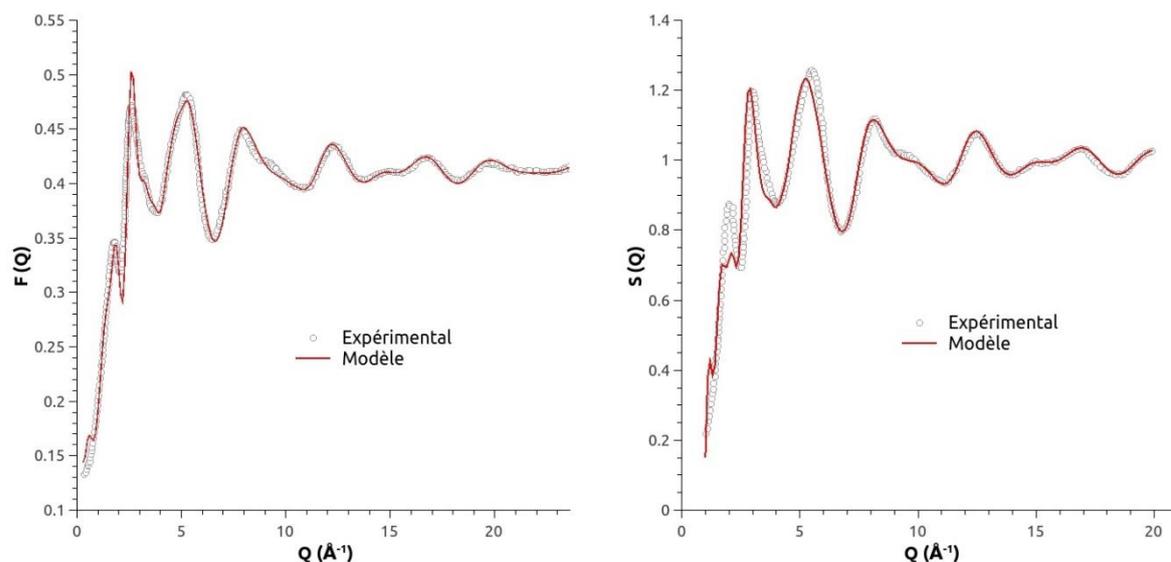


Figure 5.2 – À gauche : facteur de structure $F(Q)$ expérimental (rond gris, extrait de [126]) et modélisé (trait plein rouge) pour le verre CaSiO_3 . À droite : facteur de structure normalisé $S(Q)$ expérimental (rond gris, extrait de [127]) et modélisé (trait plein rouge) pour le verre $3\text{CaO}-4\text{SiO}_2$.

La fonction de corrélation totale $D(r)$ expérimentale, pour le verre CaSiO_3 , est également comparée à sa version reconstruite sur la figure 5.3. Aucune donnée expérimentale n'a été trouvée pour le verre $3\text{CaO}-4\text{SiO}_2$ dans la littérature. Sur la figure 5.3, le modèle et l'expérience présente des pics à 1.60 \AA qui coïncident et correspondent à la distance de corrélation Si-O. Le pic autour de 2.35 \AA correspond à la distance de corrélation Ca-O. Ce pic est très peu visible expérimentalement car la diffraction de neutron est beaucoup plus sensible à la corrélation impliquant les atomes d'oxygène. Au-delà de 3 \AA , le chevauchement entre les différentes contributions (Si-Si, Si-Ca, Ca-Ca) rend l'interprétation difficile. Il est possible alors de modéliser les fonctions de diffraction de neutron impliquant la somme des différentes contributions Ca- α (avec $\alpha = \text{Si}, \text{O}, \text{Ca}$) et uniquement Ca-Ca (permettant d'obtenir directement la distance de corrélation Ca-Ca). Les résultats sont comparés à ceux obtenus expérimentalement par Gaskell *et al.*¹²⁸ et sont également en bon accord comme l'indique la figure 5.4 : les paramètres utilisés permettent de rendre fidèlement compte des distances inter-cations.

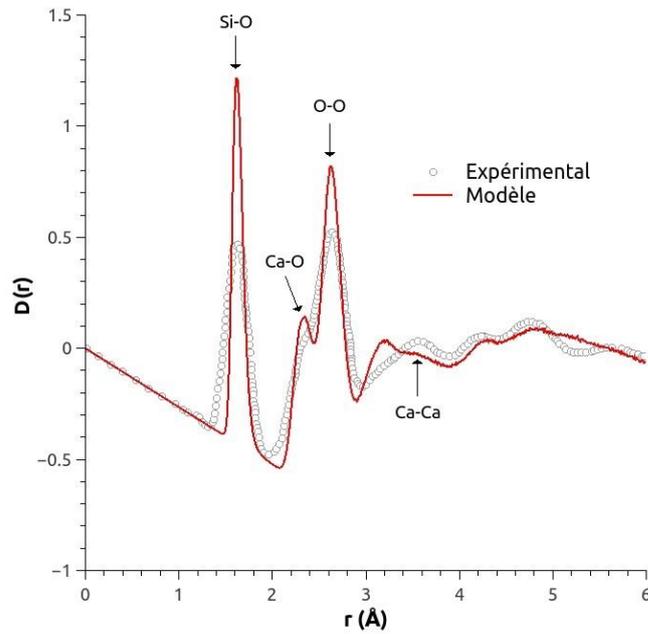


Figure 5.3 - Fonction de corrélation total $D(r)$ expérimentale (rond gris, extrait de [126]) et modélisée (trait plein rouge) pour le verre CaSiO_3 .

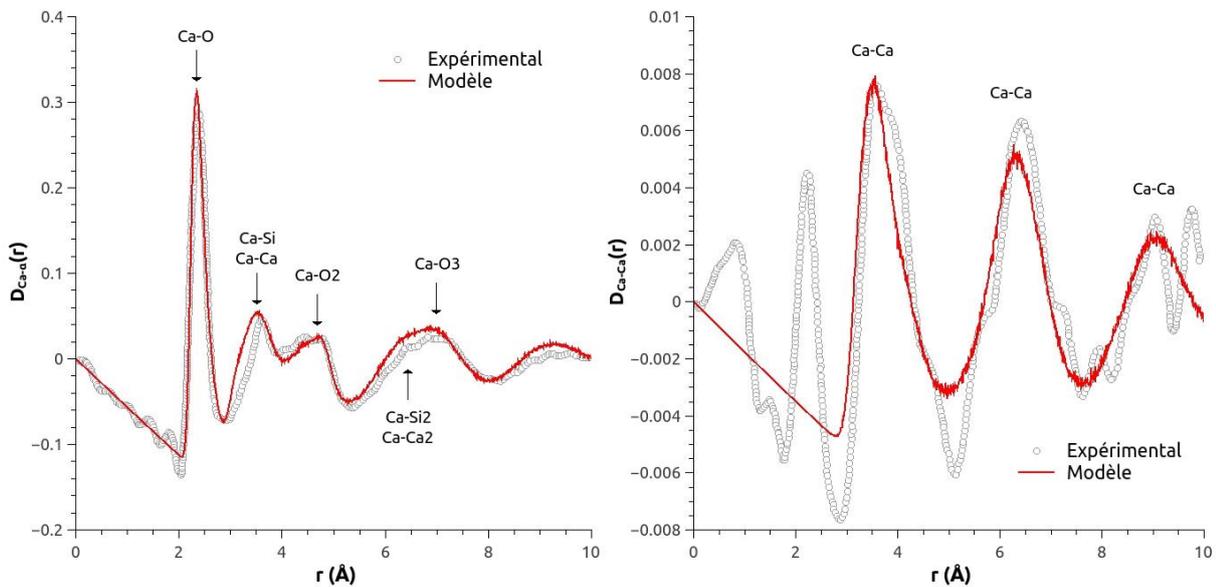


Figure 5.4 - À gauche : Fonction de corrélation $D_{\text{Ca-}\alpha}(r)$ expérimentale (rond gris, extrait de [128]) et modélisée (trait plein rouge) pour le verre CaSiO_3 , impliquant la somme des contributions des fonctions de distributions de paires centrées du calcium. À droite : Fonction de corrélation $D_{\text{Ca-Ca}}(r)$ expérimentale (rond gris, extrait de [128]) et modélisée impliquant uniquement la contribution liée au calcium pour le verre CaSiO_3 . À noter que le premier pic à 2.2 Å dans la fonction expérimentale $D_{\text{Ca-Ca}}(r)$ provient d'une soustraction incomplète des données.

2.3. Distance de liaison Ca-O et coordination $N_{\text{Ca-O}}$

Les RDF et CDF du verre CaSiO_3 sont également calculées à partir des structures modélisées, tout comme les distributions angulaires (Fig. 5.5). On retrouve bien un pic à 1.60 Å, associé à la distance de corrélation Si-O. La coordination Si-O est de 4.0, en accord avec la géométrie du tétraèdre SiO_4 . Concernant la RDF Ca-O, le 1^{er} pic est asymétrique (autour de 2.35 Å) et ne retombe jamais à zéro. Cette queue rend difficile le choix d'un rayon de coupure précis pour définir un nombre de coordination adéquat. Le tableau 5.5 reprend les résultats expérimentaux retranscrits par Mead & Mountjoy⁷⁷ concernant la distance Ca-O et la coordination en oxygène du calcium. En fixant le rayon de coupure à 3.0 Å, on trouve une coordination en oxygène pour le calcium de 6.5, ce qui reste en accord avec les résultats de diffraction de neutron ou d'EXAFS. En ce qui concerne les distributions angulaires, on retrouve des valeurs typiques pour les angles O-Si-O et Si-O-Si dans la silice. La distribution O-Ca-O est représentative de l'existence de différents arrangements polyédriques. On peut observer un pic autour de 80°, étendu jusqu'à 180°, typique d'un environnement octaédrique distordu autour du calcium. Le pic autour de 60° peut être associé à des octaèdres « coiffés », avec une coordination $N_{\text{CaO}} = 7$. Ce modèle est donc à la fois en accord avec les spectres de diffraction de neutron et supporte l'idée d'un environnement octaédrique distordu pour le calcium.

Méthode	r_{CaO} (Å)	N_{CaO}
Diffraction de rayons X ¹²⁹	2.44	/
Diffraction de rayons X ¹³⁰	2.44 ± 0.01	/
EXAFS ¹²⁹	2.49	5.6
EXAFS ¹³⁰	2.36 ± 0.01	6.0 ± 0.3
Diffraction de neutron ¹²⁸	2.37 ± 0.06	6.15 ± 0.17
Simulation (DM) ⁷⁷	2.41 ± 0.02	6.4 ± 0.1

Tableau 5.5 - Distances CaO et coordinations en oxygène du calcium issues de différentes études expérimentales et modélisées pour le verre de wollastonite CaSiO_3 .

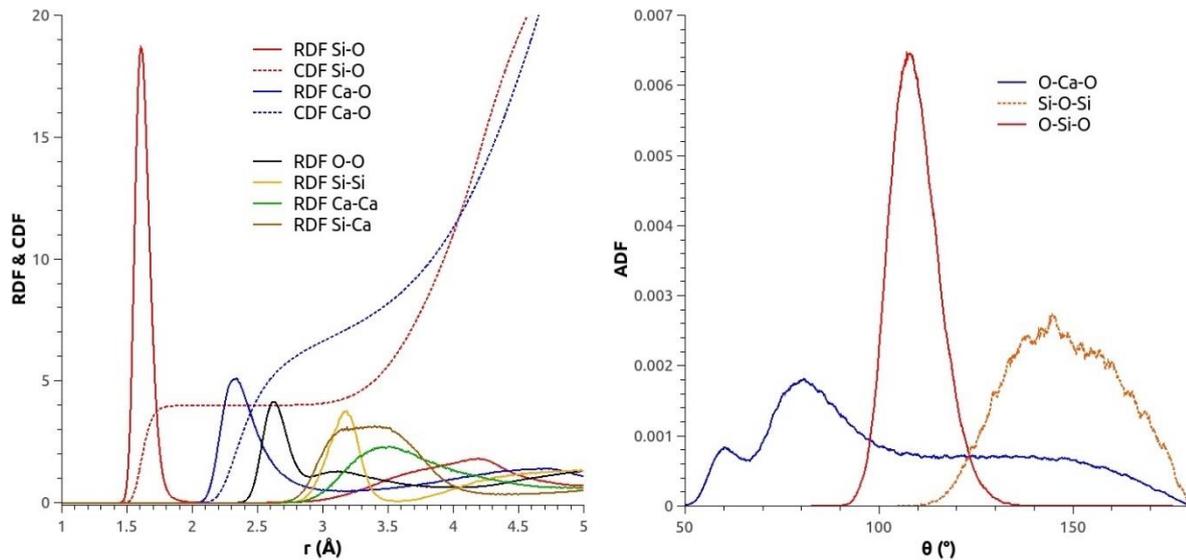


Figure 5.5 - À gauche : RDF et CDF du verre CaSiO_3 modélisé. À droite : distributions angulaires du verre CaSiO_3 modélisé.

3. Étude de la démixtion dans les verres $x\text{CaO}-(1-x)\text{SiO}_2$

Le potentiel est donc maintenant paramétré et efficace pour reproduire les propriétés de systèmes connus composés de calcium et de silicium. Le but est alors d'explorer par simulation le diagramme de phase du système $x\text{CaO}-(1-x)\text{SiO}_2$ ¹³¹ (voir figure 5.6), et notamment le phénomène de séparation de phase. Des configurations vitreuses $x\text{CaO}-(1-x)\text{SiO}_2$ ayant diverses proportions de CaO ($x = 0.05$; $x = 0.10$; $x = 0.20$; $x = 0.30$; $x = 0.40$; $x = 0.45$; $x = 0.50$) sont alors modélisées pour étudier la démixtion. Les phases démixées sont, d'une part des phases riches en Ca et pauvres en Si, et d'autre part des phases pauvres en Ca et riches en Si. Le tableau 5.6 et la figure 5.7 présentent, en fonction de la composition et d'une vitesse de trempe (0.5 K/ps), le pourcentage d'atomes de Si démixés, c'est-à-dire situés à une distance de Ca plus grande que 4.3 Å, correspondant au 1^{er} minimum de la RDF Si-Ca du verre CaSiO_3 . Ces pourcentages sont aussi reportés pour des distributions aléatoires ayant la même densité que les verres trempés à 0.5 K/ps. La différence de pourcentage avec la distribution aléatoire montre clairement l'existence du phénomène de séparation de phase dans ce modèle. Cette séparation de phase ne s'opère que quand la fraction x de CaO est inférieure à une valeur approximative de 0.4. D'après le diagramme de phase expérimental, deux phases liquides peuvent coexister dans ce système pour des fractions x inférieures à 30 %, pour une température supérieure à la température monotectique de 1679 °C (soit 1952 K). Les frontières supérieures du domaine de non-miscibilité forment un dôme culminant à environ 2113 °C (soit 2386 K), au-delà duquel il n'existe qu'une seule phase liquide. Comme pour le système $x\text{MgO}-(1-x)\text{SiO}_2$ ³⁶, et du fait des vitesses de trempe plus élevées en simulation, le dôme de non-miscibilité peut être prolongé pour des températures inférieures à la

température monotectique, ce qui conduit à un domaine de non-miscibilité plus large. D'autre part, ce domaine de non-miscibilité reste moins large que dans le cas du système $x\text{MgO}-(1-x)\text{SiO}_2$ (partie droite de la figure 5.6), ce qui est en accord avec les données expérimentales.

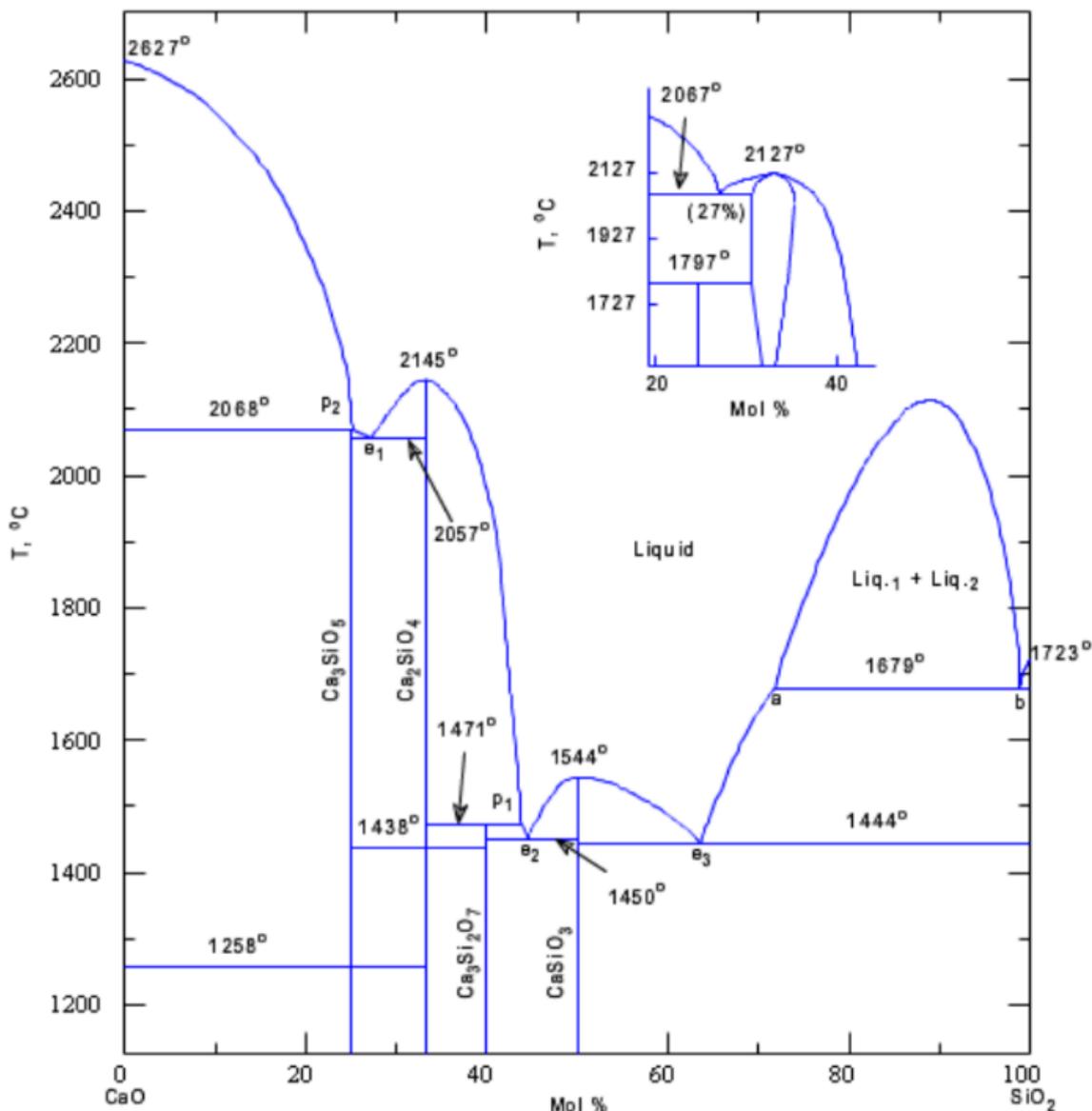


Figure 5.6 – Diagramme de phase complet du système $x\text{CaO}-(1-x)\text{SiO}_2$ ¹³¹.

$x\text{CaO}$	0.00	0.05	0.10	0.20	0.30	0.40	0.45	0.50
Verre modélisé	100	65.44	46.60	30.80	14.54	6.07	2.13	0.51
Distribution aléatoire	100	62.24	37.62	13.44	4.66	0.96	0.86	0.14
différence en %	0	3.40	8.98	17.36	9.88	5.11	1.27	0.37

Tableau 5.6 - Pourcentage des Si à une distance des Ca supérieure à 4.3 Å (c'est-à-dire les Si démixés) dans les verres $x\text{CaO}-(1-x)\text{SiO}_2$ trempés à 0.5 K/ps et dans une distribution aléatoire de même composition et de même densité que le verre trempé à 0.5 K/ps.

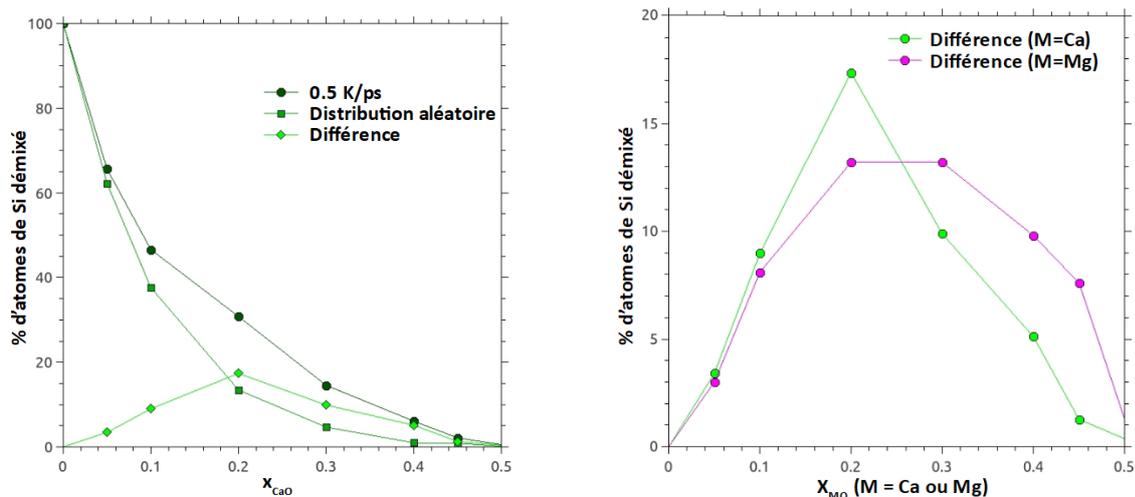


Figure 5.7 - À gauche : pourcentage des Si à une distance des Ca supérieure à 4.3 Å (Si démixés) dans les verres $x\text{CaO}-(1-x)\text{SiO}_2$ trempés à 0.5 K/ps et dans une distribution aléatoire de même densité que le verre trempé à 0.5 K/ps. La courbe "Différence" met en évidence le phénomène de séparation de phase. À droite : comparaison des courbe "Différence" entre le calcium et le magnésium (données extraites de [56]).

4. Analyse des nanoparticules formées dans le verre $0.10\text{CaO}-0.90\text{SiO}_2$

Le potentiel modifié par Bidault *et al.*³⁶ permet donc de reproduire le phénomène de séparation de phase dans les verres silicatés contenant du calcium. On s'intéresse alors, comme dans le cas du magnésium, à la formation de nanoparticules par séparation de phase dans un verre de composition $0.10\text{CaO}-0.90\text{SiO}_2$. Une simulation de dynamique moléculaire est réalisée pour obtenir un verre de composition molaire $0.10\text{CaO}-0.90\text{SiO}_2$ (150336 atomes, dont 5184 Ca) et de volume d'environ $200 \times 50 \times 200 \text{ \AA}^3$. Ce verre est échantillonné dans l'ensemble micro-canonique (NPT) en utilisant un thermostat de Langevin et un barostat de Berendsen. Le protocole de formation du verre est exactement le même que celui présenté dans le chapitre 3 pour l'élaboration des verres dopés Mg et codopés Mg et TR. L'ensemble des résultats qui suivent sont obtenus à température ambiante et pression atmosphérique.

4.1. Description des nanoparticules

La figure 5.8 permet de mettre en évidence la séparation de phases dans la structure de verre $0.10\text{CaO}-0.90\text{SiO}_2$ modélisée par DM. Deux types de région différents sont observés : les phases riches en Si et pauvres en Ca d'une part (représentées en bleu clair) et les phases pauvres en Si riches en Ca (représentées en bleu foncé). À première vue, les phases riches en Ca et pauvres en Si, définies par la suite comme des nanoparticules (NP), semblent avoir une forme non sphérique, être amorphes et réparties de manière inhomogène dans le verre.

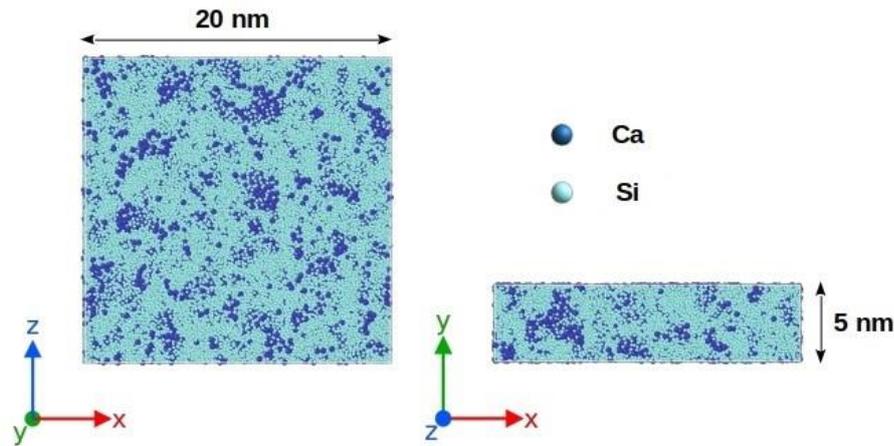


Figure 5.8 – Visualisations du modèle de verre de composition 0.10CaO-0.90SiO₂ (les atomes d’oxygènes ne sont pas représentés par souci de clarté).

La figure 5.9 montre les fonctions de distribution radiale des paires Ca-O et Ca-Ca, ainsi que les fonctions de distribution cumulative associées dans le modèle de verre 0.10CaO-0.90SiO₂. En considérant la RDF Ca-Ca, on peut observer un premier pic bien défini, élargi autour d’une distance moyenne de 3.5 Å. Également, la présence d’un large épaulement plutôt qu’un second pic nous indique l’absence d’arrangement cristallin dans les phases riches en CaO. D’une part, la position du premier pic Ca-Ca et la distance moyenne Ca-O (≈ 2.34 Å) sont proches des valeurs expérimentales obtenues à partir des expériences EXAFS¹³⁰ (2.36 Å) et de diffraction de neutrons¹²⁸ (2.37 Å) dans un verre CaSiO₃. D’autre part, le potentiel adaptatif de Pedone rend compte de l’ordre à courte distance aussi bien qu’un modèle de charge fixe pour le verre 0.10CaO-0.90SiO₂⁷⁷. L’avantage de ce potentiel adaptatif est qu’il rend compte du processus de séparation de phase, alors qu’un potentiel à charge fixe n’en est pas capable.

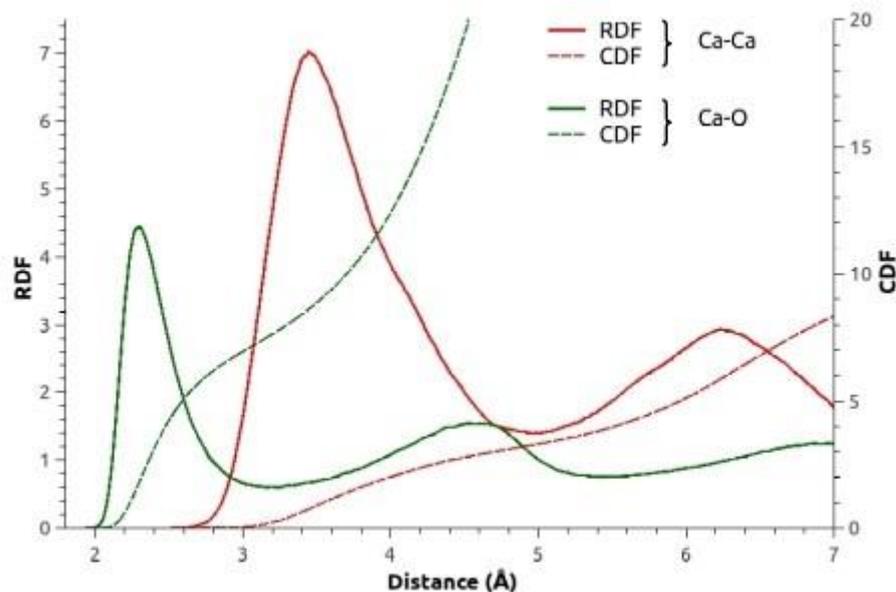


Figure 5.9 – RDF et CDF des paires Ca-Ca et Ca-O issues du modèle de verre de composition 0.10CaO-0.90SiO₂.

La figure 5.10 représente des instantanés de la formation des NPs dans la structure de verre $0.10\text{CaO}-0.90\text{SiO}_2$ où seuls les atomes de Ca sont représentés avec un code couleur lié à la taille de la phase riche en Ca dans laquelle ils se trouvent. Deux atomes de Ca sont considérés comme appartenant à la même NP s'ils sont liés au même atome d'oxygène. Par conséquent, un atome de Ca appartient à une NP s'il est situé à une distance inférieure à 3.05 \AA d'un atome d'oxygène de la NP. Cette distance de coupure est définie par le 1^{er} minimum de la RDF Ca-O (cf. Figure 5.9). Partant d'un liquide homogène, nous observons que la formation des NPs se produit vers 2400 K, dans un intervalle de température où la séparation de phase permet la croissance des NPs. En dessous de cette température, le système semble presque gelé et seules de petites variations de la taille des NP sont observées. La structure finale présente des tailles de NP allant de quelques atomes de Ca à plus d'une centaine : environ 7 % des atomes de Ca sont isolés dans une matrice de silice alors qu'environ 70 % des atomes de Ca sont impliqués dans des NP composées de 28 atomes de Ca et plus.

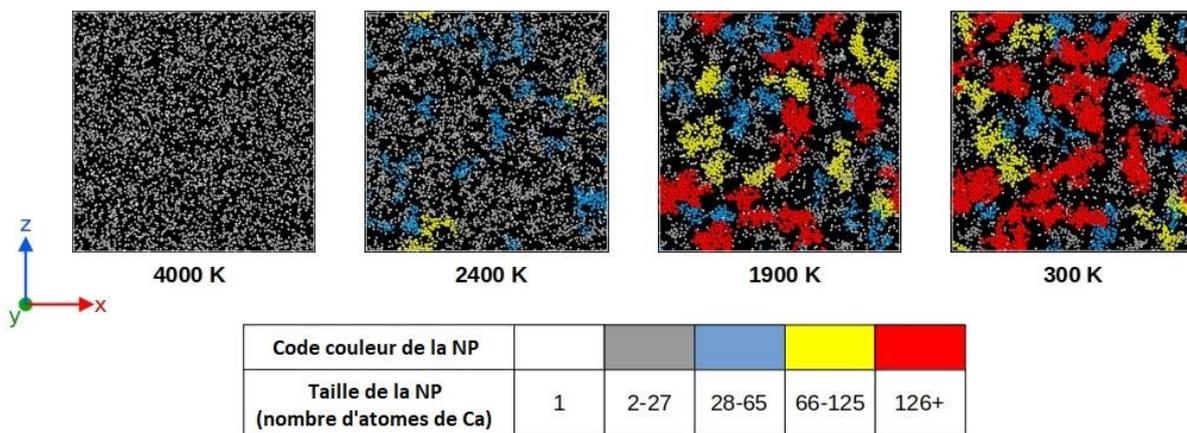


Figure 5.10 – Instantanés montrant la formation des nanoparticules pendant la séparation de phase dans le verre de composition $0.10\text{CaO}-0.90\text{SiO}_2$.

La composition des NPs en fonction de leur taille dans le modèle de verre $0.10\text{CaO}-0.90\text{SiO}_2$ est reportée dans le tableau 5.7. On remarque que la concentration en CaO d'une NP augmente avec sa taille, allant de 15.6 % pour les plus petites NP à 24.2 % pour les plus grandes. Dans un article récent, Tuggle *et al.*¹³² ont étudié et conçu une fibre optique composée de CaO, où une concentration de 25.9 % a été trouvée dans la microphase riche en CaO, ce qui est en accord avec nos résultats. De plus, on retrouve une dépendance de la composition en fonction de la taille des NP à base de CaO formées *in situ* dans une matrice de silice, comme observée pour le magnésium au moyen de simulations de DM¹³³ ou d'expériences²⁶.

Taille de la NP (nombre d'atomes de Ca)	% [CaO]	% [SiO ₂]
2-27	15.6	84.4
28-65	22.7	77.3
66-125	23.2	76.8
126+	24.2	75.8

Tableau 5.7 – Composition des nanoparticules en fonction de leur taille dans le modèle de verre 0.10CaO-0.90SiO₂.

4.2. Structure de l'environnement du calcium

La distribution des espèces Q^n pour les atomes de Si dans les NPs du modèle de verre 0.10CaO-0.90SiO₂ est reportée dans le tableau 5.8 en fonction de la taille des NPs. On peut tout d'abord observer qu'en dehors des NPs, la quasi-totalité des atomes de silicium sont de type Q^4 , comme dans un verre de silice⁷⁵. À mesure que la taille des NPs augmente, la concentration en oxyde de CaO augmente et la proportion d'espèces Q^4 diminue au profit des espèces Q^3 et Q^2 . La même tendance a déjà été observée dans des séries de verre sodocalcique^{134,135} et dans le système binaire CaO-SiO₂³⁵ lorsque la teneur en CaO augmente. Cette tendance est cohérente avec le rôle de modificateur de réseau du cation Ca²⁺. De plus, le degré de dépolymérisation semble lié à la concentration d'oxyde de calcium dans les NPs. Un équilibre semble être atteint pour les NP comportant 28 atomes de Ca et plus, ce qui peut s'expliquer par l'établissement d'un ordre à courte distance.

Taille de la NP (nombre d'atomes de Ca)	Q ⁿ (%)				
	Q ⁰	Q ¹	Q ²	Q ³	Q ⁴
0	0.00	0.00	0.00	0.01	99.99
1	0.00	0.04	0.66	22.33	76.97
2-27	0.02	0.34	4.04	32.33	63.27
28-65	0.20	2.07	9.22	35.20	53.31
66-125	0.24	1.98	9.71	34.85	53.22
126+	0.25	2.41	11.21	35.49	50.64

Tableau 5.8 – Distribution de Qⁿ des atomes de silicium appartenant aux NPs du modèle de verre de composition 0.10CaO-0.90SiO₂.

Dans la partie suivante, nous discutons de la dépolymérisation du réseau de silice dans le modèle de verre $0.10\text{CaO}-0.90\text{SiO}_2$, et plus particulièrement du rôle de l'environnement local du calcium. La figure 5.11 montre la RDF Ca–O en fonction de la taille des NPs dans lesquelles les atomes de Ca sont impliqués. En considérant le premier pic, on peut noter qu'il n'y a pas de différence significative pour les NPs comprenant 2 atomes de Ca et plus : la distance moyenne Ca-O plus proche voisin est de 2.34 \AA et les atomes de Ca sont entourés par 7 atomes d'oxygène voisins en moyenne. Cependant, un changement drastique de la forme de la RDF est observé pour les atomes de Ca isolés dans la matrice de silice. La RDF Ca–O est la somme de deux contributions : le premier pic est centré autour de 2.24 \AA , correspondant à une majorité d'atomes d'oxygène NBO* et le second, autour de 2.43 \AA , qui est dû à la présence d'atomes d'oxygène BO* (associés au deuxième pic). Les BO* sont des atomes d'oxygène liés à deux atomes de silicium, qui peuvent être plus éloignés du calcium par rapport aux NBO* (atomes d'oxygène liés à un seul atome de Si). Cette hypothèse est vérifiée sur la figure 5.12.

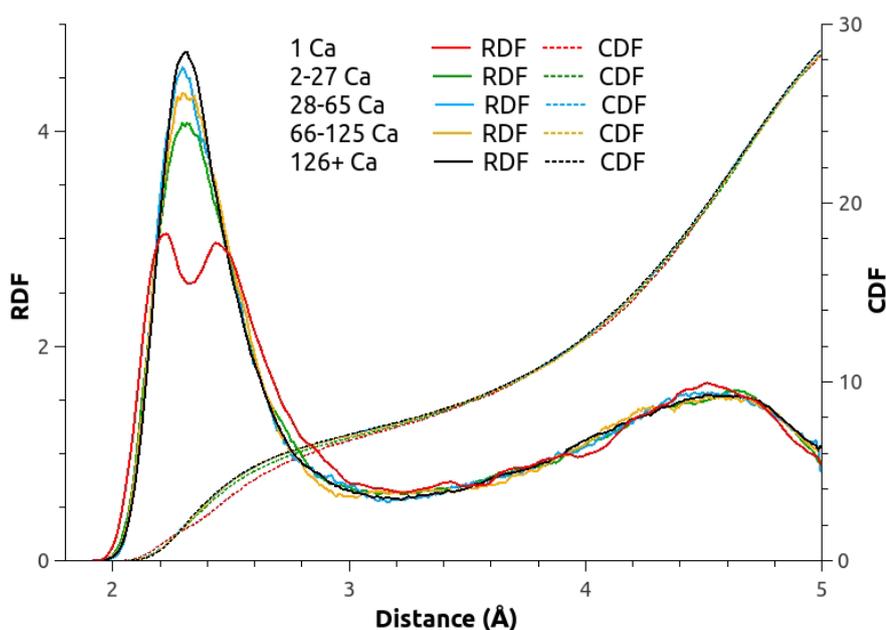


Figure 5.11 – RDF et CDF de la paire Ca-O en fonction de la taille de la NP du modèle de verre de composition $0.10\text{CaO}-0.90\text{SiO}_2$.

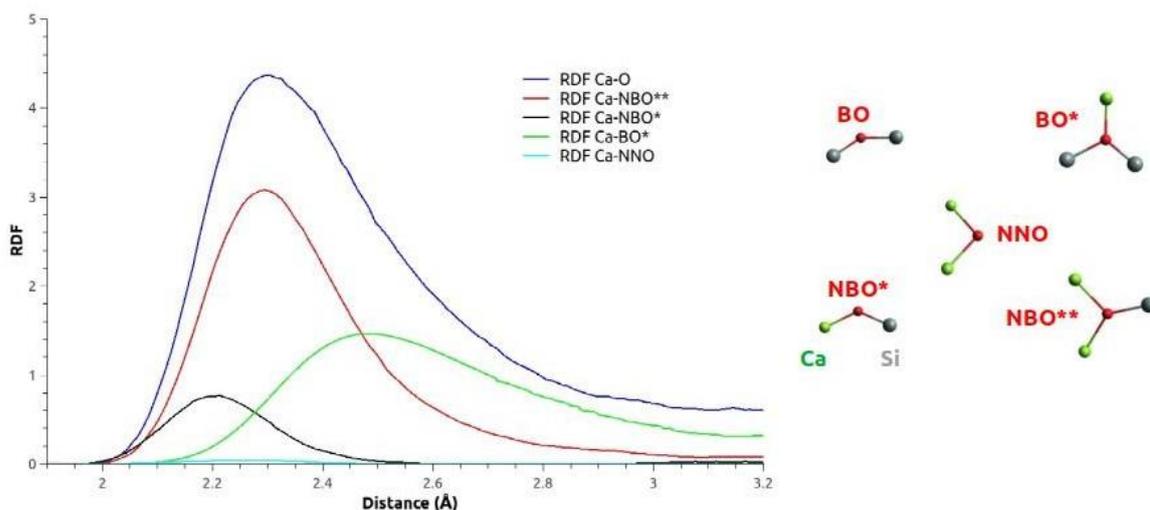


Figure 5.12 – À gauche : représentation des différentes contributions des espèces d'oxygène pour la RDF Ca-O. À droite : représentation schématique des différents types d'oxygène.

Pour une meilleure compréhension de la structure de l'environnement du calcium, la discrimination des différentes espèces d'oxygène est appliquée selon la notation décrite par Afify *et al.*⁷⁴ et présentée dans le chapitre 2. Le tableau 5.9 reporte les nombres de coordination en oxygène des atomes de Ca en fonction de la taille de la NP dans laquelle ils se trouvent. La contribution de chaque espèce d'oxygène est affichée. Le tableau 5.10 reporte la proportion des différents sites de coordination dans lesquels le calcium est localisé. Le nombre de coordination en oxygènes du calcium N_{Ca-O} est calculé en comptant le nombre d'atomes d'oxygène dans un rayon de coupure de 3.05 Å, ce qui correspond au 1^{er} minimum de la RDF Ca-O. On peut tout d'abord noter que la première sphère de coordination des atomes de Ca est en moyenne composée de 6.90 oxygènes. Par rapport à un codopage en Mg, de même concentration (cf. chapitre 3), ce nombre de coordination est plus élevé ($N_{Mg-O} = 6.0$), ce qui est en accord avec la nature plus ionique de la liaison Ca-O, comme expliqué par Hudon & Baker³⁵. Cependant, ce nombre de coordination dépend de la taille de la NP : il passe de 6.63 pour les atomes de Ca isolés, à 7.02 pour les atomes de Ca inclus dans les plus grosses NPs. De même, avec l'augmentation de la taille des NPs, la proportion de sites à 5 et 6 oxygènes diminue, les sites à 7 oxygènes deviennent encore plus prédominants, et quelques sites à 8 oxygènes apparaissent. On peut noter en second lieu qu'il n'y a pas de variation significative pour les NPs composées de 28 atomes de Ca et plus, que ce soit pour la coordination en oxygène ou pour les différents sites occupés par le cation Ca^{2+} . Nous pouvons également observer que l'environnement riche en oxygène trouvé dans les NPs est principalement dû à la présence de NBO** : avec l'augmentation de la taille des NPs, la coordination en NBO** du calcium est favorisée au détriment de celle en BO* et NBO*. De plus, compte tenu de la très faible quantité d'oxygènes de type NNO trouvés dans les NPs, le cation Ca^{2+} n'est clairement pas capable de former son propre réseau, ce qui est en accord avec son rôle de modificateur

de réseau et permet d'expliquer la composition mixte des NPs. Puisque des différences entre l'environnement proche des atomes de Ca et de Mg ont été révélées dans nos modèles de verre, la prochaine partie est consacrée à la comparaison du rôle de ces deux cations modificateurs de réseau dans la formation des NPs.

Taille de la NP (nombre d'atomes de Ca)	r(Å)	N _{Ca-}				
		O	NNO	NBO*	NBO**	BO*
1	2.24/2.43	6.63	0.00	1.69	0.00	4.94
2-27	2.34	6.80	0.03	0.63	2.85	3.29
28-65	2.33	6.98	0.03	0.41	3.82	2.72
66-125	2.33	7.00	0.04	0.39	3.85	2.72
126+	2.34	7.02	0.04	0.36	4.00	2.62
Moyenne	2.34	6.90	0.04	0.49	3.41	2.96

Tableau 5.9 – Distance interatomique Ca-O et nombre de coordination en oxygène du calcium, noté N_{Ca-}, dans le verre 0.10CaO-0.90SiO₂ en fonction de la taille de la NP (cutoff Ca-O = 3.05 Å).

Taille de la NP (nombre d'atomes de Ca)	Sites de coordination à N oxygène (%)					
	4	5	6	7	8	9
1	0.57	6.82	39.77	34.66	18.18	0.00
2-27	0.00	6.60	31.54	40.71	18.42	2.73
28-65	0.17	3.84	24.37	45.74	21.20	4.67
66-125	0.16	3.63	23.22	45.19	24.80	3.00
126+	0.21	3.31	24.18	43.32	24.27	4.71
Moyenne	0.27	4.56	26.56	43.00	21.89	3.72

Tableau 5.10 – Distribution des ions Ca²⁺ dans les différents sites de coordination dans le verre 0.10CaO-0.90SiO₂ en fonction de la taille de la NP.

4.3. Comparaison entre cations modificateurs de réseau

Le rôle structural du cation dans le réseau vitreux a été classé selon l'hypothèse proposée par Zachariasen³ et l'extension de Dietzel¹³⁷, basée sur les valeurs de force de champ ($FS = Z/a^2$, où Z est la valence du cation et $a = r_{cation} + r_{anion}$). Selon Dietzel^{137,138}, les modificateurs de réseau sont définis comme des cations ayant une faible valeur de force de champ ($FS < 0.4 \text{ \AA}^{-2}$); les intermédiaires sont ceux satisfaisant $0.4 \text{ \AA}^{-2} < FS < 1.0 \text{ \AA}^{-2}$, tandis que

les formateurs de réseau ont une force de champ supérieure à 1.5 Å⁻². Selon cette classification, le calcium (FS = 0.33) a un rôle de modificateur de réseau clair, tandis que le magnésium (FS = 0.45) a un rôle intermédiaire, lorsque les deux sont incorporés dans une matrice de silice SiO₂. Cependant, sur la base de nombreuses études, Hudon & Baker³⁵ affirment que l'élément Mg n'est pas capable de copolymériser le réseau de silice, en raison de son faible potentiel ionique, et par conséquent n'agit pas comme formateur de réseau. À partir de ces considérations, les cations Ca²⁺ et Mg²⁺ devraient se comporter de manière similaire dans la silice. Par conséquent, la comparaison de nos structures modélisées incluant l'un ou l'autre de ces deux cations peut éclairer cette hypothèse.

Nous proposons dans un premier temps de comparer la taille des NPs formées *in situ* dans la matrice de silice, expérimentalement comme par simulations de DM. Le tableau 5.10 donne le volume calculé des NPs en fonction de leur taille dans les structures modélisées 0.10MO-0.90SiO₂ (M = Ca ou Mg). Ces volumes sont déterminés à l'aide de l'algorithme « Alpha-shape method »¹³⁹ inclus dans le logiciel OVITO³⁹. Expérimentalement, deux fibres de même concentration en oxyde sont élaborées à partir des mêmes conditions initiales³⁰. Pour information, le cœur de la fibre contient aussi du phosphore et du germanium en plus de Mg ou Ca. La technique de microscopie électronique à balayage (MEB) est utilisée pour produire des images des NPs intégrées dans le cœur de chacune des fibres de verre. Une vue de chaque composition est donnée sur la figure 5.12. Il est important de noter que les vues en coupe transversale ne permettent pas de discuter sur l'allongement potentiel des NPs le long de la direction d'étirage comme indiqué pour les particules à base de Mg³¹. Cependant, une section de plus grand diamètre est nécessairement liée à une plus grosse NP. À partir des données de structures modélisées du tableau 5.11, on peut observer que le volume moyen des NPs contenant du Ca varie de 3.1 nm³ à 19.9 nm³, tandis que pour les NPs contenant du Mg, le volume moyen est plus faible, allant de 2.5 nm³ à 14.0 nm³. À partir des images MEB, on peut observer que les NPs contenant du Mg sont plus nombreuses mais plus petites que les NPs contenant du Ca. Ainsi, à partir de simulations et d'expériences, la même tendance est observée : les NPs riches en Ca semblent être plus grandes que les NPs riches en Mg lorsqu'elles sont formées *in situ* par séparation de phase dans la silice. Une explication possible de cette différence peut être attribuée à la taille du cation et à la distance interatomique MO : le rayon ionique Ca²⁺ de 1.06 (en coordination 7)⁹² et la distance moyenne Ca-O de 2.34 Å, sont plus grands que ceux du cation Mg²⁺ (r_{Mg²⁺} = 0,72 (en coordination 6)⁹² et r_{Mg-O} = 2,04 Å).

Taille de la NP (nombre d'atomes de Ca/Mg)	Volume (nm ³)	
	0.10CaO-0.90SiO ₂	0.10MgO-0.90SiO ₂
28-65	2.1 – 4.2 (3.1)	1.8 – 3.2 (2.5)
66-125	4.3 – 8.2 (6.9)	4.3 – 7.2 (5.3)
126+	10.6 - 41.0 (19.9)	7.5 – 19.8 (14.0)

Tableau 5.11 – Intervalle de volume des NPs en fonction de leur taille dans les verres modélisés 0.10MO-0.90SiO₂. Le volume moyen des NPs pour chaque classe de taille est indiqué entre parenthèses et en *italique*.

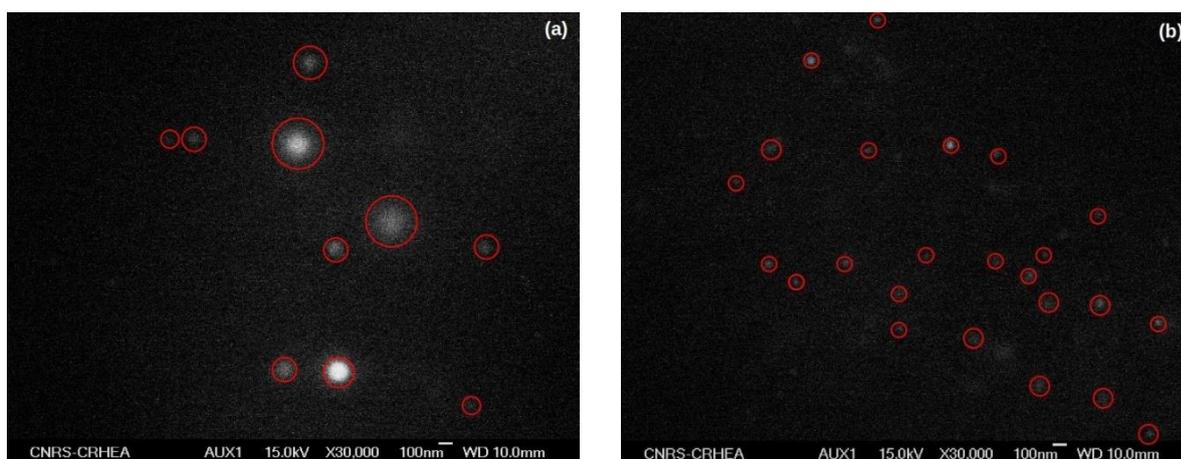


Figure 5.13 – Coupe transversale des NPs comprises dans le cœur d'une fibre (a) codopé avec du calcium, (b) codopé avec du magnésium, obtenue par microscopie à balayage électronique³⁰ (MEB). Les cercles rouges indiquent la localisation des nanoparticules.

Pour explorer la structure à moyenne distance des verres modélisés 0.10MO-0.90SiO₂, les distributions de taille d'anneau sont calculées et comparées à un verre de silice sur la figure 5.14. Dans le verre contenant du Ca, nous pouvons observer de légères différences avec le verre SiO₂ : le nombre d'anneaux à 3 et 4 tétraèdres diminue et le nombre d'anneaux à 11 tétraèdres et plus augmente. Cependant, l'incorporation d'oxyde de CaO n'affecte pas significativement la proportion des anneaux prédominants dans le verre de silice. À l'inverse, l'ajout d'oxyde de MgO dans la silice semble avoir un impact clair sur la distribution de la taille des anneaux par rapport à un verre de silice pure. La même légère différence est observée pour les statistiques des anneaux à 3 et 4 tétraèdres. Néanmoins, une nette réduction de la quantité de 6MR est observée, ainsi qu'une augmentation des quantités d'anneaux de taille supérieure à 9 tétraèdres. La rupture du réseau de silice due à l'incorporation d'un cation modificateur apparaît donc plus effective pour le cation Mg²⁺ que pour le cation Ca²⁺. Cependant, pour une même concentration en oxyde, la distribution des Qⁿ pour les atomes de Si au sein des NPs semble être similaire dans les deux verres, ce qui contredit un rôle de meilleur modificateur de réseau pour Mg²⁺. Par conséquent, cette différence sur les statistiques de taille d'anneau peut s'expliquer par la plus forte concentration de MgO trouvée

à l'intérieur des plus grandes NPs, 31.0 % pour MgO contre 24.2 % pour CaO, conduisant à une structure plus dépolymérisée du verre contenant du magnésium.

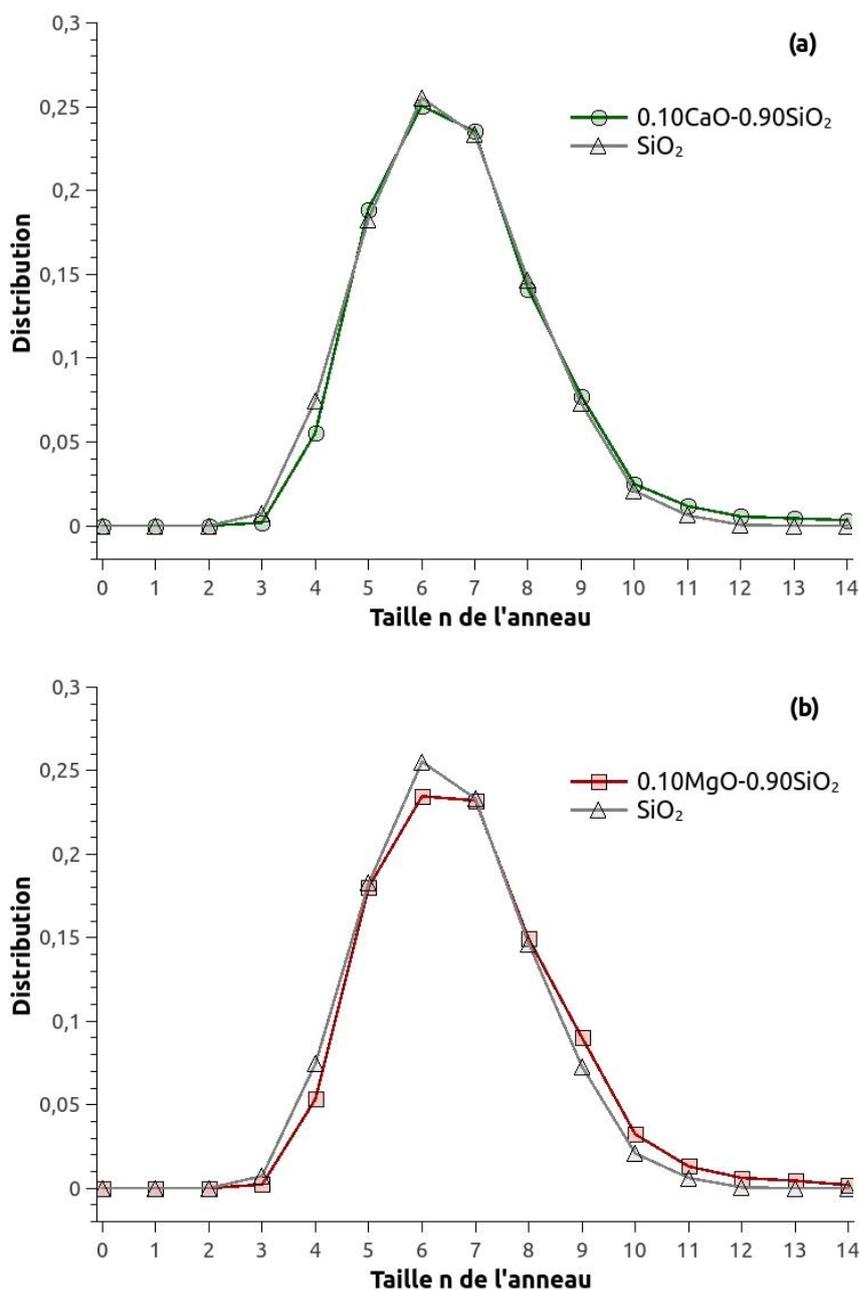


Figure 5.14 – Distribution de la taille des anneaux dans (a) le verre 0.10CaO-0.90SiO₂ (b) le verre 0.10MgO-0.90SiO₂ comparée à un verre de silice SiO₂. Les symboles sont connectés par une courbe arbitraire.

Pour avoir une idée du lien entre la taille des NPs et leur composition, la figure 5.15 représente l'évolution de la concentration en oxyde des NPs en fonction de leur taille pour les deux verres modélisés. Une nette différence est observée : pour les NPs contenant du Ca, un plateau en

concentration est rapidement atteint, et aucune variation significative n'est observée pour les NPs contenant plus de 1000 atomes ; pour les NPs contenant du Mg, la concentration en MgO ne cesse de croître avec l'augmentation de la taille des NPs, et aucun plateau de concentration n'est observé.

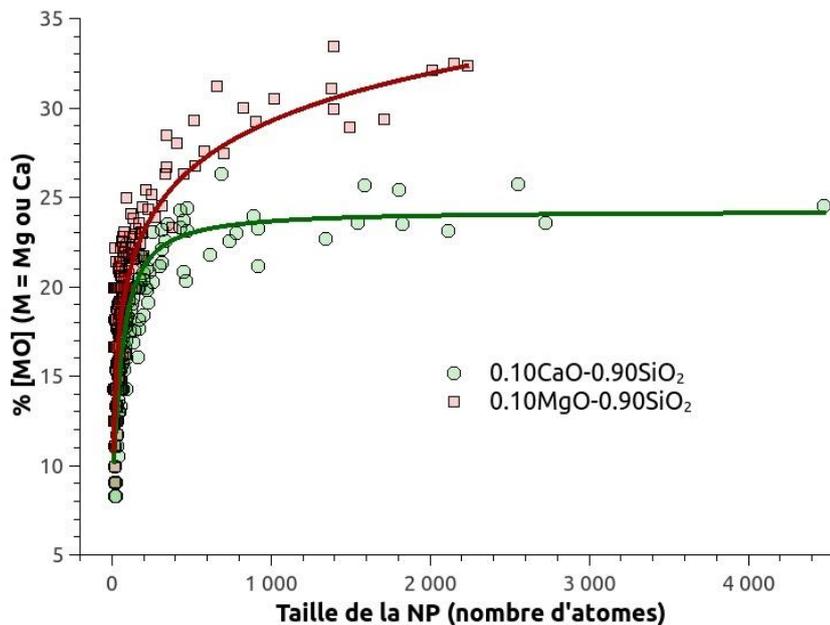


Figure 5.15 – Évolution de la concentration en oxyde des NPs en fonction de la taille de la NP dans les verres 0.10MO-0.90SiO₂ (M = Ca ou Mg).

Pour comprendre cette différence de comportement, l'approche généralisée de Gibbs (« Generalized Gibbs' Approach » ou GGA) de Schmelzer *et al.*¹⁴⁰⁻¹⁴² est considérée. Elle décrit les processus de formation de nouvelles phases comme par exemple le mécanisme de nucléation-croissance dans les systèmes multiples. La GGA indique que, à une température donnée, la variation de concentration dépend de la diffusion relative des éléments. Cependant, cette théorie ne permet pas de connaître la composition finale de la nanoparticule, ni de dire qu'un élément plus diffusif conduira à une particule plus concentrée. La GGA parle seulement de la vitesse avec laquelle l'état « macroscopique » est atteint au cours du processus de transition de phase. Ainsi, plus le coefficient de diffusion est faible, plus le changement de composition sera rapide. Pour vérifier la cohérence de cette approche dans notre contexte, nous avons calculé et tracé sur la figure 5.16 les coefficients de diffusion des éléments Ca et Mg en fonction de la température, dans l'intervalle où se produit la séparation de phases. Ici, le verre subit une trempe donc la diffusion se mesure dans une gamme de températures appropriée. On observe que les cations Mg sont plus diffusifs que les cations Ca dans le réseau de silice, quelle que soit la température, cette différence devenant plus importante à basse température.

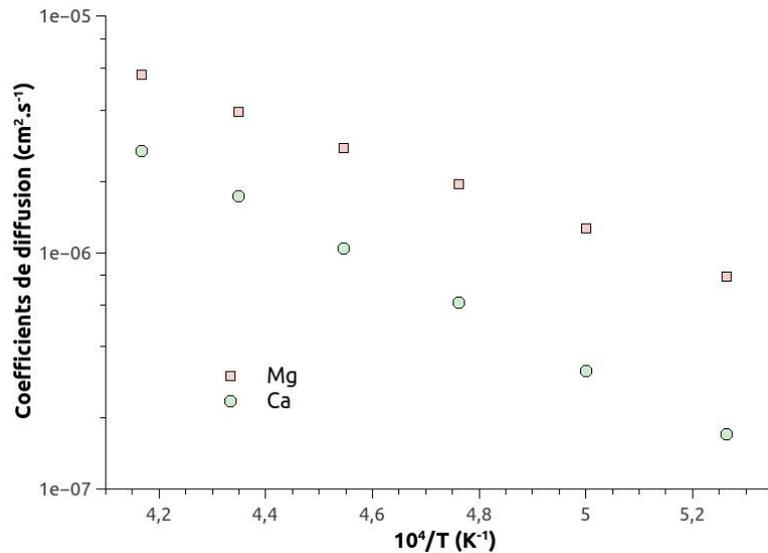


Figure 5.16 – Coefficients de diffusion de Ca et Mg en fonction de la température, pendant la séparation de phase (entre 1900 K et 2400 K) dans les verres 0.10MO-0.90SiO₂ (M = Ca ou Mg).

Pour mieux comprendre, le rapport des coefficients de diffusion D_M/D_{Si} (avec M = Ca ou Mg) en fonction de la température est représenté sur la figure 5.17. Considérant la théorie GGA, et en particulier dans le cas où $D_M \gg D_{Si}$, plus ce ratio est grand et plus le changement de composition sera lent. Même si nous ne sommes pas dans le cadre d'un traitement isotherme, le ratio D_M/D_{Si} est toujours supérieur pour Mg comparé à Ca. D'autre part, il n'y pas une température où les données se croisent, ou s'inversent. Ce résultat implique une variation plus lente de la composition pour les NPs riches en Mg par rapport aux NPs riches en Ca. Pour conclure, ces résultats sont en accord avec la théorie GGA développée par Schmelzer *et al.* ¹⁴⁰⁻¹⁴², permettant de proposer une explication quant aux différences de variation de composition observées pour ces deux cations.

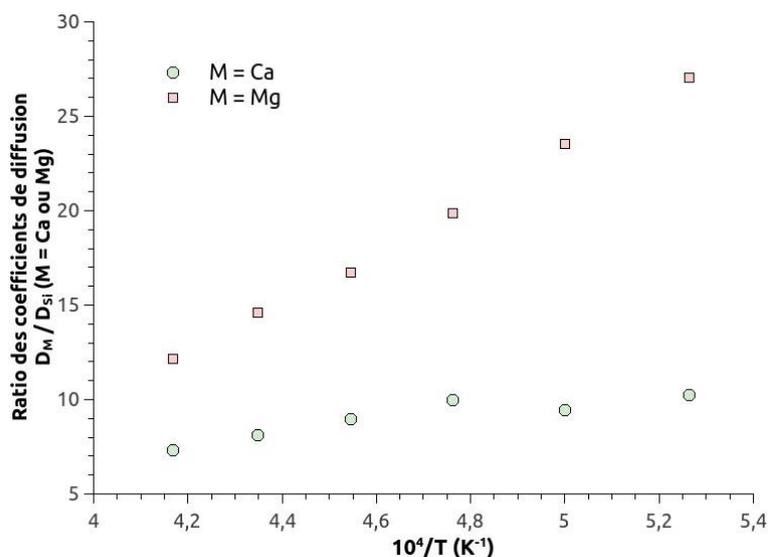


Figure 5.17 – Ratio des coefficients de diffusion dans les verres 0.10MO-0.90SiO₂ (M = Ca ou Mg).

5. Dopage avec des ions de terre rare : 0.01TR₂O₃-0.10CaO-0.89SiO₂

Afin de le comparé avec les structures de composition 0.01TR₂O₃-0.10MgO-0.89SiO₂, le verre 0.10CaO-0.90SiO₂ a également été dopé avec des ions de terre rare, l'erbium et l'euporium. Les concentrations de dopage sont identiques, 1 %, afin de pouvoir comprendre et analyser l'effet du calcium sur l'environnement local des TR ainsi que sur leur agrégation.

5.1. Environnement local des ions TR³⁺

À l'aide des deux modèles de verre de compositions 0.01Er₂O₃-0.10CaO-0.89SiO₂ et 0.01Eu₂O₃-0.10CaO-0.89SiO₂, la structure de l'environnement locale de la terre rare est analysée. La composition des nanoparticules dopées TR en fonction de la taille de la NP est reportée dans le tableau 5.12. Quelle que soit la taille des nanoparticules, les ions de terre rare sont en surconcentration au regard de la concentration nominale de 1 %. Seulement 6.4 % des ions Eu³⁺ (2.8 % des ions Er³⁺) sont isolés dans la matrice de silice, ce qui signifie que les ions de terre rare trouvent un environnement beaucoup plus « favorable » en oxygène dans les phases riches en calcium que dans celles riches en magnésium (*i.e.* 12.5% des ions Eu³⁺ isolés et 7.5 % des ions Er³⁺ isolés dans le cas du codopage magnésium, voir chapitre 3). D'autre part, la concentration en terre rare (Eu³⁺ ou Er³⁺) varie très peu quelle que soit la taille de la nanoparticule, notamment pour les plus grosses NPs.

Taille de la NP (nombre d'atomes de Ca)	0.01TR ₂ O ₃ -0.10CaO-0.89SiO ₂		
	TR = Eu ³⁺ / Er ³⁺		
	% [SiO ₂]	% [CaO]	% [TR ₂ O ₃]
2-27	83.2 / 83.5	14.8 / 14.4	2.0 / 2.1
28-65	76.9 / 76.6	21.0 / 20.8	2.1 / 2.6
66-125	75.8 / 75.3	21.6 / 22.4	2.6 / 2.3
126+	74.6 / 74.4	23.0 / 23.0	2.4 / 2.6

Tableau 5.12 – Composition des nanoparticules en fonction de leur taille dans le modèle de verre 0.01TR₂O₃-0.10CaO-0.89SiO₂.

La figure 5.18 représente la RDF et CDF pour la paire TR-Ca et la paire TR-Si. Les RDF TR-Ca présentent un premier pic intense mais aussi un second pic bien défini indiquant que les atomes de calcium sont aussi présents dans la seconde sphère de coordination cationique des ions de terre rare. En regardant les différentes CDF des ions de terre rare, pour un cutoff correspondant au 1^{er} minimum des RDF (4.9 Å pour Eu-Ca, 4.8 Å pour Er-Ca, 4.2 Å pour Eu-Si

et 4.1 Å pour Er-Si), on peut en déduire que la 1^{ère} sphère cationique de l'euporium est constituée en moyenne de 3.0 Ca et 6.8 Si, tandis que celle de l'erbium est constituée en moyenne de 3.3 Ca et 6.4 Si. Les nanoparticules étant définies comme les phases riches en calcium, on peut en conclure que les terres rares sont principalement localisées dans les nanoparticules. L'environnement de l'erbium est légèrement plus riche en calcium. Mais cette différence est moins marquée que celle qui a été observée pour des nanoparticules de magnésium où une meilleure insertion des ions Er³⁺ a été mise en évidence. Cette insertion des ions de terre rare plus faible que dans des nanoparticules riches en Mg peut notamment s'expliquer par la présence plus importante d'oxygènes de type BO* (~ 37 % pour Ca contre 27 % pour Mg). On notera que la plus grande proportion de terre rare est trouvée dans les plus grosses NPs (comme attendue au regard des compositions) avec 50.9 % des ions Er³⁺ et 45.6 % des ions Eu³⁺ impliqués.

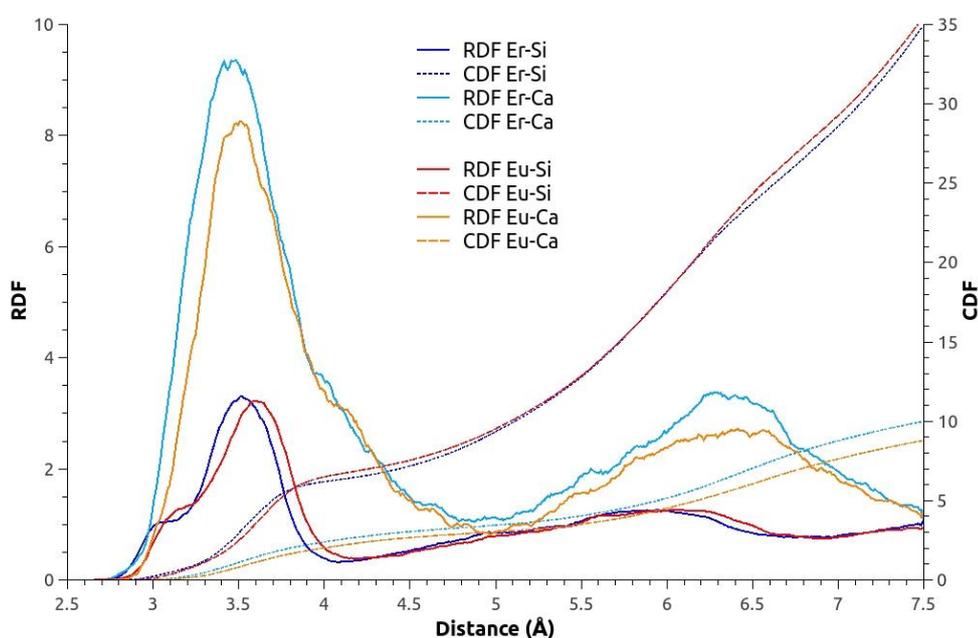


Figure 5.18 – RDF et CDF TR-Si et TR-Ca des modèles de verre de composition 0.01TR₂O₃-0.10CaO-0.89SiO₂ (TR = Eu ou Er).

Dans le but de comprendre l'effet du codopage au calcium, la figure 5.19 présente les RDF et CDF pour les paires TR-O dans les verres codopés avec du calcium (0.01TR₂O₃-0.10CaO-0.89SiO₂) et dans des verres uniquement dopés terre rare (0.01TR₂O₃-0.99SiO₂). Les distances interatomiques Er-O et Eu-O sont décalées vers des distances plus grandes avec l'ajout de calcium, ce qui est la conséquence du changement de la nature de l'environnement local de la terre rare. En utilisant les distances de cutoff associées aux premiers minima des RDF (3.0 Å pour Eu-O et 2.9 Å pour Er-O), les CDF indiquent une augmentation de la coordinence en oxygène de 6.07 à 6.47 pour l'euporium (6.07 à 6.63 pour un codopage au magnésium) et de 5.93 à 6.23 pour l'erbium (5.93 à 6.49 pour un codopage au magnésium). Pour chacune des

deux terres rares étudiées, un codopage avec du calcium augmente leur coordination en oxygène, mais de manière moins significative que dans le cas d'un codopage avec du magnésium.

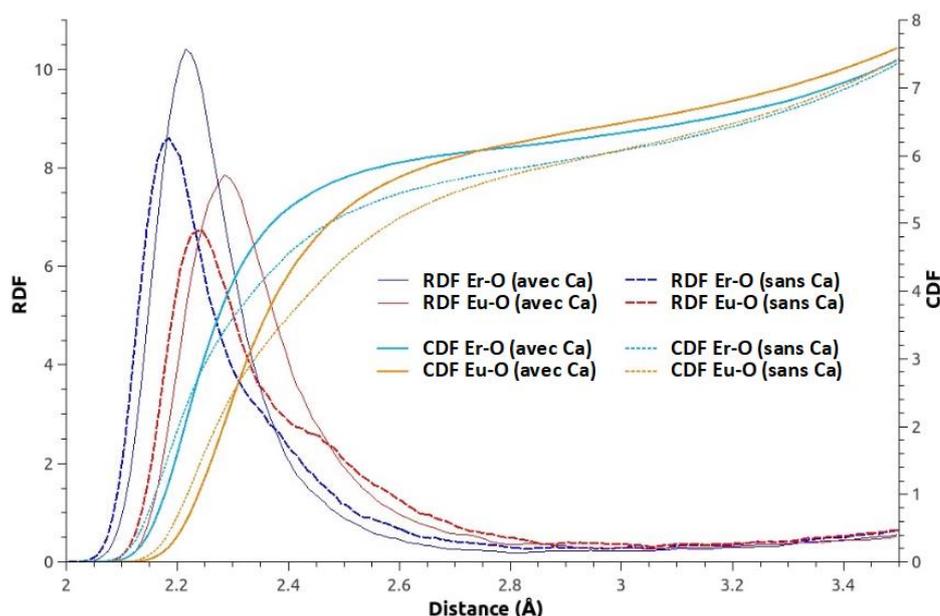


Figure 5.19 – RDF et CDF TR-O avec et sans codopage en calcium (TR = Eu ou Er).

Afin de comprendre et de comparer la structure de la 1^{ère} sphère de coordination des terres rares, les coordinences en oxygène de l'euprimum et de l'erbium en fonction de la taille de la NP, et les différents sites de coordination sont reportées dans les tableaux 5.13 pour l'euprimum et 5.14 pour l'erbium. Comme observé avec le magnésium, la coordinence en oxygène des terres rares augmente avec la taille de la NP, tout comme la coordinence en oxygène du calcium. Par ailleurs, les nombres de coordination obtenus restent cohérent avec le modèle « crystal-chemistry » de Wang *et al.*⁹⁴. À l'intérieur des nanoparticules, les ions de terre rare rencontrent un environnement riche en oxygène non-pontant induit par la dépolymérisation du réseau de silice, et sont essentiellement entourés par des NBO**. On observe toujours une coordination en oxygène pour l'euprimum supérieure à celle de l'erbium. En ce qui concerne les sites de coordination, on note quelques changements par rapport à ce qui avait été observé pour un codopage au magnésium. On s'aperçoit cette fois-ci que l'euprimum présente une diversité des sites de coordination plus importante en s'entourant principalement de 6 à 7 oxygènes. L'erbium s'entoure lui principalement de site à 6 oxygènes. Comparé à un codopage en Mg, l'euprimum s'entoure majoritairement de 7 oxygènes tandis que la diversité des sites de coordination est plus importante pour l'erbium (6 à 7 oxygènes).

Taille de la NP (nombre d'atomes de Ca)	N _{Eu-}					Sites de coordination (%)			
	O	NNO	NBO*	NBO**	BO*	5	6	7	8
1	6.38	0.10	1.22	3.71	1.35	12.24	44.90	34.69	8.16
2-27	6.49	0.05	1.23	3.85	1.36	5.45	48.18	38.18	8.18
28-65	6.28	0.11	0.86	4.36	0.95	9.09	54.55	34.09	2.27
66-125	6.65	0.16	0.91	4.47	1.11	0.00	46.25	41.25	12.50
126+	6.59	0.08	0.73	4.70	1.08	4.46	41.52	44.64	8.93

Tableau 5.13 - Détails de la coordinence Eu-O en fonction de la taille de la NP dans le verre 0.01Eu₂O₃-0.10CaO-0.89SiO₂ : distribution en fonction des différentes espèces d'oxygène et des sites de coordination.

Taille de la NP (nombre d'atomes de Ca)	N _{Er-}					Sites de coordination (%)			
	O	NNO	NBO*	NBO**	BO*	5	6	7	8
1	5.99	0.09	1.09	4.07	0.74	10.87	80.43	8.70	0.00
2-27	6.17	0.14	1.05	3.91	1.07	11.71	61.26	24.32	2.70
28-65	6.32	0.12	0.76	4.49	0.95	7.32	58.24	29.27	4.88
66-125	6.19	0.19	0.74	4.69	0.57	8.57	64.29	27.14	0.00
126+	6.26	0.16	0.72	4.70	0.68	6.51	65.52	23.37	4.60

Tableau 5.14 - Détails de la coordinence Er-O en fonction de la taille de la NP dans le verre 0.01Er₂O₃-0.10CaO-0.89SiO₂ : distribution en fonction des différentes espèces d'oxygènes et des sites de coordination.

5.2. Agrégation des ions TR³⁺

Comme les terres rares sont en surconcentration dans les NPs, la même discrimination que celle développée pour les nanoparticules à base de magnésium (1 TR, 2 TR, 3+ TR, cutoff TR-TR = 5 Å) est appliquée pour étudier l'agrégation des ions de terre rare. Le tableau 5.15 reporte la statistique globale sur l'agrégation des terres rares pour les verres codopés en calcium et des verres dopés terres rares (de même concentration en TR). On s'aperçoit que l'agrégation globale des terres rares est plus faible dans le cas d'un verre codopé en calcium par rapport à un verre codopé en magnésium (voir valeurs en *italique* dans le tableau 5.15). Cependant, cette tendance reste difficile à valider compte tenu du faible nombre d'ion terre rare présents dans nos modèles. D'autre part, ce codopage en calcium semble induire une augmentation de l'agrégation globale des ions de terre rare par rapport à des verres non codopés de même concentration nominale en terre rare, comme cela a été observé pour le codopage en Mg. Il est donc intéressant de comparer l'agrégation dans les plus grosses nanoparticules avec celui

d'un verre dopé TR sans codopage, et dont la concentration en TR est équivalente à celle observée dans les plus grosses NPs.

Composition du verre	1 TR (%)	2 TR (%)	3+ TR (%)
0.01Eu ₂ O ₃ -0.10CaO-0.89SiO ₂	68.9 (<i>65.3</i>)	24.3 (<i>23.2</i>)	6.8 (<i>11.5</i>)
0.01Eu ₂ O ₃ -0.99SiO ₂	72.1	20.4	7.5
0.01Er ₂ O ₃ -0.10CaO-0.89SiO ₂	67.3 (<i>64.0</i>)	22.4 (<i>21.7</i>)	10.3 (<i>14.3</i>)
0.01Er ₂ O ₃ -0.99SiO ₂	75.8	14.2	10.0

Tableau 5.15 - Statistique globale sur le clustering des terres rares pour les verres codopés en calcium et les verres dopés (sans calcium). Les valeurs en (*italique*) correspondent au clustering des terres rares des verres codopés en magnésium.

Les statistiques d'agrégation des ions de terre rare en fonction de la taille de la NP sont reportées dans le tableau 5.16 pour l'euporium et l'erbium. Tout d'abord, nous observons que la fraction d'ions TR³⁺ isolés diminue lorsque les terres rares sont localisées dans les NPs, ce qui est directement lié à leur surconcentration dans les NPs. En revanche, il est plus difficile de définir une tendance claire sur l'évolution de l'agrégation des TR lorsque la taille de la NP augmente. L'information qui reste essentielle est de vérifier si l'ajout de calcium, comme pour un codopage en Mg, permet de réduire l'agrégation des terres rares, à concentration égale.

Taille de la NP (nombre d'atomes de Ca)	0.01TR ₂ O ₃ -0.10CaO-0.89SiO ₂		
	TR = Eu ³⁺ / Er ³⁺		
	1 TR (%)	2 TR (%)	3+ TR (%)
0	91.2 / 100	2.8 / 0	0 / 0
1	69.6 / 80.6	26.4 / 15.3	4.0 / 4.1
2-27	76.7 / 72.7	19.5 / 20.6	3.8 / 6.7
28-65	74.6 / 63.8	18.6 / 29.5	6.8 / 6.7
66-125	57.6 / 69.1	38.2 / 19.1	4.2 / 11.8
126+	73.0 / 69.0	21.1 / 20.4	5.9 / 10.6

Tableau 5.16 – Agrégation des ions TR³⁺ en fonction de la taille des NPs dans le modèle de verre 0.01TR₂O₃-0.10MgO-0.89SiO₂.

Pour comparaison, des verres dopés TR sans calcium ont été simulés avec une concentration en TR équivalente à celle trouvée dans les plus grosses NPs. Ces données sont donc comparées avec celles obtenues à partir de modèles de verre de composition $0.024\text{Eu}_2\text{O}_3-0.976\text{SiO}_2$ et $0.026\text{Er}_2\text{O}_3-0.974\text{SiO}_2$ dans le tableau 5.17. De nouveau, on peut observer que la tendance à l'agrégation est considérablement limitée. Cette limitation est observée aussi bien pour l'euporium que pour l'erbium. Ces résultats ne permettent néanmoins pas d'affirmer qu'un codopage en calcium soit plus efficace qu'un codopage en Mg pour réduire l'agrégation des ions de terre rare.

Composition du verre	1 TR (%)	2 TR (%)	3+ TR (%)
$0.01\text{Eu}_2\text{O}_3-0.10\text{CaO}-0.89\text{SiO}_2$	73.0	21.1	5.9
$0.024\text{Eu}_2\text{O}_3-0.976\text{SiO}_2$	53.3	27.8	18.9
$0.01\text{Er}_2\text{O}_3-0.10\text{CaO}-0.89\text{SiO}_2$	69.0	20.4	10.6
$0.026\text{Er}_2\text{O}_3-0.974\text{SiO}_2$	54.5	24.7	20.8

Tableau 5.17 - Comparaison entre l'agrégation évaluée dans les plus grosses NPs (126 Ca et plus) et celle évaluée dans un verre dopé terre rare (sans calcium), avec une concentration en TR équivalente à celle trouvée dans les plus grosses NPs.

6. Conclusion

La détermination d'un nouvel ensemble de paramètres Morse pour l'interaction Ca-O a permis en premier lieu de vérifier la transférabilité du potentiel adaptatif, qui de fait confirme son efficacité à reproduire le mécanisme de séparation de phase. Il a été ainsi possible de former des nanoparticules par séparation de phase dans le système $0.10\text{CaO}-0.90\text{SiO}_2$ et de les caractériser, ce qu'un potentiel à charge fixe n'aurait pas permis. Comparé à un codopage avec du magnésium, les nanoparticules de calcium s'avèrent être plus grosses et moins concentrées en oxyde de calcium. Par ailleurs, une dépendance de la composition des NPs en fonction de leur taille est observée. Cependant, cette variation de composition en fonction de la taille des NPs est plus rapide, atteignant un plateau en concentration, ce qui n'est pas observé avec des nanoparticules de magnésium. D'autre part, le dopage de ce verre par des ions de terre rare a montré une insertion privilégiée dans les nanoparticules, et comparable pour l'euporium et l'erbium. Comme dans le cas d'un codopage au magnésium, le codopage en calcium concentre les terres rares dans les nanoparticules tout en limitant l'effet d'agrégation. Enfin, nous avons pu noter que le codopage en calcium conduisait à des nanoparticules moins concentrées en Er^{3+} que celles obtenues avec un codopage en magnésium. Selon le type d'application recherchée (laser à fibre, amplificateurs optiques, capteurs...), la maîtrise de la composition et de la taille des NPs est primordiale pour pouvoir contrôler les propriétés spectroscopiques des terres rares. C'est pourquoi ces résultats, qui

confirment et expliquent des tendances, peuvent s'avérer très utiles dans une démarche d'ingénierie. Très récemment, la fabrication de fibres optiques dopées à base de nanoparticules de Ca, avec une diffusion Rayleigh accordable pour des capteurs de détection distribuée à longue portée a été reportée et rendue possible en adaptant des caractéristiques telles que la taille, la morphologie et la densité des nanoparticules dans le cœur des fibres optiques¹⁴³. Blanc *et al.* ont également démontré que la diffusion Rayleigh de la lumière pouvait aussi être exploitée pour le développement d'une nouvelle génération de capteurs à fibre multiplexée¹⁴⁴⁻¹⁴⁶, ce qui conforte l'intérêt de pouvoir comprendre maîtriser la formation de ces nanoparticules

Chapitre 6

Formation de nanoparticules à base de lanthane dans un verre de silice

Récemment, l'analyse de nanoparticules à base de lanthane dans le cœur d'une fibre optique de silice a permis de nouvelles observations concernant l'évolution de telles NPs au cours du processus d'étirage³¹. Le choix des différents paramètres d'étirage permet de contrôler la taille et la forme des NPs dans la fibre, avec comme perspectives de pouvoir façonner ou augmenter les propriétés optiques. Dans ce contexte, et au sein d'un projet commun, notre tâche a été de simuler la formation de nanoparticules à base de lanthane dans la silice et de les caractériser. De plus, une dépendance possible de la composition par rapport à la taille des NPs est vérifiée et la variation de la composition des NPs est comparée aux modificateurs de réseau précédemment étudiés (Mg, Ca).

1. Évaluation des paramètres du potentiel adaptatif pour le lanthane

Les verres binaires $TR_2O_3-SiO_2$ sont facilement sujets à la séparation de phase³⁵. Par exemple, le diagramme de phase du système binaire $La_2O_3-SiO_2$ présente un domaine de non-miscibilité s'étendant jusqu'à 23 % mol de La_2O_3 (voir figure 6.1, issue de l'étude expérimentale de Toropov *et al.*¹⁴⁷). Il est donc nécessaire de prendre en compte la ionicité de la liaison La-O dans l'élaboration du potentiel d'interaction pour pouvoir reproduire le phénomène de séparation de phase.

1.1. Détermination de la charge partielle de l'ion La^{3+}

Comme dans le paragraphe 1.2 du chapitre 5, on établit d'abord la charge portée par l'ion La^{3+} , qu'on supposera fixe. La contrainte pour l'ion Si^{4+} d'avoir une charge partielle égale +2.4e est conservée. La méthode d'égalisation de l'électronégativité de Rappe & Goddard⁴⁹, implémentée dans le logiciel GULP⁵⁰ est utilisée pour estimer la nouvelle charge partielle du lanthane. À partir de la structure cristalline d'un silicate de lanthane de formule $La_2Si_2O_7$ (structure de type A¹⁴⁸, stable à basse température selon Felsche¹⁴⁹), on obtient une charge égale

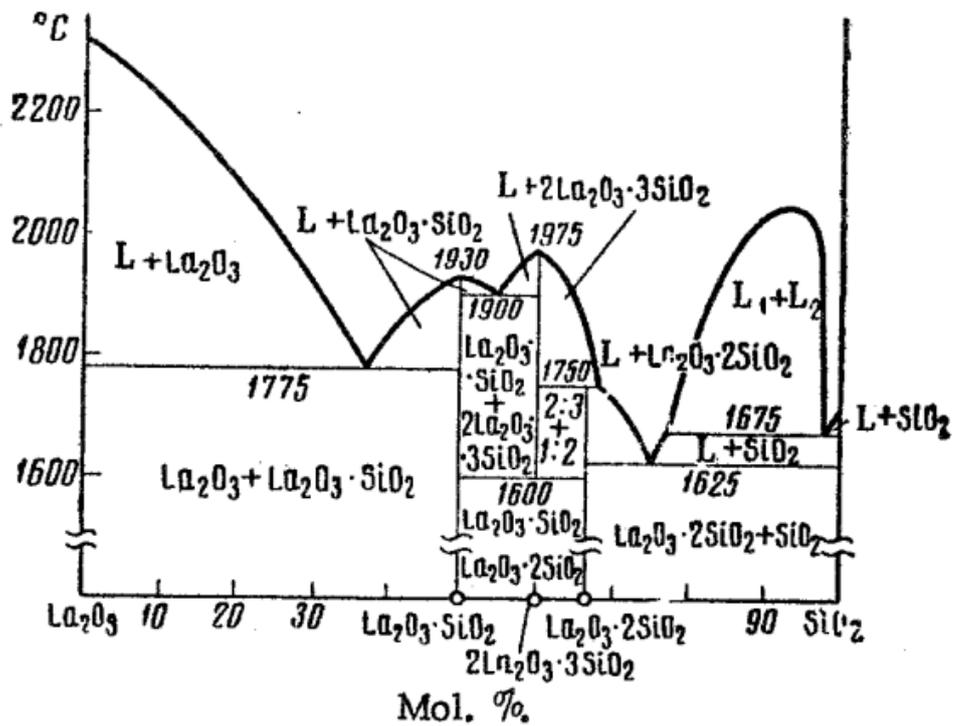


Figure 6.1 – Diagramme de phase du système binaire $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, issue de l'étude expérimentale de Toropov et al.¹⁴⁷.

+2.64e. Les charges partielles individuelles sont reportées dans le tableau 6.1. Les quatre sites occupés par La et Si montrent une très faible déviation de leurs charges par rapport à leurs moyennes respectives, tandis que la distribution des charges des quatorze sites de l'oxygène est plus large. Par ailleurs, cette différence de déviation de charges entre cation et oxygène est encore plus marquée pour le lanthane (par rapport au calcium), justifiant d'autant plus l'hypothèse qui consiste à considérer la charge des cations comme étant fixe et la charge des oxygènes adaptative. Il reste à vérifier si cette nouvelle charge, qui semble par ailleurs bien supérieure à celle des ions Er^{3+} et Eu^{3+} (+2.0e, cf. Chapitre 3), après paramétrage de l'interaction La-O, permet de reproduire avec une bonne précision certaines propriétés connues de silicates de lanthane cristallins ($\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et La_2SiO_5) et de l'oxyde de lanthane (La_2O_3).

	La	Si	O
	2.6581	2.3978	-1.4056
	2.6455	2.3946	-1.4873
	2.6484	2.3959	-1.3624
	2.6173	2.4117	-1.3932
Charge partielle			-1.4041
			-1.5123
			-1.3342
			-1.4485
			-1.4696
			-1.4058
			-1.3893
			-1.5655
			-1.4760
			-1.5157
Charge moyenne	2.6423	2.3999	-1.4405
Ecart max. des charges par rapport à leur valeur moyenne	-0.95 %	-0.23 %	8.66 %

Tableau 6.1 - Charge partielle de chaque ion contenu dans une maille élémentaire d'un cristal de A-La₂Si₂O₇.

1.2. Paramétrage de l'interaction La-O

La charge de La étant fixée, on effectue un paramétrage de l'interaction La-O à partir d'un cristal cubique de La₂O₃ (structure de type C, de groupe d'espace Ia₃, un des polymorphes stables de l'oxyde de lanthane¹⁵⁰) et de son module de rigidité B. Les propriétés structurales et élastiques sont disponibles dans la référence¹⁵¹. Contrairement au calcium, les paramètres de l'interaction La-O ne sont ajustés qu'à partir de ces seules données, les propriétés élastiques des cristaux TR₂O₃ étant incomplètes ou inexistantes dans la littérature. Par la suite, les structures cristallines de l'oxyde de lanthane (structure de type A¹⁵² et C¹⁵⁰), et de deux silicates de lanthane La₂SiO₅¹⁵³ et La₂Si₂O₇ (structure de type A¹⁴⁸ et G¹⁵⁴) sont modélisées et comparées aux données expérimentales.

2. Modélisation des structures cristallines et vitreuses

2.1. Comparaison des structures cristallines

Afin de valider les paramètres d'interaction du potentiel adaptatif pour le lanthane, on modélise les structures cristallines de composition $x\text{La}_2\text{O}_3-(1-x)\text{SiO}_2$ suivantes :

- $x = 0.50$:
 - tétragonal, de structure de type A¹⁴⁸,
 - monoclinique, de structure de type G¹⁵⁴.
- $x = 0.67$:
 - monoclinique, de structure de type A¹⁵³.
- $x = 1.00$:
 - cubique, de structure de type C¹⁵⁰,
 - trigonal, de structure de type A¹⁵².

On effectue une simulation (*NPT*) de 100 ps à la température de 300 K et à la pression de 1 bar pour chaque modélisation. Les paramètres de maille et les densités obtenues sont ensuite comparés aux valeurs expérimentales. Ce paramétrage n'est pas reporté car il s'avère que la charge +2.64e est trop élevée : les paramètres de maille et la densité des cristaux de La_2O_3 , $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et La_2SiO_5 sont très éloignés des valeurs expérimentales. La charge du lanthane est alors abaissée progressivement de +2.64e à +2.0e, et les structures cristallines de l'oxyde de lanthane (structure de type A¹⁵² et C¹⁵⁰), et de deux silicates de lanthane La_2SiO_5 ¹⁵³ et $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (structure de type A¹⁴⁸ et G¹⁵⁴) sont modélisées. Il s'avère qu'une charge de 2.1e permet de reproduire avec une précision acceptable (< 3.22 %) les cinq cristaux précédents. Les fonctions de corrélation de paires reproduisent fidèlement les données cristallographiques. Le tableau 6.2 rassemble l'ensemble des résultats obtenus par simulation avec le nouvel ensemble de paramètres Morse pour l'interaction La-O, lequel est reporté dans le tableau 6.3.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	ρ (g/cm ³)	Écart ρ (%)
A-La ₂ O ₃	3.985	3.985	6.253	6.31	-3.22
	3.938	3.938	6.180	6.52	
C-La ₂ O ₃	11.424	11.424	11.424	5.81	-0.51
	11.402	11.402	11.402	5.84	
A-La ₂ SiO ₅	6.981	7.669	9.312	5.42	1.31
	7.015	7.726	9.356	5.35	
A-La ₂ Si ₂ O ₇	6.931	6.931	25.247	4.88	-0.61
	6.918	6.918	25.199	4.91	
G-La ₂ Si ₂ O ₇	5.530	8.856	13.260	4.56	-0.22
	5.527	8.851	13.253	4.57	

Tableau 6.2 - Propriétés structurales expérimentales (en **gras**) servant à l'ajustement des paramètres de la liaison La-O, et comparaison avec les propriétés modélisées (en *italique*) avec les paramètres Morse du tableau 6.3 (charge de l'ion La³⁺ fixée à +2.1e).

	D _{ij} (eV)	a _{ij} (Å)	r ₀ (Å)	C _{ij} (eV.Å ¹²)
Si ^{2.4} -Si ^{2.4}	-	-	-	-
Si ^{2.4} -O ^{-1.2}	<i>0.340554</i>	<i>2.006700</i>	<i>2.100000</i>	<i>1.0</i>
La ^{2.1} -La ^{2.1}	-	-	-	-
La ^{2.1} -Si ^{2.4}	-	-	-	-
La ^{2.1} -O ^{-1.5}	0.000292	2.324440	4.060245	1.0
O ^q -O ^{q'}	<i>0.042395</i>	<i>1.79316</i>	<i>3.618701</i>	<i>22.0</i>

Tableau 6.3 – Paramètres du potentiel adaptatif pour la modélisation des verres xLa₂O₃-(1-x)SiO₂ (en *italique* : paramètres de Pedone *et al.*³³; en **gras** : nouveaux paramètres pour l'interaction La-O). Les valeurs données en exposant du type d'ion sont les charges partielles. Les charges partielles q et q' de chaque oxygène s'adaptent en fonction de leur propre environnement cationique.

2.2. Densité des verres xLa₂O₃-(1-x)SiO₂

Des simulations de fusion/trempe sont réalisées sur des distributions atomiques initialement aléatoires pour modéliser des verres de compositions diverses en La₂O₃ et SiO₂. Le nombre d'atomes de silicium est constant et égal à 3186, et le nombre d'atomes de lanthane et d'oxygène est ajusté en fonction de la composition voulue. La charge des atomes d'oxygène est telle que la charge électrostatique du système xLa₂^{2.1}O₃-(1-x)Si^{2.4}O₂ reste nulle. Chaque

configuration initiale est chauffée à 4000 K à une pression de 1 bar pendant 200 ps afin d’assurer une homogénéité au sein du mélange, qui est ensuite refroidi jusqu’à la température de 300 K. Le mélange est ensuite équilibré à 300 K et 1 bar pendant 100 ps. Les densités des verres binaires modélisés sont reportées dans le tableau 6.4. La figure 6.2 présente les densités des modèles de verre binaire $x\text{La}_2\text{O}_3-(1-x)\text{SiO}_2$ obtenues avec le potentiel adaptatif (aucune donnée expérimentale n’a été trouvée dans la littérature pour comparaison). Cependant, comme avec les oxydes d’erbium et d’euporium⁵⁶, la densité de ces verres évoluent linéairement avec la fraction molaire de l’ion de terre rare ajouté, ce qui a été mis également en évidence expérimentalement par Pope & Mckenzie¹⁵⁵ dans les gels de silice dopés Nd_2O_3 .

$x\text{La}_2\text{O}_3$	0.00	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30	0.40	0.50
Densité	2.27	2.53	2.78	2.95	3.21	3.44	3.67	4.11	4.60

Tableau 6.4 – Densité des verres de composition $x\text{La}_2\text{O}_3-(1-x)\text{SiO}_2$ modélisés par DM, à 300 K et 1 bar.

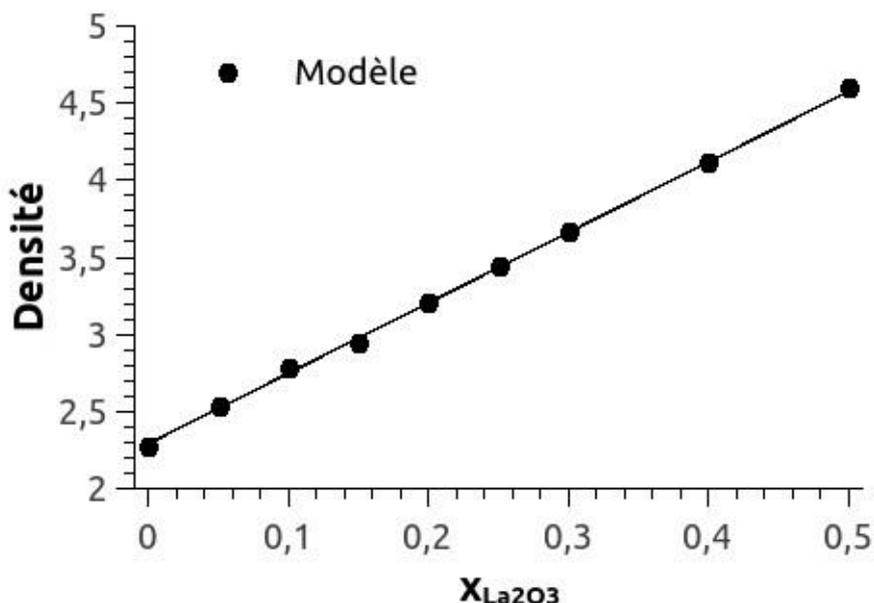


Figure 6.2 - Densité des verres binaires $x\text{CaO}-(1-x)\text{SiO}_2$ obtenus par simulation avec la partie adaptative du potentiel.

2.3. Fonction de corrélation de paire

La comparaison des structures vitreuses modélisées avec les facteurs de structure expérimentaux n'est pas possible car nous n'avons pas pu trouver les informations nécessaires dans la littérature. Les RDF et CDF du verre $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ont toutefois été modélisées et sont représentées sur la figure 6.3. On retrouve bien un pic à 1.60 Å, caractéristique de la distance de corrélation Si-O. La coordination Si-O est de 4.0, en accord avec la configuration tétraédrique de l'unité SiO_4 . Concernant la RDF La-O, le 1^{er} pic est quasiment symétrique (autour de 2.43 Å) et ne retombe jamais à zéro. Le tableau 6.5 reprend un ensemble de résultats expérimentaux issus de la littérature concernant la distance La-O et la coordination en oxygène du lanthane. En fixant le rayon de coupure à 3.0 Å, on trouve une coordination en oxygène pour le lanthane d'environ 7, ce qui reste en accord avec les différents résultats trouvés dans la littérature et le modèle proposé par Wang *et al.*⁹⁴. En effet, le ratio $r_{\text{La}^{3+}}/r_{\text{O}^{2-}}$ étant supérieur à 0.732, le cation La^{3+} se retrouve avec une coordination en oxygène allant de 7 à 9 dans les cristaux silicatés de lanthane, comme observé par J. Felsche¹⁴⁹.

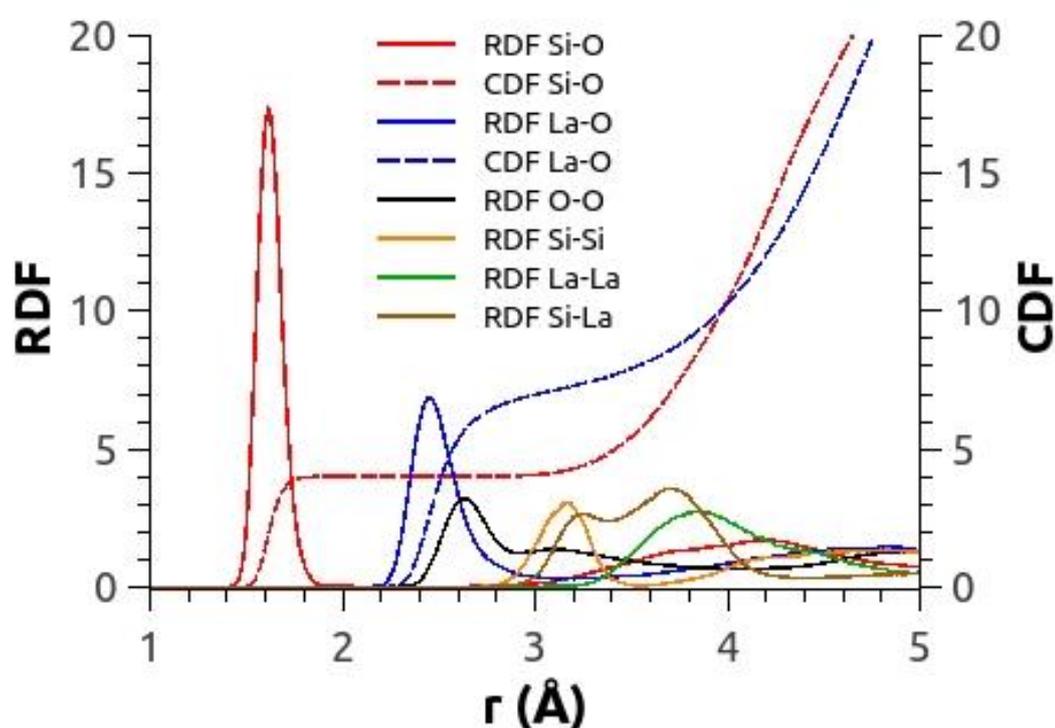


Figure 6.3 – RDF et CDF du modèle de verre $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

Composition	$r_{\text{La-O}}$ (Å)	$N_{\text{La-O}}$	Référence
<u>Structures cristallines</u>			
A-La ₂ O ₃	2.53	7	[152], [156]
C-La ₂ O ₃	2.43	6	[148]
La ₂ SiO ₅	2.40 - 2.69	7	[153]
	2.47 - 2.65	8	
A-La ₂ Si ₂ O ₇	2.39 - 2.99	9	[148]
	2.44 - 2.77	7	
G-La ₂ Si ₂ O ₇	2.33 - 2.69	8	[154]
	2.42 - 3.00	8	
<u>Structures vitreuses</u>			
K ₂ O + SiO ₂ + La ₂ O ₃	2.42	7 ± 1.5	[157]
Na ₂ O + SiO ₂ + La ₂ O ₃	2.50	6.5	[158]
Al ₂ O ₃ + SiO ₂ + La ₂ O ₃	2.50	6.4	[159]
Na ₂ Si ₃ O ₇ + La ₂ O ₃	2.42	7	[160]
Na _{3.3} AlSi ₇ O ₁₇ + La ₂ O ₃	2.43	7	[160]
NaAlSi ₃ O ₈ + La ₂ O ₃	2.53	8-9	[160]

Tableau 6.5 - Distances de liaison La-O et coordinations en oxygène du lanthane pour différents silicates de lanthane cristallins et vitreux.

3. Séparation de phase dans le verre binaire $x\text{La}_2\text{O}_3-(1-x)\text{SiO}_2$

Le potentiel est donc maintenant paramétré et efficace pour reproduire les propriétés de systèmes à base de lanthane connus. Nous allons dans la partie qui suit explorer plus loin le diagramme de phase (cf. figure 6.1), et notamment le phénomène de séparation de phase dans le système binaire. Des configurations vitreuses $x\text{La}_2\text{O}_3-(1-x)\text{SiO}_2$ ayant diverses proportions de La₂O₃ ($x = 0.05$; $x = 0.10$; $x = 0.15$; $x = 0.20$; $x = 0.25$; $x = 0.30$; $x = 0.40$; $x = 0.50$) ont été modélisées afin d'étudier la démixion. Les phases démixées sont, d'une part des phases riches en La et pauvres en Si, et d'autre part des phases pauvres en La et riches en Si. Le tableau 6.6 et la figure 6.4 présentent, en fonction de la composition, le pourcentage d'atomes de silicium démixés, c'est-à-dire situés à une distance des atomes de lanthane plus grande que 4.3 Å (1^{er} minimum de la RDF Si-La – cf. figure 6.3). Ces pourcentages sont aussi reportés pour des distributions aléatoires ayant la même densité que les verres trempés à 0.5

K/ps. La différence de pourcentage avec la distribution aléatoire montre clairement l'existence du phénomène de séparation de phase dans ce modèle. Cette séparation de phase n'arrive que quand la fraction x de La_2O_3 est inférieure à une valeur approximative de 0.25-0.30. D'après le diagramme de phase expérimental, deux phases liquides peuvent coexister dans ce système pour des fractions x inférieures à 0.23, pour une température supérieure à la température monotectique de 1675 °C (soit 1948 K). Les frontières supérieures du domaine de non-miscibilité forment un dôme culminant à 2075 °C (soit 2348 K) au-delà de laquelle il n'existe qu'une seule phase liquide. Ce domaine de non-miscibilité reste moins large que dans le cas du système $x\text{MgO}-(1-x)\text{SiO}_2$ ou du système $x\text{CaO}-(1-x)\text{SiO}_2$, ce qui est en accord avec les données expérimentales.

$x\text{La}_2\text{O}_3$	0.00	0.05	0.10	0.15	0.20	0.30	0.40	0.50
verre trempé	100	68.07	51.69	41.75	28.50	13.03	3.61	0.22
Distribution aléatoire	100	64.75	39.01	25.80	14.38	6.30	0.53	0.09
<i>différence en %</i>	<i>0</i>	<i>3.32</i>	<i>12.68</i>	<i>15.95</i>	<i>14.12</i>	<i>6.73</i>	<i>3.08</i>	<i>0.13</i>

Tableau 6.6 - Pourcentage des Si à une distance des La supérieure à 4.3 Å (c'est-à-dire les Si démixés) dans les verres $x\text{La}_2\text{O}_3-(1-x)\text{SiO}_2$ trempés à 0.5 K/ps et dans une distribution aléatoire de même densité que le verre trempé à 0.5 K/ps.

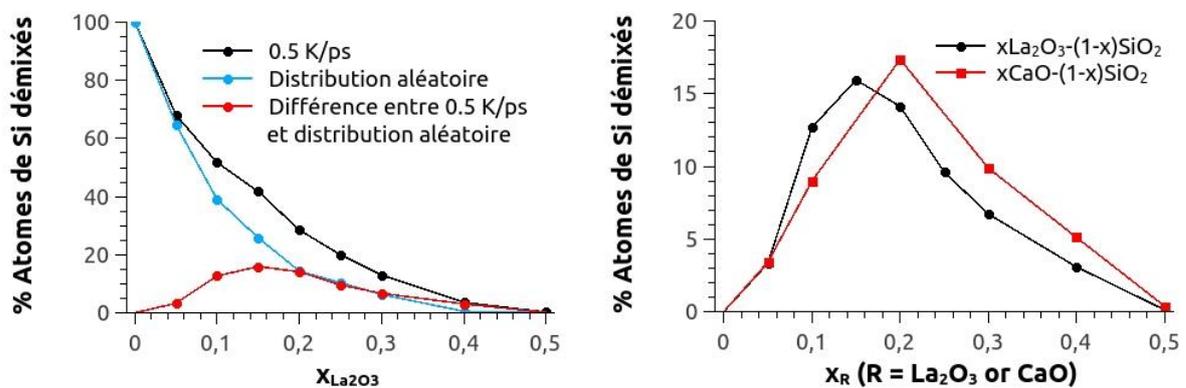


Figure 6.4 - À gauche : pourcentage des Si à une distance des La supérieure à 4.3 Å (Si démixés) dans les verres $x\text{La}_2\text{O}_3-(1-x)\text{SiO}_2$ trempés à 0.5 K/ps et dans une distribution aléatoire de même densité que le verre trempé à 0.5 K/ps. La courbe "Différence" met en évidence le phénomène de séparation de phase. À droite : comparaison des courbes "Différence" entre le lanthane et le calcium.

4. Formation de nanoparticules dans le verre $0.10\text{La}_2\text{O}_3\text{-}0.90\text{SiO}_2$

4.1. Détermination des nanoparticules

La séparation de phase dans le système $x\text{La}_2\text{O}_3\text{-(}1-x\text{)SiO}_2$ étant reproductible grâce au potentiel développé par Bidault *et al.*³⁶ et au paramétrage qui vient d'être développé, on s'intéresse ici à la formation de nanoparticules dans le verre $10\text{La}_2\text{O}_3\text{-}90\text{SiO}_2$. La figure 6.5 représente les RDF et CDF de chaque paire d'espèces atomiques entrant en jeu dans la composition du verre. Le 1^{er} minimum de la RDF La-O, situé à 3.05 Å, est utilisé comme rayon de coupure pour associer les atomes de La entre eux et définir leur appartenance à une même nanoparticule. Une fois repérées, les nanoparticules sont discriminées par un code couleur en lien avec leur taille, puis représentées sur la figure 6.6. Les nanoparticules, de forme non sphérique, présentent une large distribution de tailles : 4.32 % des atomes de lanthane se retrouvent isolés dans la matrice de silice, tandis que 76.83 % appartiennent à des nanoparticules de taille supérieure à 28 atomes de lanthane. La plus grosse nanoparticule est composée à elle seule de 22.3 % des atomes de lanthane présents dans la boîte de simulation, et correspond à un ensemble de phases fortement connectés comme décrit dans la théorie de la décomposition spinodale, et non plus à une nanoparticule distincte. Elles sont également complètement amorphes (aucun arrangement cristallin au sein des NPs n'est observé), comme le suggère la RDF de la paire La-La.

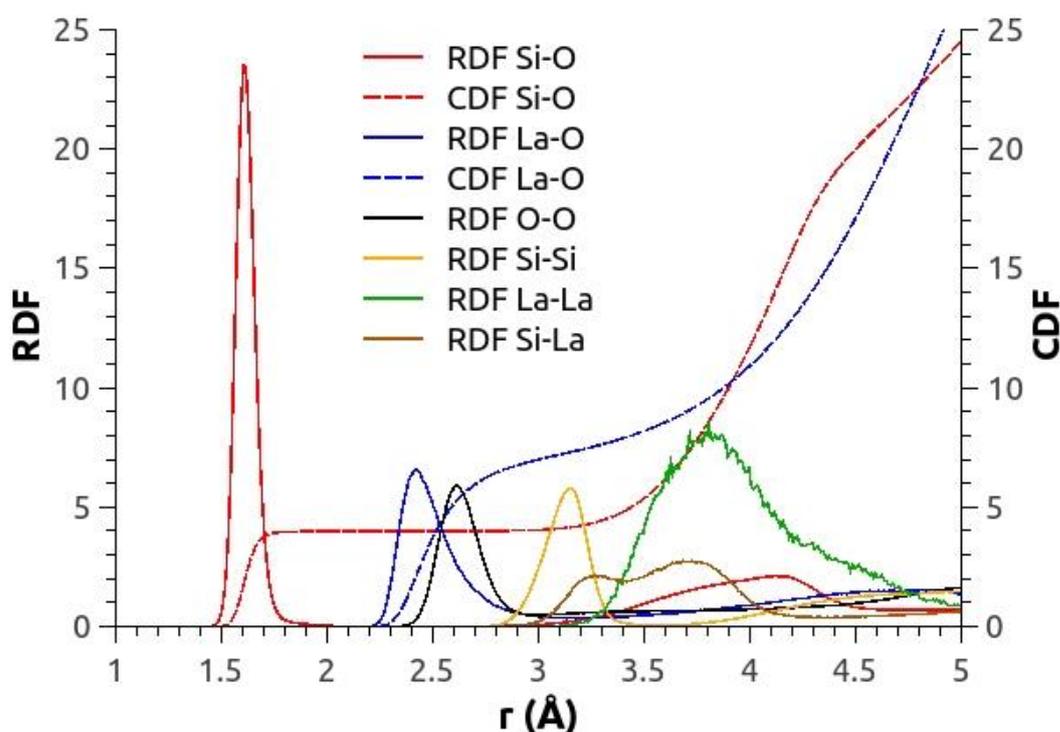


Figure 6.5 - RDF et CDF du verre de composition $10\text{La}_2\text{O}_3\text{-}90\text{SiO}_2$.

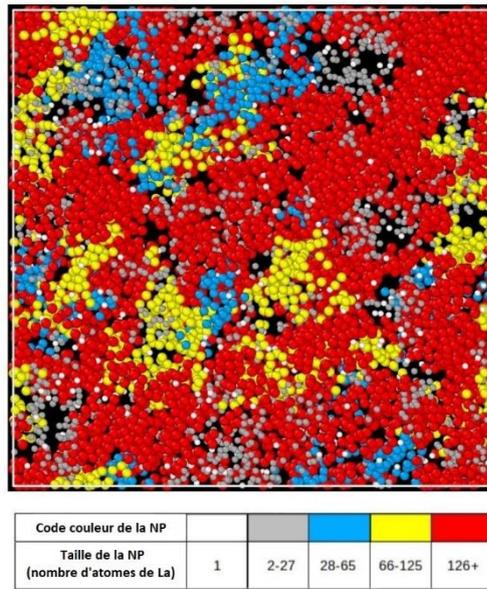


Figure 6.6 - Vue représentant le verre $10\text{La}_2\text{O}_3-90\text{SiO}_2$ simulé. Les atomes de lanthane sont représentés en fonction d'un code couleur relatif à la taille de la nanoparticule (les atomes de silicium et d'oxygène ne sont pas représentés par souci de clarté).

Le volume des nanoparticules de tailles 28+ a été déterminé numériquement par la méthode de « l'alpha-shape »¹³⁹ implémentée dans le logiciel de visualisation OVITO³⁹. Ces valeurs sont comparées aux nanoparticules codopés Mg ou Ca dans le tableau 6.7.

Taille de la NP (nombre d'atomes de ...)	Volume (nm^3)		
	La	Ca	Mg
28-65	2.3 – 6.1 (3.8)	2.1 – 4.2 (3.1)	1.8 – 3.2 (2.5)
66-125	5.7 – 10.8 (7.6)	4.3 – 8.2 (6.9)	4.3 – 7.2 (5.3)
126+	12.2 – 170.7 (42.3)	10.6 – 41.0 (19.9)	7.5 – 19.8 (14.0)

Tableau 6.7 – Intervalle de volume des NPs en fonction de leur taille dans les verres $0.10\text{La}_2\text{O}_3-0.90\text{SiO}_2$, $0.10\text{CaO}-0.90\text{SiO}_2$ et $0.10\text{MgO}-0.90\text{SiO}_2$. Le volume moyen des NPs pour chaque classe de tailles est indiqué entre parenthèses et en *italique*.

Les nanoparticules de lanthane se répartissent selon une distribution de tailles très large, et beaucoup plus importante que dans le cas d'un codopage en Mg ou en Ca. Les nanoparticules sont également, en moyenne, plus grosses dans le cas du lanthane, ce qui s'explique notamment par le rayon ionique de l'ion La^{3+} : $r_{\text{La}^{3+}} = 1.10 \text{ \AA}$ (en coordination 7) contre $r_{\text{Ca}^{2+}} = 1.06 \text{ \AA}$ (en coordination 7) et $r_{\text{Mg}^{2+}} = 0.72 \text{ \AA}$ (en coordination 6), d'après Shannon⁹²,

mais aussi par une distance de liaison La-O (2.42 Å) plus grande que la distance de liaison Ca-O (2.34 Å) et Mg-O (2.04 Å).

4.2. Variation de la composition des nanoparticules

Dans but d'étudier la composition des nanoparticules formées, les 1^{er} voisins silicium des atomes d'oxygène appartenant aux nanoparticules sont déterminés en utilisant le 1^{er} minimum de la RDF Si-O (cf. figure 6.5). Le tableau 6.8 représente la composition des différentes phases constituant les nanoparticules, en fonction de leur taille. Comme dans l'étude des systèmes $x\text{MgO}-(1-x)\text{SiO}_2$ et $x\text{CaO}-(1-x)\text{SiO}_2$, on relève une variation de la composition des nanoparticules en fonction de leur taille. La concentration en oxyde de lanthane varie de 12 % dans les plus petites nanoparticules à 24 % dans les plus grosses.

Taille de la NP (nombre d'atomes de La)	% [La ₂ O ₃]	% [SiO ₂]
1	12.0	88.0
2-27	16.5	83.5
28-65	22.3	87.7
66-125	23.8	86.2
126+	24.0	86.0

Tableau 6.8 – Composition des nanoparticules en fonction de leur taille dans le modèle de verre 0.10La₂O₃-0.90SiO₂.

On observe une évolution de la composition similaire à celle de l'oxyde de calcium sur la figure 6.7 : la concentration en oxyde de lanthane tend vers une valeur limite très rapidement ($\approx 24 - 25\%$) lorsque la taille de la nanoparticule augmente, contrairement au comportement du magnésium. Les variations de composition pour les éléments La et Ca étant très proches, la figure 6.8 compare alors les coefficients de diffusion ainsi que les ratios de coefficients de diffusion de ces éléments. Bien que les conditions ne soient pas isothermes, la théorie GGA de Schmelzer *et al.*¹⁴⁰⁻¹⁴² est considérée pour comprendre cette similitude. Quelle que soit la température, le coefficient de diffusion du lanthane est plus faible que celui du magnésium et du calcium. D'autre part, la partie droite de la figure 6.7 indique que le ratio D_{La}/D_{Si} est le plus faible et varie sensiblement comme le ratio D_{Ca}/D_{Si} , d'où une similitude de comportement entre La et Ca quant à la variation de la composition des nanoparticules. De plus, il n'y a pas une température où les données se croisent, ou s'inversent. C'est donc le changement de comportement, en particulier à basse température, qui serait à l'origine de la

différence entre La (et Ca) et Mg. Une perspective possible à cette étude serait d'étudier la variation de composition des nanoparticules à différentes températures.

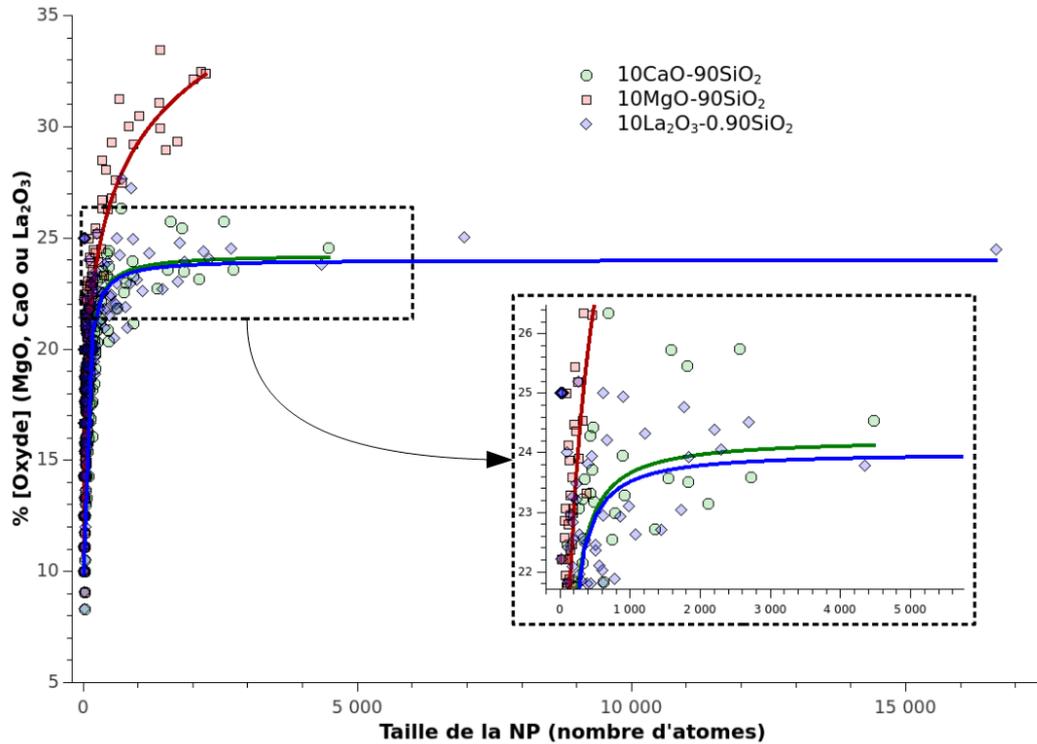


Figure 6.7 - Évolution de la composition des nanoparticules en fonction de leur taille dans le verre $10\text{La}_2\text{O}_3-90\text{SiO}_2$. Comparaison avec le cas des verres $10\text{MgO}-90\text{SiO}_2$ et $10\text{CaO}-90\text{SiO}_2$.

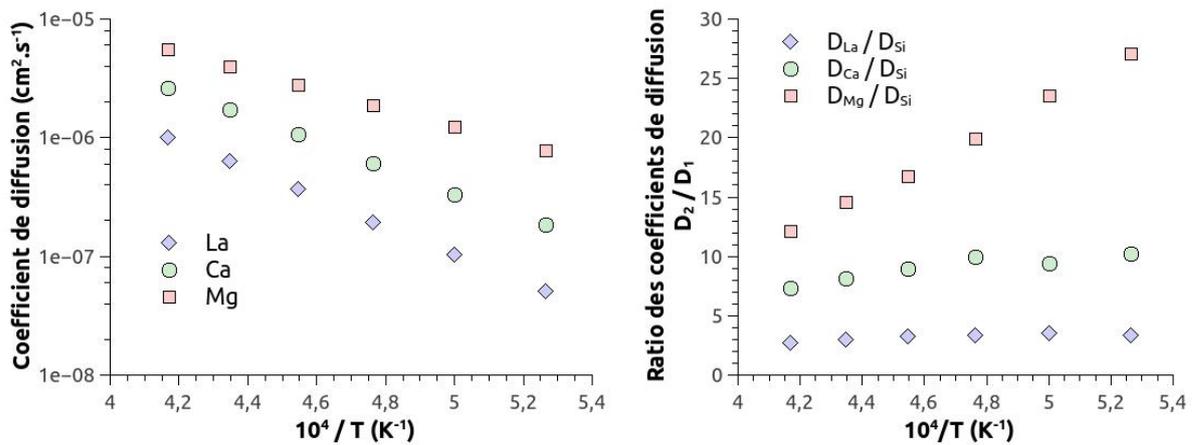


Figure 6.8 – À gauche : coefficients de diffusion du lanthane dans le verre $0.10\text{La}_2\text{O}_3-0.90\text{SiO}_2$, du calcium et du magnésium dans les verres $10\text{MO}-0.90\text{SiO}_2$ ($M = \text{Ca}$ ou Mg), en fonction de la température de séparation de phase. À droite : ratio des coefficients de diffusion dans le verre $0.10\text{La}_2\text{O}_3-0.90\text{SiO}_2$ et les verres $10\text{MO}-0.90\text{SiO}_2$ ($M = \text{Ca}$ ou Mg).

4.3. Environnement local de l'ion La^{3+}

Les verres binaires $x\text{La}_2\text{O}_3-(1-x)\text{SiO}_2$ offrant un large domaine de séparation de phase³⁵, on s'attend donc à ce que l'addition d'oxyde de lanthane La_2O_3 conduise à la formation d'oxygènes non-pontant (NBO) et que la distribution des Q^n au sein du verre soit dépendante de la concentration en La_2O_3 . Le tableau 6.9 présente alors la distribution des Q^n pour les atomes de silicium appartenant aux nanoparticules, en fonction de la taille de la nanoparticule. On observe que la proportion de Q^4 diminue lorsque la taille de la nanoparticule augmente, au profit d'unités Q^3 et Q^2 . Le degré de dépolymérisation du réseau de silice augmente donc avec la taille des nanoparticules, ce qui est dû au fait que la concentration en La_2O_3 augmente lorsque la taille des nanoparticules augmente. Le lanthane peut alors être assimilé à un modificateur de réseau, comme le suggère plusieurs études^{158,161-163}, et à concentration égale en oxyde dans les plus grosses nanoparticules, le lanthane semble avoir un effet plus important que le calcium sur la modification du réseau de silice.

Taille de la NP (nombre d'atomes de La)	Q^n (%)				
	Q^0	Q^1	Q^2	Q^3	Q^4
0	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00
1	0.03	0.21	2.14	34.39	63.22
2-27	0.08	0.92	7.75	48.42	42.82
28-65	0.28	3.08	12.40	47.57	36.66
66-125	0.97	3.92	14.22	46.18	34.72
126+	0.85	3.86	14.56	46.00	34.73
<i>126+ (Calcium)</i>	<i>0.25</i>	<i>2.41</i>	<i>11.21</i>	<i>35.49</i>	<i>50.64</i>

Tableau 6.9 – Détails de la distribution de Q^n des atomes de silicium appartenant aux nanoparticules dans le verre $10\text{La}_2\text{O}_3-90\text{SiO}_2$. En *italique* : distribution des Q^n dans les plus grosses NPs du verre $0.10\text{CaO}-0.90\text{SiO}_2$.

La terminologie utilisée par Afify & Mountjoy⁷⁴ est également utilisée pour discriminer les différents types d'oxygène et évaluer leurs contributions à la RDF La-O (figure 6.9). Il est alors possible de détailler la coordination en oxygène du lanthane en fonction de la taille des nanoparticules, ainsi que les différents sites de coordination occupés par le lanthane. Ces résultats sont reportés dans les tableaux 6.10 et 6.11.

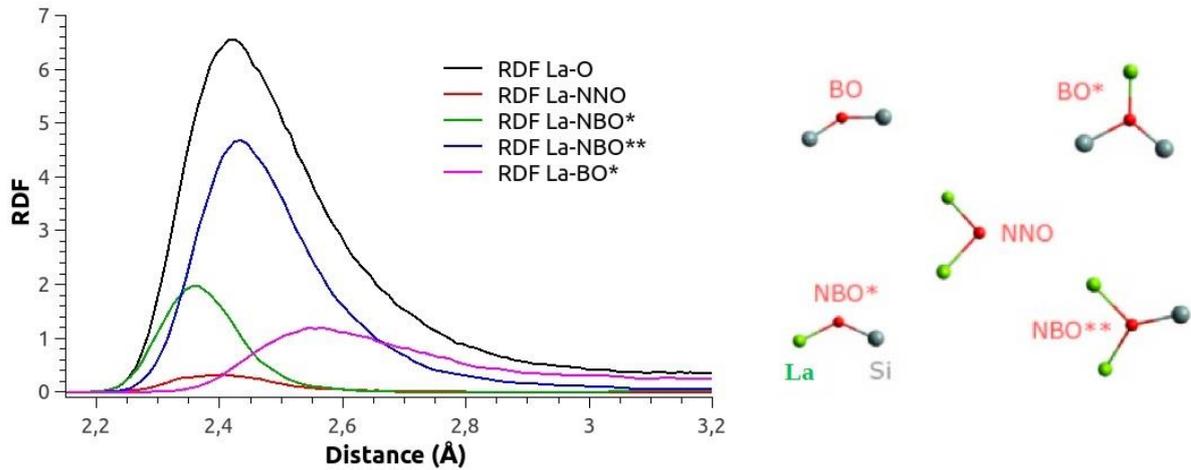


Figure 6.9 - Contribution des différentes espèces d'oxygène à la RDF La-O dans le verre de composition $10\text{La}_2\text{O}_3-90\text{SiO}_2$.

Taille de la NP (nombre d'atomes de La)	$r(\text{Å})$	$N_{\text{La-}}$				
		O	NNO	NBO*	NBO**	BO*
1	2.37	6.80	0.00	2.78	0.00	4.02
2-27	2.41	7.04	0.15	1.30	3.43	2.16
28-65	2.42	7.13	0.23	0.94	4.19	1.77
66-125	2.43	7.14	0.26	0.84	4.47	1.56
126+	2.43	7.13	0.26	0.82	4.47	1.58
Moyenne	2.42	7.06	0.21	1.01	4.04	1.80

Tableau 6.10 – Distance interatomique La-O et nombre de coordination en oxygène du calcium, noté $N_{\text{La-}}$, dans le verre $0.10\text{LaO}-0.90\text{SiO}_2$ en fonction de la taille de la NP (cutoff La-O = 3.05 Å).

Taille de la NP (nombre d'atomes de La)	Sites de coordination à N oxygène (%)				
	5	6	7	8	9
1	4.8	30.3	46.8	16.2	1.9
2-27	1.9	24.1	45.8	24.8	3.4
28-65	0.5	20.1	47.8	28.4	3.2
66-125	0.9	19.5	49.3	25.7	4.6
126+	1.2	20.5	47.1	27.4	3.9
Moyenne	1.4	21.4	47.1	26.2	3.8

Tableau 6.11 – Distribution des ions La^{3+} dans les différents sites de coordination dans le verre $0.10\text{LaO}-0.90\text{SiO}_2$ en fonction de la taille de la NP.

Dans notre modèle de verre, la coordination moyenne en oxygène du lanthane est de 7.06. Cependant les résultats reportés dans le tableau 6.10 montre que ce nombre de coordination dépend de la taille de la nanoparticule, augmentant de 6.80 quand les atomes de lanthane sont isolés dans la matrice de silice à 7.14 dans les plus grosses nanoparticules. Par ailleurs, cette dépendance apparaît très similaire à ce qui a pu être observé dans le cas du calcium (également comparable en termes de composition). L'étude de compositions différentes a montré que l'environnement du lanthane pouvait varier de 6 à 8 atomes d'oxygène premiers voisins ^{158,160,164-167}. Il en découle que la distance moyenne entre premiers voisins La-O varie également en fonction de la composition et est estimée entre 2.37 Å et 2.59 Å ^{158,160,164,166,167}. D'autre part, on observe qu'avec l'augmentation de la taille de la nanoparticule, la coordination du lanthane en oxygène de type BO* et NBO* diminue à la faveur d'oxygènes non pontant (NNO, NBO**), ce qui confirme le rôle de modificateur de réseau du lanthane. L'environnement riche en oxygène au sein des plus grosses nanoparticules est essentiellement dû à des oxygènes de type NBO**. Le tableau 6.11 montre aussi la distribution des différents sites de coordination du lanthane en fonction de la taille des nanoparticules. Isolés dans la matrice de silice, les atomes de lanthane sont essentiellement entourés par 6 et 7 oxygènes (géométrie octaédrique distordu, octaèdre à tête coiffé). Lorsque la taille de la nanoparticule augmente, le lanthane se trouve principalement dans des sites à 7 oxygènes, avec une proportion moindre mais quasiment équivalente de sites à 6 et 8 oxygènes. On peut donc en conclure que la diversité des sites occupés par le lanthane est plus grande dans les nanoparticules.

5. Conclusion

Les nouveaux paramètres Morse pour l'interaction La-O ont permis la simulation de nanoparticules à base de lanthane dans un verre de composition $0.10\text{La}_2\text{O}_3-0.90\text{SiO}_2$. Ces NPs sont, en moyenne, plus grosses que les NPs à base de calcium ou de magnésium. Leur concentration en oxyde est assez similaire à celle observée dans les plus grosses NPs de calcium. Par ailleurs, une variation de la composition en fonction de la taille de la NP est aussi observée et elle s'avère très similaire au cas du calcium, en accord nos observations des ratios des coefficients de diffusion. Il en a été déduit que la différence de comportement entre La (et Ca) et Mg concernant la variation de composition des NPs est directement lié au changement de comportement, essentiellement à basse température, des ratios de coefficient de diffusion des cations. Une perspective possible à cette étude serait d'étudier, dans des conditions isothermes, la variation de composition des nanoparticules à différentes températures.

Conclusion et perspectives

L'ensemble de ce travail s'inscrit dans le cadre du projet ANR NanoSlim et fait suite aux travaux entrepris par J. Turlier dans le cadre d'un précédent projet. Ce projet consiste d'une part, à élaborer des fibres optiques nanostructurées contenant des nanoparticules d'oxydes dopées terre rare. D'autre part, le processus d'étirage est mis à profit pour mettre en forme les nanoparticules afin de façonner les propriétés de luminescence des terres rares. Notre contribution a consisté à réaliser des simulations de dynamique moléculaire pour caractériser la taille, la morphologie, la structure et la composition de nanoparticules d'oxydes (MgO, CaO, La₂O₃) dopées terre rare (Er, Eu) et à étudier l'influence des paramètres d'étirage sur le devenir des nanoparticules dans la fibre.

En utilisant la version adaptative du potentiel de Pedone³⁶, nos simulations ont modélisé la formation de nanoparticules à base de magnésium dopées terre rare dans la silice. Disposant d'environ deux fois plus de nanoparticules que dans la précédente étude³⁷, les tendances précédemment observées sont confirmées. Les nanoparticules de magnésium ainsi formées sont asphériques, présentent une large gamme de taille et sont sur-concentrées en ions de terre rare comme cela fut observé expérimentalement^{25,26}. La composition des nanoparticules est dépendante de leur taille, les concentrations en oxyde et en terre rare augmentant avec le volume. Une possible explication justifiant l'amélioration des propriétés de luminescence des terres rares observée expérimentalement est la diminution du degré d'agrégation. Les ions de terre rare trouvent un environnement plus riche en oxygène dans les nanoparticules que dans la silice pure, ce qui est *a priori* plus favorable à une limitation de l'agrégation. Cependant, la diminution du degré d'agrégation des terres rares ne signifie pas forcément une amélioration des propriétés de luminescence. Pour en être sûr, l'analyse des sites de luminescence à travers la détermination des paramètres de champ cristallin de l'ion Eu³⁺ permettra de confronter les données issues de nos simulations aux mesures spectroscopiques. Un premier pas a été réalisé en ce sens en adaptant à nos systèmes le programme écrit par S. Chaussedent au cours de sa thèse¹⁶⁸. Des résultats préliminaires montrent la nécessité de discriminer les terres rares (coordination, localisation dans la NP, composition de la NP, etc.) afin d'observer une tendance claire en lien avec leur encapsulation dans les nanoparticules riches en Mg.

Des simulations de l'étirage du verre contenant des nanoparticules à base de magnésium dopées terre rare ont permis de confirmer les précédentes observations³⁷ concernant l'influence de la température et du taux d'étirage sur le devenir et la morphologie des nanoparticules. Lorsque la contrainte visqueuse est la contribution majeure, les

nanoparticules subissent l'effet de l'écoulement, d'abord en s'allongeant, puis en se fragmentant. Plus la contrainte visqueuse est élevée, que ce soit en diminuant la température d'étirage ou en augmentant le taux d'étirage, plus les nanoparticules obtenues dans la fibre sont petites. L'utilisation d'indicateurs morphologiques (anisotropie, linéarité) a révélé une augmentation de l'asphéricité des nanoparticules, ainsi qu'une orientation privilégiée selon l'axe de la déformation, lorsque que la contrainte visqueuse est plus élevée. D'autre part, la diminution de l'agrégation des TR dans les nanoparticules obtenues après étirage, qui semblait être observée dans les précédentes simulations³⁷, n'est pas une tendance que nous pouvons clairement confirmer bien qu'il y ait deux fois plus d'ions de terre rare dans nos simulations. Les tendances relatives à la transformation des nanoparticules sont toutefois en accord avec les observations expérimentales. Mais le mécanisme menant les plus grosses nanoparticules à se fragmenter en des nanoparticules plus petites (rupture par instabilités de Plateau-Rayleigh) reste difficilement quantifiable par nos simulations de dynamique moléculaire, notamment car l'évaluation de la tension de surface se heurte à une trop faible différence de composition entre la matrice et les nanoparticules. C'est la raison pour laquelle nous avons procédé à l'étirage de nanoparticules composées de MgO, de Mg₂SiO₄ ou de MgSiO₃, directement insérées dans une matrice de silice. Ces simulations ont montré que la déformation de la NP est d'autant plus importante et conduit à un plus grand nombre de petites nanoparticules dans la fibre, que sa composition initiale est proche de celle de la silice. Cette tendance est donc cohérente avec le mécanisme de rupture observé lorsque des nanoparticules formées *in situ* sont étirées. Il reste donc à développer des outils ou des indicateurs fiables permettant de mesurer et comparer les processus rhéologiques mis à l'œuvre dans nos simulations par dynamique moléculaire. Une perspective pourrait être d'essayer d'améliorer la dynamique de ce potentiel, et/ou alors de remplacer le potentiel actuel par un potentiel BKS (reconnu pour être plus efficace sur le plan dynamique) en conservant l'aspect adaptatif de la charge des atomes d'oxygènes. La question de l'étirage des verres nanostructurés à base de nanoparticules de calcium, et plus particulièrement celui de nanoparticules composées de CaO, de Ca₂SiO₄ ou de CaSiO₃, directement insérées dans une matrice de silice, se pose également. Le mécanisme de rupture des nanoparticules est-il le même que celui observé pour le magnésium ? La déformation, pour des compositions similaires, est-elle plus ou moins marquée ?

Le potentiel utilisé reste néanmoins très efficace pour reproduire la séparation de phase dans les verres silicatés. La caractérisation des nanoparticules modélisées s'est révélée être un bon guide pour la compréhension et le développement des procédés expérimentaux. De plus, le potentiel étant transférable, la détermination de nouveaux paramètres pour l'interaction Ca-O nous a permis de rapporter la formation de nanoparticules de calcium dans la silice. Les nanoparticules de calcium s'avèrent être plus grosses et moins concentrées en oxyde que celle à base de magnésium. Les ions de terre rare sont également localisés dans les nanoparticules, et en surconcentration par rapport à la concentration nominale de 1 %. La dépendance de la composition des nanoparticules en fonction de leur taille est également observée. Cependant,

une différence de comportement est observée entre le calcium et le magnésium : la variation de composition en fonction de la taille des NPs est plus rapide, atteignant un plateau en concentration, alors que cela n'est pas observée avec des nanoparticules à base de magnésium. Une explication possible à cette différence réside dans la théorie GGA proposée par Schelmzer *et al.*¹⁴⁰⁻¹⁴² comparant les ratios de coefficients de diffusion D_M/D_{Si} (avec M = Mg ou Ca) à une température donnée : plus le ratio est grand et plus le changement de composition est lent, ce qui est le cas pour le calcium. Un article de synthèse portant sur cette différence entre le rôle du magnésium et celui du calcium dans la formation et la composition des nanoparticules est en cours de rédaction.

Enfin, puisque les premières nanoparticules produites par les collègues de l'Institut de Physique de Nice étaient des nanoparticules de lanthane formées *in situ* dans la silice, nous avons déterminé un nouveau jeu de paramètres Morse pour l'interaction La-O en vue de compléter nos résultats par simulations et de les confronter aux observations expérimentales. Avec le lanthane, les nanoparticules modélisées sont encore plus grosses que les nanoparticules à base de calcium ou de magnésium. Des similitudes existent toutefois entre le lanthane et le calcium : la concentration en oxyde des nanoparticules est très semblable, et son évolution avec la taille des NPs est aussi très comparable. Nous avons en effet constaté que le coefficient de diffusion du lanthane est très similaire à celui du calcium dans ces modèles de verre renforçant l'interprétation proposée par Schelmzer *et al.*¹⁴⁰⁻¹⁴². Pour vérifier l'accord avec cette théorie, une perspective possible serait d'étudier, dans des conditions isothermes, la variation de composition des nanoparticules à différentes températures.

Puisque nous avons montré que la composition varie en fonction de la taille des nanoparticules, on s'attend à avoir également une variation de l'indice de réfraction en fonction de la taille de la nanoparticule. D'autre part, la différence de comportement observée entre Mg et Ca a une implication au niveau optique : l'approche « diffusion Rayleigh » qui ne considère qu'un seul indice de réfraction pour les nanoparticules sera plus adaptée pour le calcium plutôt que pour le magnésium. En effet, avec un codopage avec du calcium, les nanoparticules atteignent rapidement un seuil de concentration au-delà d'une certaine taille, ce qui implique une variation très faible de l'indice de réfraction pour les nanoparticules les plus grosses. Dans ce contexte, et dans la continuité des précédents projets, un projet ANR intitulé LOCALINDEX vient d'être déposé. Il vise à mesurer à l'échelle nanométrique la permittivité diélectrique relative ϵ_r ($\epsilon_r = n^2$) de nanoparticules de différentes tailles incorporées dans la silice ce qui permettra d'accéder à une estimation de la différence d'indice induite par le changement de composition, et ainsi conforter nos résultats obtenus par simulation.

Références

1. J. Zarzycki, Les verres et l'état vitreux, Masson, (1982).
2. J. D. Mustgraves, J. Hu and L. Calvez, Thermodynamics and Kinetics of Glass, Springer Handbook of Glass, 51-77, (2019).
3. W. H. Zachariasen, The atomic arrangement in glass, *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 3841-3851, (1932). <https://doi.org/10.1021/ja01349a006>.
4. C. K. Kao and G. A. Hockham, Dielectric-fibre surface waveguides for optical frequencies, *Proc. IEE* **113**, 1151-1158, (1966). <https://doi.org/10.1049/piee.1966.0189>.
5. J. H. Cullom and R. W. Waynant, Determination of laser damage threshold for various glasses, *Applied Optics* **3**, 989-990, (1964). <https://doi.org/10.1364/AO.3.000989>.
6. R. J. Mears *et al.*, Low Threshold, tunable cw and Q-switch fiber laser operating at 1.55 μm , *Electron. Lett.* **22**, 159-160, (1986). <https://doi.org/10.1049/el:19860111>.
7. R. J. Mears *et al.*, Low-noise erbium-doped fibre amplifier operating at 1.54 μm , *Electron. Lett.* **23**, 1026-1028, (1987). <https://doi.org/10.1049/el:19870719>.
8. E. Desurvire, J. R. Simpson and P. C. Becker, High-gain erbium-doped traveling-wave fiber amplifier, *Optics Letters* **12**, 888-890, (1987). <https://doi.org/10.1364/OL.12.000888>.
9. D. C. Hanna *et al.*, An ytterbium-doped monomode fibre laser: broadband tunable operation from 1.010 μm to 1.162 μm and three-level operation at 974 nm, *J. Mod. Opt.* **97**, 517-525, (1990). <https://doi.org/10.1080/095003490145506010>.
10. J. C. Mackenzie *et al.*, High power ytterbium (Yb^{3+})-doped fiber laser operating in the 1.12 μm region, *Electron. Lett.* **29**, 52-53, (1993). <https://doi.org/10.1364/ASSL.1993.LM4>.
11. D. C. Hanna *et al.*, Continuous-wave oscillation of a monomode thulium-doped fibre laser, *Electron. Lett.* **24**, 1222-1223, (1988). <https://doi.org/10.1364/ASSL.1989.JJ3>.
12. K. Binnemans, Interpretation of europium(III) spectra, *Coord. Chem. Rev.* **295**, 1-45, (2015). <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.02.015>.
13. G. Liu and B. Jacquier, Spectroscopic properties of rare earths in optical materials, Springer Series in Materials Science, (2005).
14. K. Arai, H. Namikawa, K. Kumata, T. Honda, Aluminum or phosphorus co-doping effects on the fluorescence and structural properties of neodymium-doped silica glass, *J. Appl. Phys.* **59**, 3430-3436, (1986). <https://doi.org/10.1063/1.336810>.
15. F. Auzel, P. Goldner, Towards rare-earth clustering control in doped glass, *Opt. Mater.* **16**, 93-103, (2001). [https://doi.org/10.1016/S0925-3467\(00\)00064-1](https://doi.org/10.1016/S0925-3467(00)00064-1).
16. B. Faure *et al.*, Improvement of the $\text{Tm}^{3+}:\text{H}_4$ level lifetime in silica optical fibers by lowering the local phonon energy, *Journal of Non-Crystalline Solids* **353**, 2767-2773, (2007). <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.05.025>.

17. W. Miniscalco, Erbium-doped glasses for fiber amplifiers at 1500 nm, *J. Light. Technol.* **9**, 234-250, (1991). <https://doi.org/10.1109/50.65882>.
18. M. J. Lochhead and K. L. Bray, Rare-earth clustering and aluminium codoping in sol-gel silica: Investigation using Europium(III) Fluorescence spectroscopy, *Chem. Mater.* **7**, 572-577, (1995). <https://doi.org/10.1021/cm00051a019>.
19. A. Monteil *et al.*, Clustering of rare earth in glasses, aluminum effect : experiments and modeling, *Journal of Non-Crystalline Solids* **348**, 44-50, (2004).
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.08.124>.
20. F. Ben Slimen *et al.*, Investigation of the local environment of Eu³⁺ in a silicophosphate glass using site-selective spectroscopy and molecular Dynamics simulations, *Optical Materials* **64**, 479-488, (2017). <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.01.002>.
21. Y. Duteste *et al.*, Amplification and lasing at 1.3 um in praseodymium-doped fluorozirconate fibres, *Electron. Lett.* **27**, 626-628, (1991).
<https://doi.org/10.1049/el:19910393>.
22. D. W. Hewak *et al.*, Low-phonon energy glasses for efficient 1.3 um optical fibre amplifiers, *Electron. Lett.* **29**, 237-239, (1993). <https://doi.org/10.1049/el:19930163>.
23. J. Minelly and A. Ellison, Applications of antimony-silicate glasses for fiber optic amplifiers, *Optical Fiber technology* **8**, 123-138, (2002).
[https://doi.org/10.1016/S1068-5200\(02\)00004-4](https://doi.org/10.1016/S1068-5200(02)00004-4).
24. H. Lin *et al.*, Near-infrared emissions with widely different widths in two kinds of Er³⁺-doped oxide glasses with high refractive indices and low phonon energies, *Journal of Luminescence* **124**, 167-172, (2007). <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2006.02.019>.
25. W. Blanc, C. Guillermier and B. Dussardier, Composition of nanoparticles in optical fibers by secondary ion Mass spectroscopy, *Opt. Mater. Express* **2**, 1504-1510, (2012).
<https://doi.org/10.1364/OME.2.001504>
26. W. Blanc *et al.*, Compositional changes at the early stages of nanoparticles growth in glasses, *J. Phys. Chem. C* **123**, 29008-29014, (2019).
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b08577>.
27. W. Blanc *et al.*, Fabrication of rare-earth doped transparent glass ceramic optical fibers by modified chemical vapor deposition, *Journal of the American Ceramic Society* **94**, 2315-2318, (2011). <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04672.x>.
28. F. D'Acapito *et al.*, Different Er³⁺ environments in Mg-based nanoparticle-doped optical fibre preforms, *Journal of Non-Crystalline Solids* **401**, 50-53, (2014).
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.12.040>.
29. M. Vermillac *et al.*, Use of thulium-doped LaF₃ nanoparticles to lower the phonon energy of the thulium's environment in silica-based optical fibres, *Optical Materials*. **68**, 24-28, (2016). <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.11.042>.
30. W. Blanc, V. Mauroy, and B. Dussardier, Erbium-doped nanoparticles in silica-based optical fibres, *International Journal of Nanotechnology* **9**, 480-487, (2012).
<https://doi.org/10.1504/IJNT.2012.045350>.

-
31. M. Vermillac *et al.*, Fiber-draw-induced elongation and break-up of particles inside the core of a silica-based optical fiber, *J. Am. Ceram. Soc.* **100**, 1814-1819, (2017).
<https://doi.org/10.1111/jace.14774>.
 32. L. V. Woodcock, C. A. Angell and P. Cheeseman, Molecular dynamics studies of the vitreous state: Simple ionic systems and silica, *J. Chem. Phys.* **65**, 1565-1577, (1976).
<https://doi.org/10.1063/1.433213>.
 33. A. Pedone, G. Malavasi, M. Cristina Menziani, A. N. Cormack and U. Segre, A new self-consistent empirical interatomic potential model for oxides, silicates, and silica-based glasses, *The Journal of Physical Chemistry B* **110**, 11780-11795, (2006).
<https://doi.org/10.1021/jp0611018>.
 34. N. D. Afify, G. Mountjoy and R. Haworth, Selecting reliable interatomic potentials for classical molecular dynamics simulations of glasses: The case of amorphous SiO₂, *Computational Materials Science* **128**, 75-80, (2017).
<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2016.10.046>.
 35. P. Hudon and D. R. Baker, The nature of phase separation in binary oxide melts and glasses. I. Silicate systems, *Journal of Non-Crystalline Solids* **303**, 299 - 345, (2002).
[https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(02\)01043-8](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(02)01043-8).
 36. X. Bidault, S. Chaussedent and W. Blanc, A simple transferable adaptive potential to study phase separation in large-scale xMgO-(1-x)SiO₂ binary glasses, *The Journal of Chemical Physics* **143**, 154501, (2015). <https://doi.org/10.1063/1.4932984>.
 37. J. Turlier, Simulation par dynamique moléculaire de la formation et du devenir sous étirage de nanoparticules diélectriques dans la silice dopée terre rare. Thèse de doctorat dirigée par S. Chaussedent, Angers (2019).
 38. S. Plimpton, Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics, *J. Comp. Phys.* **117**, 1-19, (1995). <https://doi.org/10.1006/jcph.1995.1039>.
 39. A. Stukowski, Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO – the Open Visualization Tool. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* **18**, 015012, (2010).
<https://doi.org/10.1088/0965-0393/18/1/015012>.
 40. C. W. Gear, Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations, Englewood-Cliffs, NJ: Prentice-Hall, (1971).
 41. R. W. Hockney, The potential calculation and some applications, *Methods in Computational Physics* **9**, 136- 211, (1970).
 42. L. Verlet, Computer "experiments" on classical fluids. I. Thermodynamical properties of lennard-jones molecules, *Physical Review* **159**, 98, (1967).
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.159.98>.
 43. W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens and K. R. Wilson, A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters, *J. Chem. Phys.* **76**, 637, (1982).
<https://doi.org/10.1063/1.442716>.
 44. D. Chandler, Introduction to modern statistical mechanics, *Oxford University Press*, New York, (1987).

45. P. M. Morse, Diatomic molecules according to the wave mechanics. II. Vibrational levels, *Phys. Rev.* **34**, 57-64, (1929). <https://doi.org/10.1103/PhysRev.34.57>.
46. R. A. Buckingham, The classical equation of state of gaseous helium, neon and argon, *Proceedings of the Royal Society of London, Series A, Mathematical and Physical Sciences* **168**, 264-283, (1938). <https://doi.org/10.1098/rspa.1938.0173>.
47. F. Stillinger and T. A. Weber, Computer simulation of local order in condensed phases of silicon, *Phys. Rev. B* **31**, 5262, (1985). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.31.5262>.
48. B. P. Feuston and S. H. Garofalini, Empirical three-body potential for vitreous silica, *J. Chem. Phys.* **89**, 5818, (1988). <https://doi.org/10.1063/1.455531>.
49. A. K. Rappe and W. A. Goddard III, Charge equilibration for molecular dynamics simulations, *J. Phys. Chem.* **95**, 3358-3363, (1991).
50. J. D. Gale and A. L. Rohl, The General Utility Lattice Program (GULP), *Mol. Simul.* **29**, 291-341, (2003). <https://doi.org/10.1080/0892702031000104887>.
51. P. P. Ewald, Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale, *Ann. Phys.* **369**, 253-287, (1921). <https://doi.org/10.1002/andp.19213690304>.
52. D. Fincham, Optimisation of the Ewald sum for large system, *Mol. Simul.* **13**, 1-9, (1994). <https://doi.org/10.1080/08927029408022180>.
53. D. Wolf, P. Keblinski, S. R. Phillpot and J. Eggebrecht, Exact method for the simulation of Coulombic systems by spherically truncated, pairwise r^{-1} summation, *Journal of Chemical Physics* **110**, 8254, (1999). <https://doi.org/10.1063/1.478738>.
54. P. Brommer *et al.*, Direct Wolf summation of a polarizable force field for silica, *J. Chem. Phys.* **132**, 194109, (2010). <https://doi.org/10.1063/1.3396084>.
55. P. Demontis, S. Spanu and G. B. Suffriti, Application of the Wolf method for evaluation of Coulombic interactions to complex matter systems: Aluminosilicates and water, *J. Chem. Phys.* **114**, 7980-7988, (2001). <https://doi.org/10.1063/1.1364638>.
56. X. Bidault, Etude par modélisation des nanoparticules formées par séparation de phase dans les verres dopés terres rares. Thèse de doctorat dirigée par Chaussedent, S., Angers, (2015).
57. H. Andersen, Molecular dynamics simulation at constant pressure and/or temperature, *J. Chem. Phys.* **72**, 2384-2393, (1980). <https://doi.org/10.1063/1.439486>.
58. H. Berendsen, J. Postma, W. Van Gunsteren, A. Di Nola and J. Haak, Molecular dynamics with coupling with an external bath, *J. Chem. Phys.* **81**, 3684-3690, (1984). <https://doi.org/10.1063/1.448118>.
59. W. Hoover, Canonical dynamics : Equilibrium phase-space distributions, *Phys. Rev. A* **31**, 1695-1697, (1985). <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.31.1695>.
60. S. Nosé, A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble, *Mol. Phys.* **53**, 255-268, (1984). <https://doi.org/10.1080/00268978400101201>.
61. G. S. Grest and K. Kremer, Molecular-dynamics simulation for polymers in the presence of a heat bath, *Phys. Rev. A* **33**, 3628-3631, (1986). <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.33.3628>.

62. F. Mauri, A. Pasquarello, B. G. Pfroemer, Y. Yoon and S. G. Louie, Si-O-Si bond-angle distribution in vitreous silica from first-principles ^{29}Si NMR analysis, *Phys. Rev. B* **62**, R4786(R), (2000). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.R4786>.
63. X. Yuan and A. Cormack, Si-O-Si bond angle and torsion angle distribution in vitreous silica and sodium silicate glasses, *J. Non-Cryst. Solids* **319**, 31-43, (2003). [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(02\)01960-9](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(02)01960-9).
64. W. J. Malfait, W. E. Halter and R. Verel, ^{29}Si NMR spectroscopy of silica glass : T1 relaxation and constraints on the Si-O-Si bond angle distribution, *Chem. Geol.* **256**, 269-277, (2008). <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.06.048>.
65. D. A. Keen, A comparison of various commonly used correlation functions for describing total scattering, *J. Appl. Crystallogr.* **34**, 172-177, (2001). <https://doi.org/10.1107/S0021889800019993>.
66. F. V. Sears, Neutron scattering lengths and cross sections, *Neutron News* **3**, 26-37, (1992). <https://doi.org/10.1080/10448639208218770>.
67. X. Yuan and A. Cormack, Efficient algorithm for primitive ring statistics in topological networks, *Comput. Mater. Sci.* **24**, 343-360, (2002). [https://doi.org/10.1016/S0927-0256\(01\)00256-7](https://doi.org/10.1016/S0927-0256(01)00256-7).
68. J. Du and A. Cormack, The medium range structure of sodium silicate glasses: a molecular dynamics simulation, *J. Non-Crystalline Solids* **349**, 66-79, (2004). <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.08.264>.
69. S. Kohara, J. Akola, H. Morita, K. Suzuya, J. K. R. Weber, M. C. Wilding and C. J. Benmore, Relationship between topological order and glass forming ability in densely packed enstatite and forsterite composition glasses, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **108**, 14780-14785, (2011). <https://doi.org/10.1073/pnas.1104692108>.
70. J. Horbach and W. Kob, Static and dynamic properties of a viscous silica melt, *Phys. Rev. B* **60**, 3169, (1999). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.60.3169>.
71. B. W. H. van Beest, G. J. Kramer and R. A. van Santen, Force fields for silicas and aluminophosphates based on *ab initio* calculations, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1955, (1990). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.64.1955>.
72. G. Brébec, R. Seguin, C. Sella, J. Bevenot and J. C. Martin, Diffusion du silicium dans la silice amorphe, *Acta Metall.* **28**, 327-333, (1980). [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(80\)90168-6](https://doi.org/10.1016/0001-6160(80)90168-6).
73. J. C. Mikkelsen Jr., Self-diffusivity of network oxygen in vitreous SiO_2 , *Appl. Phys. Lett.* **45**, 1187, (1984). <https://doi.org/10.1063/1.95086>.
<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2016.10.046>.
74. N. D. Afify and G. Mountjoy, Molecular-dynamics modeling of Eu^{3+} -ion clustering in SiO_2 glass, *Phys. Rev. B* **79**, 024202, (2009). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.024202>.
75. R. L. Mozzi and B. E. Warren, The structure of vitreous silica, *J. Appl. Crystallogr.* **2**, 164-172, (1969). <https://doi.org/10.1107/S0021889869006868>.
76. B. M. Al-Hasni and G. Mountjoy, A molecular dynamics study of the atomic structure of $x(\text{MgO})_{100-x}(\text{SiO}_2)$, *Journal of Non-Crystalline Solids* **400**, 33-44, (2014).

- <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.11.011>.
77. R. N. Mead and G. Mountjoy, A Molecular Dynamics Study of the Atomic Structure of $(\text{CaO})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ Glasses, *The Journal of Physical Chemistry B* **110** (29), 14273-14278, (2006). <https://doi.org/10.1021/jp0628939>.
78. J. Du and A. N. Cormack, The medium range structure of sodium silicate glasses: a molecular dynamics simulation, *Journal of Non-Crystalline Solids* **349**, 66-79, (2004). <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.08.264>.
79. J. Du and R. Corrales, Structure, dynamics, and electronic properties of lithium disilicate melt and glass, *The Journal of Chemical Physics* **125**, 114702, (2006). <https://doi.org/10.1063/1.2345060>.
80. R. Blomley, M. Weinmann, J. Leitloff and B. Jutzi, Shape distribution features for point cloud analysis - a geometric histogram approach on multiple scales, *ISPRS Ann. Photogramm. Remote Sens. Spatial Inf. Sci.* **II-3**, 9-16, (2014). <https://doi.org/10.5194/isprsannals-II-3-9-2014>.
81. D. Richardson, J. Nilsson and W. Clarkson, High power fiber lasers: current status and future perspectives, *JOSA B* **27**, B63-B92, (2010). <https://doi.org/10.1364/JOSAB.27.000B63>.
82. J. Ballato, H. Ebendorff-Heidepriem, J. Zhao, L. Petit and J. Troles, Glass and process development for the next generation of optical fibers: a review, *Fibers* **5**, 11, (2017). <https://doi.org/10.3390/fib5010011>.
83. A. Veber, Z. Lu, M. Vermillac, F. Pigeonneau, W. Blanc and L. Petit, Nano-structured optical fibers made of glass-ceramics, and phase separated and metallic particle containing glasses, *Fibers* **7**, 105, (2019). <https://doi.org/10.3390/fib7120105>.
84. B. N. Samson, P. A. Tick and N. F. Borrelli, Efficient neodymium-doped glass-ceramic fiber laser and amplifier, *Opt. Lett.* **26**, 145-147, (2001). <https://doi.org/10.1364/OL.26.000145>.
85. J. Thomas *et al.*, Radiation-resistant erbium-doped-nanoparticles optical fiber for space applications, *Optic Express* **20**, 2435–2444, (2012). <https://doi.org/10.1364/OE.20.002435>
86. V. B. M. Hageman and H. A. J. Oonk, Liquid immiscibility in the $\text{SiO}_2 + \text{MgO}$, $\text{SiO}_2 + \text{SnO}$, $\text{SiO}_2 + \text{La}_2\text{O}_3$, and $\text{SiO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$ systems, *Phys. Chem. Glasses* **27**, 194-198, (1986).
87. K. H. Sun, Fundamental condition of glass formation, *J. Am. Ceram. Soc.* **30**, 277-281, (1947). <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1947.tb19654.x>.
88. A. K. Varshneya, Fundamentals of Inorganic Glasses, first ed., Academic Press, 27-39, (2013).
89. K. Shimoda, Y. Tobu, M. Hatakeyama, T. Nemoto and K. Saito, Structural investigation of Mg local environments in silicate glasses by ultra-high field ^{25}Mg 3QMAS NMR spectroscopy, *Am. Mineral.* **92**, 695-698, (2007). <https://doi.org/10.2138/am.2007.2535>.
90. S. Sen, H. Maekawa and G. N. Papatheodorou, Short-range structure of invert glasses along the pseudo-binary join $\text{MgSiO}_3\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$: results from ^{29}Si and ^{25}Mg MAS NMR spectroscopy, *J. Phys. Chem. B* **113**, 15243-15248, (2009).

-
- <https://doi.org/10.1021/jp9079603>.
91. R. Y. S. Zampiva *et al.*, Tunable green/red luminescence by infrared upconversion in biocompatible forsterite nanoparticles with high erbium doping uptake, *Opt. Mater.* **76**, 407-415, (2018). <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.01.004>.
 92. R. D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallogr. A* **32**, 751-767, (1976). <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>.
 93. R. D. Shannon and C. T. Prewitt, Effective ionic radii in oxides and fluorides, *Acta Crystallogr. B* **25**, 925-946, (1969). <https://doi.org/10.1107/S0567740869003220>.
 94. J. Wang, W. S. Brocklesby, J. R. Lincoln, J. E. Townsend and D. N. Payne, Local structures of rare-earth ions in glasses: the “crystal-chemistry” approach, *J. Non-Cryst. Solids* **163**, 261-267, (1993). [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(93\)91303-K](https://doi.org/10.1016/0022-3093(93)91303-K).
 95. M. Vermillac *et al.*, Drawing Nanocomposite Optical Fibers: Shaping Particles and Bubbles, *Sensors & Transducers Journal*, International Frequency Sensor Association (IFSA), (2018).
 96. M. Vermillac *et al.*, On the morphologies of oxides particles in optical fibers : Effect of the drawing tension and composition, *Optical Materials* **87**, 74-79, (2019). <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.05.067>.
 97. A. Pedone, G. Malavasi, C. Menziani, U. Segre and A. N. Cormack, Molecular Dynamics Studies of Stress-Strain Behavior of Silica Glass under a Tensile Load, *Chem. Mater* **20**, 4356–4366, (2008). <https://doi.org/10.1021/cm800413v>.
 98. K. Muralidharan, J. H. Simmons, P. A. Deymier and K. Runge, Molecular dynamics studies of brittle fracture in vitreous silica: Review and recent progress, *J. Non-Cryst. Solids* **351**, 1532–1542, (2005). <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2005.03.026>.
 99. F. Yuan and L. Huang, Molecular dynamics simulation of amorphous silica under uniaxial tension: From bulk to nanowire, *J. Non-Cryst. Solids* **358**, 3481–3487, (2012). <https://doi.org/j.jnoncrysol.2012.05.045>.
 100. http://database.iem.ac.ru/mincryst/s_carta.php?PERICLASE+3533.
 101. M. C. Wilding, C. J. Benmore, J. A. Tangeman and S. Sampath, Evidence of different structures in magnesium silicate liquids: coordination changes in forsterite- to enstatite-composition glasses, *Chem. Geol.* **213**, 281-291, (2004). <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.08.055>.
 102. R. C. Tolman, Consideration of the Gibbs Theory of Surface Tension, *J. Chem. Phys.* **16**, 758-774, (1948). <https://doi.org/10.1063/1.1746994>.
 103. J. G. Kirkwood and F. P. Buff, The Statistical Mechanical Theory of Surface Tension, *J. Chem. Phys.* **17**, 338-343, (1949). <https://doi.org/10.1063/1.1747248>.
 104. N. M. Parikh, Effect of Atmosphere on Surface Tension of Glass, *Journal of the American Ceramic Society* **41**, 18-22, (1958). <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1958.tb13497.x>.
 105. W. D. Kingery, Surface Tension of Some Liquid Oxides and Their Temperature Coefficients, *Journal of the American Ceramic Society* **42**, 6-10, (1959). <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1959.tb09134.x>.

106. J. Xin, N. Wang, M. Chen and L. Gan, Surface Tension Calculation of Molten Slag in SiO₂-Al₂O₃-CaO-MgO Systems Based on a Statistical Modelling Approach, *ISIJ International* **59**, 759-767, (2019). <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2018-746>.
107. T. B. King, The surface tension of silicate slags, *J. Soc. Glass Tech.* **35**, 241–259, (1951).
108. M. Nakamoto *et al.*, Evaluation of the Surface Tension of Ternary Silicate Melts Containing Al₂O₃, CaO, FeO, MgO or MnO, *ISIJ International* **47**, 38-43, (2007). <https://doi.org/10.2355/isijinternational.47.38>.
109. H. Scholze, Glass: Nature, Structure and Properties, *Springer-Verlag*, 1991.
110. W. Blanc, B. Dussardier, G. Monnom, R. Peretti, A. Jurdyc, B. Jacquier, M. Foret, and A. Roberts, Erbium emission properties in nanostructured fibers, *Appl. Opt.* **48**, G119-G124, (2009). <https://doi.org/10.1364/AO.48.00G119>.
111. W. Blanc, B. Dussardier, and M. C. Paul, Er-doped oxide nanoparticles in silica-based optical fibers, *Glass Technol.: Eur. J. Glass Sci. Technol. A* **50**, 79–81, (2009).
112. L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond. IV. The Energy of Single Bonds and the Relative Electronegativity of Atoms, *Journal of the American Chemical Society* **54**, 3570–3582, (1932). <https://doi.org/10.1021/ja01348a011>.
113. T. Ito, R. Sadanaga, Y. Takeuchi and M. Tokonami, The existence of partial mirrors in wollastonite, *Proc. Jpn. Acad.* **45**, 913–918, (1969). <https://doi.org/10.2183/pjab1945.45.913>.
114. A. V. Chichagov *et al.*, MINCRYST: A crystallographic database for minerals, local and network (WWW) versions, *Crystallogr. Reports* **46**, 876–879, (2001). <https://doi.org/10.1134/1.1405882>.
115. Z. Chang and E. Graham, Elastic properties of oxides in the nacl-structure, *J. Phys. Chem. Solids* **38**, 1355–1362, (1977). [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(77\)90007-5](https://doi.org/10.1016/0022-3697(77)90007-5).
116. E. Gobechiya, N. A. Yamnova, A. E. Zadov and V. M. Gazeev, Calcio-olivine G-Ca₂SiO₄: I. Rietveld refinement of the crystal structure, *Crystallogr. Reports* **53**, 404–408, (2008). <https://doi.org/10.1134/S1063774508030073>.
117. C. Remy, D. Andrault, and M. Madon, High-temperature, high-pressure x-ray investigation of dicalcium silicate, *J. Am. Ceram. Soc.* **80**, 851–860, (1997). <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb02914.x>.
118. M. de Jong *et al.*, Charting the complete elastic properties of inorganic crystalline compounds, *Sci. Data* **2**, 150009, <https://doi.org/10.1038/sdata.2015.9>.
119. T. Yamanaka and H. Mori, The structure and polytypes of α-CaSiO₃ (pseudowollastonite), *Acta Crystallogr. Sect. B* **37**, 1010–1017, (1981). <https://doi.org/10.1107/S0567740881004962>.
120. H. Yang and C. T. Prewitt, Crystal structure and compressibility of a two-layer polytype of pseudowollastonite (CaSiO₃), *Am. Mineral.* **84**, 1902–1905, (1999). <https://doi.org/10.2138/am-1999-11-1217>.
121. J. D. Gale, Analytical Free Energy Minimization of Silica Polymorphs, *The J. Phys. Chem. B* **102**, 5423–5431, (1998). <https://doi.org/10.1021/jp980396p>.

-
122. G. W. Morey and H. E. Merwin, The Relation between the Composition and the Density and Optical Properties of Glass. I. The Soda-Lime-Silica Glasses, *J. Opt. Soc. Am.* **22**, 632-662, (1932). <https://doi.org/10.1364/JOSA.22.000632>.
 123. M. Schwartz and J. D. Mackenzie, Ionic Conductivity in Calcium Silicate Glasses, *Journal of the American Ceramic Society* **49**, 582-585, (1966). <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1966.tb13172.x>.
 124. D. C. Kaseman, A. Retsinas, A. G. Kalampounias, G. N. Papatheodorou and S. Sen, Q-Speciation and Network Structure Evolution in Invert Calcium Silicate Glasses, *J. Phys. Chem. B* **119**, 8440-8445, (2015). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b02469>.
 125. H. Doweidar, Density-structure correlations in silicate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* **249**, 194-200, (1999). [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(99\)00310-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00310-5).
 126. L. Cormier and G. Cuello, Structural investigation of glasses along the $MgSiO_3$ - $CaSiO_3$ join: Diffraction studies, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **122**, 498-510, (2013). <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.04.026>.
 127. C. Karlsson et al., Structure of mixed alkali/alkaline-earth silicate glasses from neutron diffraction and vibrational spectroscopy, *Phys. Rev. B* **72**, 064206, (2005). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.064206>.
 128. P. H. Gaskell, M. C. Eckersley, A. C. Barnes and P. Chieux, Medium-range order in the cation distribution of a calcium silicate glass, *Nature* **350**, 675-677, (1991). <https://doi.org/10.1038/350675a0>.
 129. T. Taniguchi, M. Okuno and T. Matsumoto, X-ray diffraction and EXAFS studies of silicate glasses containing Mg, Ca and Ba atoms, *Journal of Non-Crystalline Solids* **211**, 56-63, (1997). [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(96\)00632-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(96)00632-1).
 130. V. R. Mastelaro, E. D. Zanotto, N. Lequeux and R. Cortès, Relationship between short-range order and ease of nucleation in $Na_2Ca_2Si_3O_9$, $CaSiO_3$ and $PbSiO_3$ glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* **262**, 191-199, (2000). [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(99\)00685-7](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00685-7).
 131. J. D. Twehey and P. C. Hess, The two phase region in CaO - SiO_2 system: experimental data and thermodynamic analysis, *Phys. Chem. Glasses* **20**, 41-53 (1979).
 132. M. Tuggle et al., Phase separation and transformation of binary immiscible systems in molten core-derived optical fibers, *MRS Commun.* **10**, 298-304, (2020). <https://doi.org/10.1557/mrc.2020.20>.
 133. J. Turlier, J. Fourmont, X. Bidault, W. Blanc and S. Chaussedent, *In situ* formation of rare-earth-doped nanoparticles in a silica matrix from Molecular Dynamics simulations, *Ceram. Int.* **46**, 26264-26272, (2020). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.293>.
 134. A. Jones, R. Winter, G. Greaves and I. Smith, MAS NMR study of soda-lime-silicate glasses with variable degree of polymerization, *J. Non-Crystalline Solids* **293-295**, 87-92, (2001). [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(01\)00656-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00656-1).
 135. E. Kilinic and R. J. Hand, Mechanical properties of soda-lime-silica glasses with varying alkaline earth contents, *J. Non-Crystalline Solids* **429**, 190-197, (2015). <https://doi.org/10.1016/j.inoncrysol.2015.08.013>.

136. D. C. Kaseman, A. Retsinas, A. G. Kalampounias, G. N. Papatheodorou and S. Sen, Q-speciation and network structure evolution in invert calcium silicate glasses, *The J. Phys. Chem. B* **119**, 8440–8445, (2015). <https://doi.org/10.1021/acs.jpccb.5b02469>.
137. A. Dietzel, Die kationenfeldstärken und ihre beziehungen zu entglasungsvorgängen, zur verbindungsbildung und schmelzpunkten von silikaten, *Z. Elektrochem.* **48**, 9-23, (1942).
138. W. Vogel, Glass Chemistry, chap. "Classical Theories of Glass Structure", 45–48, Springer, Berlin, Heidelberg, (1992).
139. A. Stukowski, Computational Analysis Methods in Atomistic Modeling of Crystals, *JOM* **66**, 399–407, (2014). <https://doi.org/10.1007/s11837-013-0827-5>.
140. J. W. P. Schmelzer, A. S. Abyzov and J. Möller, Nucleation versus spinodal decomposition in phase formation processes in multicomponent solutions, *The J. Chem. Phys.* **121**, 6900–6917, (2004). <https://doi.org/10.1063/1.1786914>.
141. A. S. Abyzov and K. W. P. Schmelzer, Nucleation versus spinodal decomposition in confined binary solutions, *The J. Chem. Phys.* **127**, 114504, (2007). <https://doi.org/10.1063/1.2774989>.
142. J. W. P. Schmelzer and A. S. Abyzov, Generalized Gibbs' approach to the thermodynamics of heterogeneous systems and the kinetics of first-order phase transitions, *J. Eng. Thermophys.* **16**, 119–129, (2007). <https://doi.org/10.1134/S1810232807030034>.
143. V. Fuertes, *et al.*, Engineering nanoparticle features to tune Rayleigh scattering in nanoparticles-doped optical fibers, *Scientific Reports* **11**, 1-12, (2021). <https://doi.org/10.1038/s41598-021-88572-2>.
144. A. Beisenova *et al.*, Simultaneous Distributed Sensing on Multiple MgO-Doped High Scattering Fibers by Means of Scattering-Level Multiplexing, *J. Light. Technol.* **37**, 3413–3421, (2019). <https://doi.org/10.1109/JLT.2019.2916991>.
145. M. Sypabekova, A. Aitkulov, W. Blanc and D. Tosi, Reflector-less nanoparticles doped optical fiber biosensor for the detection of proteins: Case thrombin, *Biosens. Bioelectron.* **165**, 112365, (2020). <https://doi.org/10.1016/j.bios.2020.112365>.
146. A. Issatayeva, A. Amantayeva, W. Blanc and C. Molardi, Design and analysis of a fiber-optic sensing system for shape reconstruction of a minimally invasive surgical needle, *Sci. Reports* **11**, 8609, (2021). <https://doi.org/10.1038/s41598-021-88117-7>.
147. N. A. Toropov and I. A. Bondar', Silicates of rare-earth elements, *Russ Chem Bull* **10**, 682 – 687, (1961). <https://doi.org/10.1007/BF00905927>.
148. <https://materialsproject.org/materials/mp-5974>.
149. J. Felsche, The crystal chemistry of the rare-earth silicates, *Struct. Bonding* **13**, 99–197 (1973).
150. <https://materialsproject.org/materials/mp-2292>.
151. H. A. Miran *et al.*, Thermo-mechanical properties of cubic lanthanide oxides, *Thin Solid Films* **653**, 37 - 48, (2018). <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.01.063>.
152. <https://materialsproject.org/materials/mp-1968>.
153. <https://materialsproject.org/materials/mp-5152>.
154. <https://materialsproject.org/materials/mp-5732>.

-
155. E. J. Pope and J. Mackenzie, Nd-doped silica glass I : Structural evolution in the sol-gel state, *Journal of Non-Crystalline Solids* **106**, 236 – 241, (1988). [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(88\)90266-9](https://doi.org/10.1016/0022-3093(88)90266-9).
156. O. Greis, A contribution to the structural chemistry of a-type rare earth sesquioxides, *Journal of Solid State Chemistry* **34**, 39 – 44, (1980). [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(80\)90400-4](https://doi.org/10.1016/0022-4596(80)90400-4)
157. E. Larson *et al.*, XAS study of lanthanum coordination environments in glasses of the system $K_2O-SiO_2-La_2O_3$, *Journal of Non-Crystalline Solids* **130**, 260 – 272, (1991). [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(91\)90363-B](https://doi.org/10.1016/0022-3093(91)90363-B).
158. B. Park, H. Li and L. Corrales, Molecular dynamics simulation of $La_2O_3-Na_2O-SiO_2$ glasses. I. The structural role of La^{3+} cations, *Journal of Non-Crystalline Solids* **297**, 220 – 238, (2002). [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(01\)00935-8](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00935-8).
159. K. Okhotnikov, B. Stevansson and M. Edén, New interatomic potential parameters for molecular dynamics simulations of rare-earth (Re = La, Y, Lu, Sc) aluminosilicate glass structures : exploration of Re^{3+} field-strength effects, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 15041–15055, (2013). <https://doi.org/10.1039/C3CP51726H>.
160. C. W. Ponader and G. E. Brown, Rare earth elements in silicate glass melt systems : I. Effects of composition on the coordination environments of La, Gd and Yb, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **53**, 2893 – 2903, (1989). [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(89\)90166-X](https://doi.org/10.1016/0016-7037(89)90166-X).
161. A. J. G. Ellison and P. C. Hess, Lanthanides in silicate glasses : A vibrational spectroscopic study, *Journal of Geophysical Research : Solid Earth* **95**, 15717–15726, (1990). <https://doi.org/10.1029/JB095iB10p15717>.
162. T. Schaller, J. Stebbins and M. Wilding, Cation clustering and formation of free oxide ions in sodium and potassium lanthanum silicate glasses : nuclear magnetic resonance and raman spectroscopic findings, *Journal of Non-Crystalline Solids* **243**, 146 – 157, (1999). [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(98\)00838-2](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(98)00838-2).
163. M. Wilding, Y. Badyal and A. Navrotsky, The local environment of trivalent lanthanide ions in sodium silicate glasses : A neutron diffraction study using isotopic substitution, *Journal of Non-Crystalline Solids* **353**, 4792 – 4800, (2007). <https://doi.org/10.1016/j.inoncrysol.2007.06.071>.
164. M. Cicconi, G. Giuli, E. Paris, P. Courtial and D. Dingwell, XAS investigation of rare earth elements in sodium disilicate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* **362**, 162 – 168, (2013). <https://doi.org/10.1016/j.inoncrysol.2012.11.035>.
165. F. Angeli *et al.*, Influence of lanthanum on borosilicate glass structure : A multinuclear MAS and MQMAS NMR investigation, *Journal of Non-Crystalline Solids* **376**, 189 – 198, (2013). <https://doi.org/10.1016/j.inoncrysol.2013.05.042>.
166. P. Jollivet, C. Den Auwer, J. Delaye and E. Simoni, Evolution of the local environment of lanthanum during simplified SON68 glass leaching, *Journal of Non-Crystalline Solids* **353**, 344 – 353, (2007). <https://doi.org/10.1016/j.inoncrysol.2006.12.013>.

167. F. Branda, P. Grillo, G. Luciani and A. Costantini, Structural role of La_2O_3 in La_2O_3 -CaO- Na_2O - SiO_2 glasses, *Physics and Chemistry of Glasses* **42**, 385–388, (2001).
168. S. Chaussedent, Étude par simulation numérique de la structure et de la dynamique d'un ion luminescent en solution dans l'eau. Calcul des propriétés spectroscopiques. Thèse de doctorat dirigée par A. Monteil, Angers (1997).

Liste des figures

Figure 1.1 - Conditions aux limites périodiques et convention d'image minimum.	12
Figure 2.1 – Illustration de la méthode de calcul de la RDF.	26
Figure 2.2 – RDF et CDF de la paire Si-O d'un verre de silice modélisé par DM.	27
Figure 2.3 – ADF normalisées O-Si-O et Si-O-Si d'un verre de silice modélisé par DM.	28
Figure 2.4 – Représentation schématique en 2D de la structuration en anneaux d'un verre de silice. Un 3MR et un 6MR y sont représentés.	30
Figure 2.5 - Distribution de la taille des anneaux d'un verre de silice SiO ₂ modélisée par DM.	31
Figure 2.6 - Déplacement carré moyen de l'atome de silicium dans un verre de silice modélisée par DM, pour des températures comprises entre 2600 K et 4000 K.	32
Figure 2.7 – Représentation des différentes espèces d'oxygène selon la terminologie développée par Afify & Mountjoy ⁷⁴	33
Figure 2.8 – Représentation selon trois plans de trois nanoparticules extraites du modèle de verre 0.01Eu ₂ O ₃ -0.10MgO-0.89SiO ₂ . Les atomes de Mg sont représentés en magenta, les Si en cyan et les Eu en jaune. Le paramètre A_λ (en rouge) est comparé pour les deux premières nanoparticules (1023 atomes et 357 atomes) tandis que le paramètre L_λ (en bleu) est comparé pour les deux dernières nanoparticules (357 atomes et 349 atomes).	36
Figure 2.9 – Détermination de l'orientation préférentielle d'une nanoparticule selon un axe.	36
Figure 3.1 – Protocole de fabrication des verres par simulation de DM.	40
Figure 3.2 – À gauche : Visualisations du modèle de verre 0.10MgO-0.90SiO ₂ obtenu par DM (les atomes d'oxygène ne sont pas représentés par souci de clarté). À droite : comparaison avec les résultats obtenus par sonde atomique tomographique ^{25,26} , où les atomes de Mg sont magenta et les atomes de silicium sont bleus.	42
Figure 3.3 – RDF et CDF des paires Mg-Mg et MgO du modèle de verre 0.10MgO-SiO ₂	42
Figure 3.4 – Clichés montrant : (a) le modèle de verre 0.10MgO-0.90SiO ₂ , (b) le modèle de verre 0.01Er ₂ O ₃ -0.10MgO-0.89SiO ₂ et (c) le modèle de verre 0.01Eu ₂ O ₃ -0.10MgO-0.89SiO ₂ . Seulement les atomes de Mg sont représentés selon un code couleur relatif à la taille de la NP (les atomes de Si, O et TR ne sont pas représentés par souci de clarté).	43
Figure 3.5 – RDF et CDF de la paire Mg-O pour différentes tailles de NP dans le modèle de verre de composition 0.10MgO-0.90SiO ₂	46
Figure 3.6 – À gauche : différentes contributions des espèces d'oxygène à la RDF Mg-O dans le modèle de verre 0.10MgO-0.90SiO ₂ . À droite : représentation schématique des différentes espèces d'oxygène (les sphères rouges, grises et vertes représentent respectivement les atomes d'oxygène, de silicium et de magnésium).	47

Figure 3.7 – RDF et CDF des paires TR-Mg et TR-Si des modèles de verre 0.01TR₂O₃-0.10MgO-0.90SiO₂. 50

Figure 3.8 – RDF et CDF des paires TR-O avec codopage en Mg (0.01TR₂O₃-0.10MgO-0.90SiO₂) et sans codopage en Mg (0.01TR₂O₃-0.99SiO₂). 50

Figure 3.9 – Détails de la coordination en oxygène des ions TR³⁺ en fonction de la taille des NPs dans le modèle de verre 0.01TR₂O₃-0.10MgO-0.89SiO₂ (cutoff Eu/Er-O = 3.0/2.9 Å) : (a) distribution en fonction des différentes espèces d’oxygène et (b) distribution en fonction des sites de coordination occupés. 52

Figure 3.10 – (a) Agrégation des ions TR³⁺ en fonction de la taille des NPs dans le modèle de verre 0.01TR₂O₃-0.10MgO-0.89SiO₂. (b) Comparaison entre le clustering trouvé dans les plus grosses NPs (126 Mg et plus) et celui trouvé dans un verre dopé terre rare (sans magnésium), avec une concentration en TR équivalente à celle trouvée dans les plus grosses NPs. 55

Figure 3.11 – Clichés de (a) l’ensemble des ions Er³⁺ dans le modèle de verre 0.033Er₂O₃-0.967SiO₂, et (b) des ions Er³⁺ appartenant aux plus grosses NPs (126 Mg et plus) dans le modèle de verre 0.01Er₂O₃-0.10MgO-0.89SiO₂. Les terres rares sont représentées avec un code couleur relatif à la taille de l’agrégat auquel elles appartiennent. Les segments cyan représentent les liaisons Si-O et les segments magenta représentent les liaisons Mg-O dans les NPs. 56

Figure 4.1 – Images obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) d’une fibre composée de nanoparticules à base de lanthane, et étirée à différentes températures. L’axe d’étirage est horizontal. Cette figure est extraite de l’étude de Vermillac *et al.*³ 59

Figure 4.2 – Illustration du protocole d’étirage numérique appliqué sur les verres de compositions 0.01TR₂O₃-0.10MgO-SiO₂. 61

Figure 4.3 – Distribution en taille des NPs dans la préforme de composition 0.01Er₂O₃-0.10MgO-SiO₂ et dans les fibres de même composition étirées à taux d’étirage constant et aux températures de 1600 K, 1700 K et 1800 K. 62

Figure 4.4 – Distribution en taille des NPs du verre de composition 0.01Er₂O₃-0.10MgO-SiO₂ et des fibres de même composition étirées à température constante et aux taux d’étirage de 5 × 10⁸ s⁻¹, 10⁹ s⁻¹ et 10¹⁰ s⁻¹. 67

Figure 4.5 – RDF Mg-Mg des modèles de compositions MgO, Mg₂SiO₄ et MgSiO₃. 71

Figure 4.6 – Représentation 2D d’une nanoparticule vitreuse de Mg₂SiO₄ dans une matrice de silice. La taille des atomes de silicium (en cyan) et les atomes d’oxygène (en gris) de la matrice de silice sont volontairement réduits pour permettre une meilleure visualisation de la nanoparticule (les atomes de magnésium sont en magenta). 72

Figure 4.7 – Représentation des 10 plus grosses nanoparticules présentes dans le modèle de fibre avec la nanoparticule vitreuse (a) de MgO, (b) de Mg₂SiO₄ et (c) de MgSiO₃. La nanoparticule représentée en rouge correspond à la plus grosse NP pour chaque fibre. Les atomes de Mg sont représentés en magenta, les atomes de Si en cyan et les atomes de O en gris. 73

Figure 4.8 – (a) Représentation des interfaces liquide-vide pour le cas d'un verre de silice. (b) Cas général pour les interfaces liquide-vide (ou liquide-liquide).....	75
Figure 4.9 – Variation de la tension de surface du système SiO_2 Vide à 3000 K. La ligne rouge correspond à la valeur moyenne de la tension de surface.	76
Figure 4.10 – Tension de surface du système SiO_2 Vide en fonction de la température, obtenu par simulation de DM. Ces résultats sont comparés aux résultats expérimentaux de Parikh ¹⁰⁴ et Kingery ¹⁰⁵ , et au modèle théorique proposé par Xin <i>et al.</i> ¹⁰⁶ . Tension de surface des systèmes Mg_2SiO_4 Vide et MgSiO_3 Vide en fonction de la température, obtenu par simulation de DM. Ces résultats sont comparés aux résultats expérimentaux de King ¹⁰⁷ et au modèle théorique de Nakamoto <i>et al.</i> ¹⁰⁸	77
Figure 5.1 - Densité des verres binaires $x\text{CaO}-(1-x)\text{SiO}_2$; ronds noirs : simulation avec la partie adaptative du potentiel ; carrés rouges : données expérimentales ¹²²⁻¹²⁴ ; tirets bleus : modèle développé par H. Doweidar ¹²⁵	86
Figure 5.2 – À gauche : facteur de structure $F(Q)$ expérimental (rond gris, extrait de [126]) et modélisé (trait plein rouge) pour le verre CaSiO_3 . À droite : facteur de structure normalisé $S(Q)$ expérimental (rond gris, extrait de [127]) et modélisé (trait plein rouge) pour le verre $3\text{CaO}-4\text{SiO}_2$	87
Figure 5.3 - Fonction de corrélation total $D(r)$ expérimentale (rond gris, extrait de [126]) et modélisée (trait plein rouge) pour le verre CaSiO_3	88
Figure 5.4 - À gauche : Fonction de corrélation $D_{\text{Ca}-\alpha}(r)$ expérimentale (rond gris, extrait de [128]) et modélisée (trait plein rouge) pour le verre CaSiO_3 , impliquant la somme des contributions des fonctions de distributions de paires centrées du calcium. À droite : Fonction de corrélation $D_{\text{Ca}-\text{Ca}}(r)$ expérimentale (rond gris, extrait de [128]) et modélisée impliquant uniquement la contribution liée au calcium pour le verre CaSiO_3 . À noter que le premier pic à 2.2 Å dans la fonction expérimentale $D_{\text{Ca}-\text{Ca}}(r)$ provient d'une soustraction incomplète des données.	88
Figure 5.5 - À gauche : RDF et CDF du verre CaSiO_3 modélisé. À droite : distributions angulaires du verre CaSiO_3 modélisé.	90
Figure 5.6 – Diagramme de phase complet du système $x\text{CaO}-(1-x)\text{SiO}_2$ ¹³¹	91
Figure 5.7 - À gauche : pourcentage des Si à une distance des Ca supérieure à 4.3 Å (Si démixés) dans les verres $x\text{CaO}-(1-x)\text{SiO}_2$ trempés à 0.5 K/ps et dans une distribution aléatoire de même densité que le verre trempé à 0.5 K/ps. La courbe "Différence" met en évidence le phénomène de séparation de phase. À droite : comparaison des courbe "Différence" entre le calcium et le magnésium (données extraites de [56]).	92
Figure 5.8 – Visualisations du modèle de verre de composition 0.10CaO-0.90SiO ₂ (les atomes d'oxygènes ne sont pas représentés par souci de clarté).	93
Figure 5.9 – RDF et CDF des paires Ca-Ca et Ca-O issues du modèle de verre de composition 0.10CaO-0.90SiO ₂	93
Figure 5.10 – Instantanés montrant la formation des nanoparticules pendant la séparation de phase dans le verre de composition 0.10CaO-0.90SiO ₂	94

Figure 5.11 – RDF et CDF de la paire Ca-O en fonction de la taille de la NP du modèle de verre de composition 0.10CaO-0.90SiO ₂	96
Figure 5.12 – À gauche : représentation des différentes contributions des espèces d’oxygène pour la RDF Ca-O. À droite : représentation schématique des différents types d’oxygène. ..	97
Figure 5.13 – Coupe transversale des NPs comprises dans le cœur d’une fibre (a) codopé avec du calcium, (b) codopé avec du magnésium, obtenue par microscopie à balayage électronique ³⁰ (MEB). Les cercles rouges indiquent la localisation des nanoparticules.	100
Figure 5.14 – Distribution de la taille des anneaux dans (a) le verre 0.10CaO-0.90SiO ₂ (b) le verre 0.10MgO-0.90SiO ₂ comparée à un verre de silice SiO ₂ . Les symboles sont connectés par une courbe arbitraire.	101
Figure 5.15 – Évolution de la concentration en oxyde des NPs en fonction de la taille de la NP dans les verres 0.10MO-0.90SiO ₂ (M = Ca ou Mg).	102
Figure 5.16 – Coefficients de diffusion de Ca et Mg en fonction de la température, pendant la séparation de phase (entre 1900 K et 2400 K) dans les verres 0.10MO-0.90SiO ₂ (M = Ca ou Mg).	103
Figure 5.17 – Ratio des coefficients de diffusion dans les verres 0.10MO-0.90SiO ₂ (M = Ca ou Mg).	103
Figure 5.18 – RDF et CDF TR-Si et TR-Ca des modèles de verre de composition 0.01TR ₂ O ₃ -0.10CaO-0.89SiO ₂ (TR = Eu ou Er).	105
Figure 5.19 – RDF et CDF TR-O avec et sans codopage en calcium (TR = Eu ou Er).	106
Figure 6.1 – Diagramme de phase du système binaire La ₂ O ₃ -SiO ₂ , issue de l’étude expérimentale de Toropov <i>et al.</i> ¹⁴⁷	112
Figure 6.2 - Densité des verres binaires xCaO-(1-x)SiO ₂ obtenus par simulation avec la partie adaptative du potentiel.	116
Figure 6.3 – RDF et CDF du modèle de verre La ₂ Si ₂ O ₇	117
Figure 6.4 - À gauche : pourcentage des Si à une distance des La supérieure à 4.3 Å (Si démixés) dans les verres xLa ₂ O ₃ -(1-x)SiO ₂ trempés à 0.5 K/ps et dans une distribution aléatoire de même densité que le verre trempé à 0.5 K/ps. La courbe "Différence" met en évidence le phénomène de séparation de phase. À droite : comparaison des courbe "Différence" entre le lanthane et le calcium.	119
Figure 6.5 - RDF et CDF du verre de composition 10La ₂ O ₃ -90SiO ₂	120
Figure 6.6 - Vue représentant le verre 10La ₂ O ₃ -90SiO ₂ simulé. Les atomes de lanthane sont représentés en fonction d’un code couleur relatif à la taille de la nanoparticule (les atomes de silicium et d’oxygène ne sont pas représentés par souci de clarté).	121
Figure 6.7 - Évolution de la composition des nanoparticules en fonction de leur taille dans le verre 10La ₂ O ₃ -90SiO ₂ . Comparaison avec le cas des verres 10MgO-90SiO ₂ et 10CaO-90SiO ₂	123
Figure 6.8 – À gauche : coefficients de diffusion du lanthane dans le verre 0.10La ₂ O ₃ 0.90SiO ₂ , du calcium et du magnésium dans les verres 10MO-0.90SiO ₂ (M = Ca ou Mg), en fonction de	

la température de séparation de phase. À droite : ratio des coefficients de diffusion dans le verre $0.10\text{La}_2\text{O}_3-0.90\text{SiO}_2$ et les verres $10\text{MO}-0.90\text{SiO}_2$ (M = Ca ou Mg).	123
Figure 6.9 - Contribution des différentes espèces d'oxygène à la RDF La-O dans le verre de composition $10\text{La}_2\text{O}_3-90\text{SiO}_2$	125

Liste des tableaux

Tableau 3.1 – Paramètres du potentiel adaptatif pour la modélisation des verres $x\text{MgO}-(1-x)\text{SiO}_2$ et $0.01\text{TR}_2\text{O}_3-0.10\text{MgO}-0.89\text{SiO}_2$ (en <i>italique</i> : paramètres de Pedone <i>et al.</i> ³³ ; en gras : paramètres déterminés par Bidault <i>et al.</i> ³⁶). Les valeurs données en exposant du type d'ion sont les charges partielles. Les charges partielles q et q' de chaque oxygène s'adaptent en fonction de leur propre environnement cationique.	41
Tableau 3.2 – Coefficients d'anisotropie des NPs en fonction de leur taille dans le verre $0.10\text{MgO}-0.90\text{SiO}_2$ et les verres $0.01\text{TR}_2\text{O}_3-0.10\text{MgO}-0.89\text{SiO}_2$	44
Tableau 3.3 – Composition des NPs en fonction de leur taille dans le modèle de verre $0.10\text{MgO}-0.90\text{SiO}_2$	44
Tableau 3.4 – Distribution Q^n des atomes de silicium appartenant aux NPs dans le modèle de verre de composition $0.10\text{MgO}-0.90\text{SiO}_2$	45
Tableau 3.5 – Distance interatomique Mg-O et nombre de coordination en oxygène du calcium, noté $N_{\text{Mg-O}}$, dans le verre $0.10\text{MgO}-0.90\text{SiO}_2$ en fonction de la taille de la NP (cutoff Mg-O = 2.90 Å).	48
Tableau 3.6 – Distribution des ions Mg^{2+} dans les différents sites de coordination dans le verre $0.10\text{MgO}-0.90\text{SiO}_2$ en fonction de la taille de la NP.	48
Tableau 3.7 – Composition des NPs en fonction de leur taille dans le modèle de verre $0.01\text{TR}_2\text{O}_3-0.10\text{MgO}-0.89\text{SiO}_2$	49
Tableau 3.8 – Agrégation des ions TR^{3+} dans le modèle de verre codopé en Mg et dans le verre dopé (sans Mg).	50
Tableau 4.1 – Coefficient d'anisotropie et de linéarité des NPs dans le verre de composition $0.01\text{Er}_2\text{O}_3-0.10\text{MgO}-0.89\text{SiO}_2$ et dans les fibres étirées à 1600 K, 1700 K et 1800 K et avec un taux d'étirage $v = 5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ constant. Les valeurs moyennes de ces coefficients sont obtenues pour les NPs ayant au moins une taille de 28 atomes de Mg.	64
Tableau 4.2 – Pourcentage des NPs orientées selon l'axe d'étirage dans le verre de composition $0.01\text{Er}_2\text{O}_3-0.10\text{MgO}-0.89\text{SiO}_2$ et dans les fibres étirées à 1600 K, 1700 K et 1800 K et avec un taux d'étirage $v = 5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ constant. Les valeurs moyennes de ces pourcentages sont obtenues pour les NPs ayant au moins une taille de 28 atomes de Mg.	65
Tableau 4.3 – Coefficient d'anisotropie et de linéarité des NPs dans le verre de composition $0.01\text{Er}_2\text{O}_3-0.10\text{MgO}-0.89\text{SiO}_2$ et dans les fibres étirées à $5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$, 10^9 s^{-1} et 10^{10} s^{-1} et avec une température constante $T = 1700 \text{ K}$. Les valeurs moyennes de ces coefficients sont obtenues pour les NPs ayant au moins une taille de 28 atomes de Mg.	68
Tableau 4.4 – Pourcentage des NPs orientées selon l'axe d'étirage dans le verre de composition $0.01\text{Er}_2\text{O}_3-0.10\text{MgO}-0.89\text{SiO}_2$ et dans les fibres étirées à $5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$, 10^9 s^{-1} et 10^{10}	

s⁻¹ et avec une température constante T = 1700 K. Les valeurs moyennes de ces pourcentages sont obtenues pour les NPs ayant au moins une taille de 28 atomes de Mg. 69

Tableau 4.5 – Nombre d’atomes de magnésium, d’oxygène et de silicium, et composition de chaque nanoparticule de 25 Å de rayon..... 70

Tableau 4.6 – Distribution en taille des NPs présentes dans les modèles de fibres MgNP-1, MgNP-2 et MgNP-3..... 73

Tableau 5.1 - Charge partielle de chaque ion contenu dans une maille élémentaire d'un cristal de wollastonite CaSiO₃..... 82

Tableau 5.2 – Comparaison entre les structures cristallines de silicates de calcium expérimentales (en *italique*) et modélisées (en gras). 84

Tableau 5.3 – Paramètres du potentiel adaptatif pour la modélisation des verres xCaO-(1-x)SiO₂ (en *italique* : paramètres de Pedone *et al.*³³ ; en gras : nouveaux paramètres pour l’interaction Ca-O). Les valeurs données en exposant du type d’ion sont les charges partielles. Les charges partielles q et q’ de chaque oxygène s’adapte en fonction de leur propre environnement cationique. 84

Tableau 5.4 – Densité des verres de composition xCaO-(1-x)SiO₂ modélisés par DM, à 300 K et 1 bar. 85

Tableau 5.5 - Distances CaO et coordinations en oxygène du calcium issues de différentes études expérimentales et modélisées pour le verre de wollastonite CaSiO₃. 89

Tableau 5.6 - Pourcentage des Si à une distance des Ca supérieure à 4.3 Å (c'est-à-dire les Si démixés) dans les verres xCaO-(1-x)SiO₂ trempés à 0.5 K/ps et dans une distribution aléatoire de même composition et de même densité que le verre trempé à 0.5 K/ps. 91

Tableau 5.7 – Composition des nanoparticules en fonction de leur taille dans le modèle de verre 0.10CaO-0.90SiO₂. 95

Tableau 5.8 – Distribution de Qⁿ des atomes de silicium appartenant aux NPs du modèle de verre de composition 0.10CaO-0.90SiO₂. 95

Tableau 5.9 – Distance interatomique Ca-O et nombre de coordination en oxygène du calcium, noté N_{Ca-}, dans le verre 0.10CaO-0.90SiO₂ en fonction de la taille de la NP (cutoff Ca-O = 3.05 Å). 98

Tableau 5.10 – Distribution des ions Ca²⁺ dans les différents sites de coordination dans le verre 0.10CaO-0.90SiO₂ en fonction de la taille de la NP..... 98

Tableau 5.11 – Intervalle de volume des NPs en fonction de leur taille dans les verres modélisés 0.10MO-0.90SiO₂. Le volume moyen des NPs pour chaque classe de taille est indiqué entre parenthèses et en *italique*. 100

Tableau 5.12 – Composition des nanoparticules en fonction de leur taille dans le modèle de verre 0.01TR₂O₃-0.10CaO-0.89SiO₂..... 104

Tableau 5.13 - Détails de la coordinence Eu-O en fonction de la taille de la NP dans le verre 0.01Eu₂O₃-0.10CaO-0.89SiO₂ : distribution en fonction des différentes espèces d'oxygène et des sites de coordination. 107

Tableau 5.14 - Détails de la coordinence Er-O en fonction de la taille de la NP dans le verre 0.01Er ₂ O ₃ -0.10CaO-0.89SiO ₂ : distribution en fonction des différentes espèces d'oxygènes et des sites de coordination.....	107
Tableau 5.15 - Statistique globale sur le clustering des terres rares pour les verres codopés en calcium et les verres dopés (sans calcium). Les valeurs en (<i>italique</i>) correspondent au clustering des terres rares des verres codopés en magnésium.	108
Tableau 5.16 – Agrégation des ions TR ³⁺ en fonction de la taille des NPs dans le modèle de verre 0.01TR ₂ O ₃ -0.10MgO-0.89SiO ₂	108
Tableau 5.17 - Comparaison entre l'agrégation évaluée dans les plus grosses NPs (126 Ca et plus) et celle évaluée dans un verre dopé terre rare (sans calcium), avec une concentration en TR équivalente à celle trouvée dans les plus grosses NPs.	109
Tableau 6.1 - Charge partielle de chaque ion contenu dans une maille élémentaire d'un cristal de A-La ₂ Si ₂ O ₇	113
Tableau 6.2 - Propriétés structurales expérimentales (en gras) servant à l'ajustement des paramètres de la liaison La-O, et comparaison avec les propriétés modélisées (en <i>italique</i>) avec les paramètres Morse du tableau 6.3 (charge de l'ion La ³⁺ fixée à +2.1e).	115
Tableau 6.3 – Paramètres du potentiel adaptatif pour la modélisation des verres xLa ₂ O ₃ -(1-x)SiO ₂ (en <i>italique</i> : paramètres de Pedone <i>et al.</i> ³³ ; en gras : nouveaux paramètres pour l'interaction La-O). Les valeurs données en exposant du type d'ion sont les charges partielles. Les charges partielles q et q' de chaque oxygène s'adaptent en fonction de leur propre environnement cationique.	115
Tableau 6.4 – Densité des verres de composition xLa ₂ O ₃ -(1-x)SiO ₂ modélisés par DM, à 300 K et 1 bar.....	116
Tableau 6.5 - Distances de liaison La-O et coordinations en oxygène du lanthane pour différents silicates de lanthane cristallins et vitreux.....	118
Tableau 6.6 - Pourcentage des Si à une distance des La supérieure à 4.3 Å (c'est-à-dire les Si démixés) dans les verres xLa ₂ O ₃ -(1-x)SiO ₂ trempés à 0.5 K/ps et dans une distribution aléatoire de même densité que le verre trempé à 0.5 K/ps.....	119
Tableau 6.7 – Intervalle de volume des NPs en fonction de leur taille dans les verres 0.10La ₂ O ₃ -0.90SiO ₂ , 0.10CaO-0.90SiO ₂ et 0.10MgO-0.90SiO ₂ . Le volume moyen des NPs pour chaque classe de tailles est indiqué entre parenthèses et en <i>italique</i>	121
Tableau 6.8 – Composition des nanoparticules en fonction de leur taille dans le modèle de verre 0.10La ₂ O ₃ -0.90SiO ₂	122
Tableau 6.9 – Détails de la distribution de Q ⁿ des atomes de silicium appartenant aux nanoparticules dans le verre 10La ₂ O ₃ - 90SiO ₂ . En <i>italique</i> : distribution des Q ⁿ dans les plus grosses NPs du verre 0.10CaO-0.90SiO ₂	124
Tableau 6.10 – Distance interatomique La-O et nombre de coordination en oxygène du calcium, noté N _{La-O} , dans le verre 0.10LaO-0.90SiO ₂ en fonction de la taille de la NP (cutoff La-O = 3.05 Å).....	125

Tableau 6.11 – Distribution des ions La^{3+} dans les différents sites de coordination dans le verre $0.10\text{LaO}-0.90\text{SiO}_2$ en fonction de la taille de la NP. 125

Titre : Formation et étirage de nanoparticules de différents oxydes formées *in situ* par séparation de phase dans la silice dopée terre rare : étude par dynamique moléculaire.

Mots clés : dynamique moléculaire, verre de silice, séparation de phase, nanoparticule, terre rare, oxyde.

Résumé : Le développement de fibres optiques avec des propriétés spectroscopiques « augmentées » est envisagé en encapsulant des ions de terre rare dans des nanoparticules (NPs) d'oxydes. Cette technique vise à façonner la réponse de luminescence des ions de terre rare à travers le contrôle de leur environnement. Ces NPs sont formées *in situ* par séparation de phase dans la silice dopée terre rare lors de la fabrication de la préforme. Cependant, le développement de ces fibres se heurte au problème de la gestion de la transparence : les NPs doivent être les plus petites possible pour minimiser les pertes induites par diffusion de la lumière. Le processus d'étirage de la préforme en fibre est alors mis à profit pour contrôler la taille des NPs, qui peuvent s'allonger et se fragmenter en plus petites NPs lors de l'étirage.

Dans ce contexte, des simulations de dynamique moléculaire ont été menées en utilisant un potentiel d'interaction permettant de reproduire le phénomène de séparation de phase dans des mélanges silicatés (MgO-SiO_2 , CaO-SiO_2 et $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$). La taille, la morphologie, la structure et la composition des NPs de ces systèmes sont étudiées. Nous avons montré que les ions de terre rare sont majoritairement localisés dans les NPs, avec un degré d'agrégation restant limité. Par ailleurs, une dépendance de la composition chimique des nanoparticules avec leur taille est observée. Le processus d'étirage révèle un allongement selon l'axe d'étirage et une fragmentation des plus grosses NPs. Ces résultats constituent un guide pertinent pour le développement de futurs matériaux.

Title : Formation and drawing of different oxides nanoparticles formed *in situ* by phase separation in rare earth doped silica : study by molecular dynamics.

Keywords : molecular dynamics, silica glass, phase separation, nanoparticle, rare earth, oxide.

Abstract : The development of optical fibers with « enhanced » spectroscopic properties is considered by encapsulating rare earth ions in oxide nanoparticles (NPs). This technique aims to tailor the luminescence response of rare earth ions through the control of their environment. These NPs are formed *in situ* by phase separation in rare earth doped silica during the preparation of the preform. However, the development of these fibers is confronted with the problem of transparency management: the NPs must be as small as possible to minimize the losses induced by light scattering. The drawing process of the preform to the fiber is then used to control the size of the NPs, which can elongate and break-up into smaller NPs during the drawing step.

In this context, molecular dynamics simulations were carried out using an interaction potential designed to reproduce the phase separation phenomenon in silicate melts (MgO-SiO_2 , CaO-SiO_2 and $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$). The size, the morphology, the structure, and the composition of the NPs in these systems are studied. We have shown that rare earth ions are mainly localized in NPs, with a clustering trend which remain limited. Also, a dependence of the chemical composition of the nanoparticles on their size is observed. The drawing process reveals an elongation along the drawing axis and a break-up of the larger NPs. These results constitute a relevant guide for the development of new materials.