

Simulation par Dynamique Moléculaire de la Structure de Verres dopés Terre Rare

Stéphane CHAUSSEDENT

A. MONTEIL, N. GAUMER, D. GUICHAOUA, X. BIDAULT, T. S. DOS SANTOS

Laboratoire de Photonique d'Angers [LPhiA]

Atelier « Terres Rares » - Nice - 10-11 septembre 2012

- **Contexte et démarche**
- **Techniques et Méthodologie**
 - ▶ Dynamique Moléculaire
 - ▶ Luminescence et simulation
- **Principaux résultats**
 - ▶ Silicate de plomb
 - ▶ Aluminosilicate
 - ▶ Dévitrification de PbF_2
 - ▶ Séparation de phase dans $\text{SiO}_2\text{-HfO}_2$
- **Conclusions & Perspectives**

- **Contexte et démarche**
- **Techniques et Méthodologie**
 - ▶ Dynamique Moléculaire
 - ▶ Luminescence et simulation
- **Principaux résultats**
 - ▶ Silicate de plomb
 - ▶ Aluminosilicate
 - ▶ Dévitrification de PbF_2
 - ▶ Séparation de phase dans $\text{SiO}_2\text{-HfO}_2$
- **Conclusions & Perspectives**

► Problématique générale :

Caractériser et comprendre la relation entre la luminescence et la structure de verres dopés terre rare.

Pourquoi ?

■ Applications technologiques

Photonique
(*fibres dopées, guides plans, lasers...*)

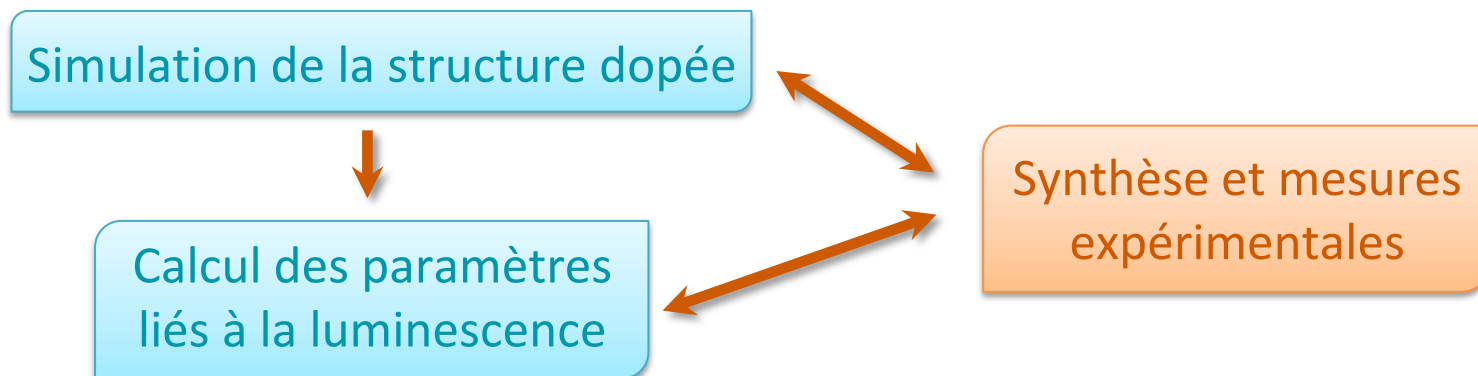
■ Aspects fondamentaux

Sonde structurale
(*compréhension des mécanismes, analogues des actinides...*)

► Techniques couramment utilisées :

- *Diffraction X, neutrons* (exploitation difficile / taux de dopage)
- *EXAFS* (informations sur la coordination et les distances RE-O)
- *Photoluminescence* (besoin de modèles pour interpréter)

- ▶ Démarche originale développée :



- Travaux de *Brawer et Weber* [1981]

BeF₂:Eu³⁺ : premiers calculs de champ cristallin à partir de simulations par DM

- Avancées continues liées à

- l'évolution des moyens de calcul (*plusieurs centaines de milliers d'atomes*)
- l'évolution des modèles (*potentiels d'interaction, champ cristallin...*)

- Problématiques actuelles :

- systèmes plus complexes : codopage, verre à composants multiples...
- systèmes plus étendus : agrégation, séparation de phase, céramisation...

- **Contexte et démarche**
- **Techniques et Méthodologie**
 - ▶ Dynamique Moléculaire
 - ▶ Luminescence et simulation
- **Principaux résultats**
 - ▶ Silicate de plomb
 - ▶ Aluminosilicate
 - ▶ Dévitrification de PbF_2
 - ▶ Séparation de phase dans $\text{SiO}_2\text{-HfO}_2$
- **Conclusions & Perspectives**

Dynamique Moléculaire

La simulation par Dynamique Moléculaire (DM) classique est devenue une technique éprouvée.

Depuis les travaux de Woodcock *et al.* [1976], elle a contribué à :

- ▶ comprendre les propriétés structurales et dynamiques de systèmes désordonnés ;
- ▶ interpréter des résultats expérimentaux ;
- ▶ valider des modèles ou des théories ;
- ▶ extrapoler des conditions expérimentales difficiles d'accès.

La DM classique est relativement simple à mettre en œuvre :

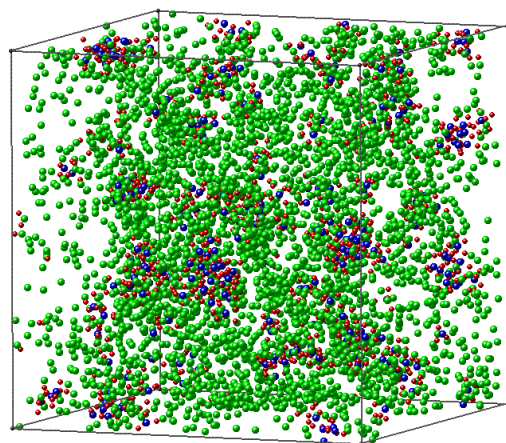
- ▶ accès à des structures comportant **plusieurs centaines de milliers d'atomes** ;
- ▶ accès à la **dynamique du système**.

■ **Principes et méthodologie**

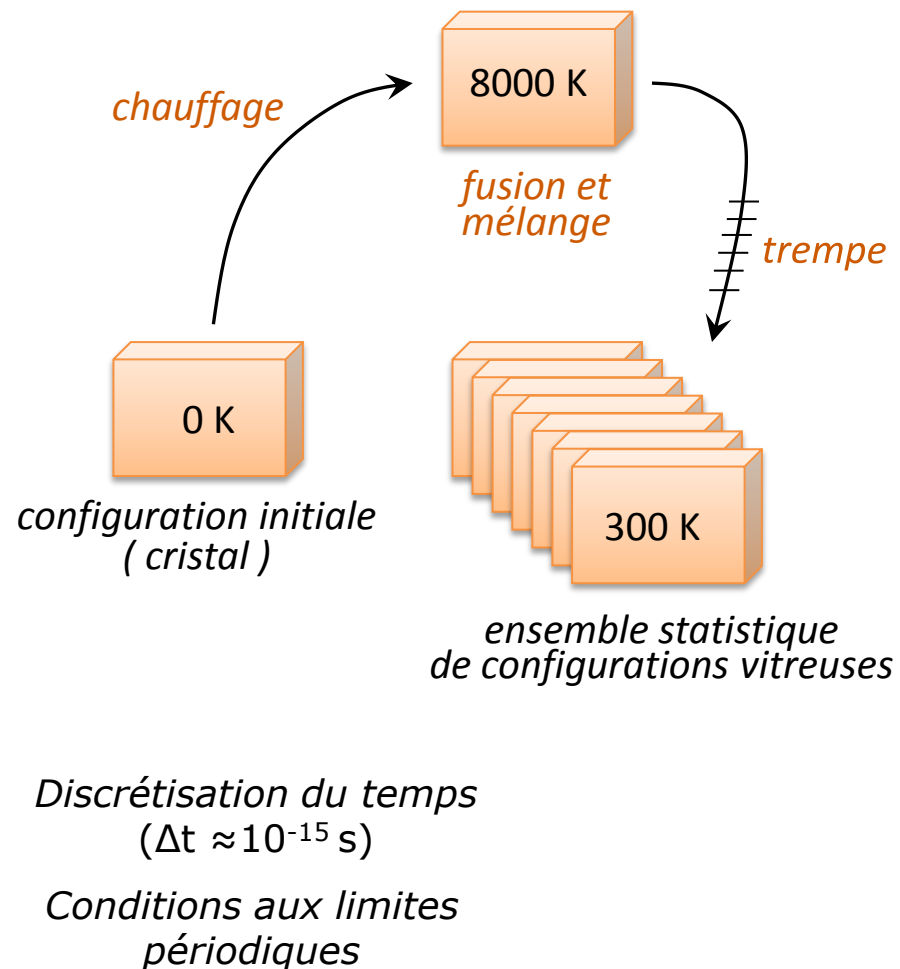
données
- espèces
- température
- pression (densité)
- potentiels d'interaction
- ...

$$\vec{F}_i = m_i \vec{\gamma}_i = -\vec{\nabla} V_{i \leftarrow j}$$

Intégration des équations de Newton



NVE
NVT
NPT

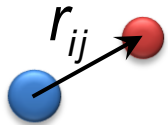


DL_POLY [Smith et al. – CCLRC – Daresbury, UK]

- Choix des potentiels d'interaction :

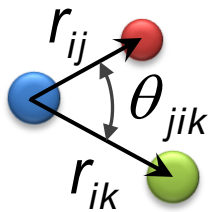
potentiels effectifs à 2 et 3 corps

$$V_i = \sum_j V^{(2)}(r_{ij}) + \sum_{j,k} V^{(3)}(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik})$$



$$V^{(2)}(r_{ij}) = A_{ij} \exp(-r_{ij}/\rho_{ij}) + \frac{q_i q_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \operatorname{erfc}(r_{ij}/\beta_{ij})$$

[BMH modifié]



$$V^{(3)}(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) = \lambda_{jik} \exp\left(\frac{\gamma_{ij}}{r_{ij} - r_i^c} + \frac{\gamma_{ik}}{r_{ik} - r_i^c}\right) \times (\cos \theta_{jik} - \cos \theta_0)^2$$

[Garofalini]

- Paramétrage :

Etudes antérieures, optimisation sur la base de données expérimentales, simulation de phases cristallines, reconstruction de signaux expérimentaux.

■ Caractérisation des structures simulées

- ▶ Fonctions de distribution :

RDF : fonction de distribution radiale $g_{\alpha\beta}(r) = \frac{1}{4\pi\rho_{\beta}r^2} \frac{d\langle N_{\alpha\beta}(r) \rangle}{dr}$

CDF : fonction de distribution cumulée $n_{\alpha\beta}(r) = \int_0^r d\langle N_{\alpha\beta}(r') \rangle$

ADF : fonction de distribution angulaire $a_{\alpha\beta\gamma}(\theta) = \frac{1}{N_a} \sum_{i=1}^{N_a} \delta(\theta - (\theta_{\alpha\beta\gamma})_i)$

- ▶ Visualisations 3D (PCMOL, VMD)
- ▶ Propriétés dynamiques (MSD, coefficients de diffusion...)
- ▶ Routines de calcul *ad hoc*

Statistiques d'anneaux, d'agrégation, typologie des oxygènes...

- ▶ Reconstruction de signaux expérimentaux (EXAFS, DRX, diffusion de neutrons, luminescence...)

- Contexte et démarche
- **Techniques et Méthodologie**
 - ▶ Dynamique Moléculaire
 - ▶ Luminescence et simulation
- Principaux résultats
 - ▶ Silicate de plomb
 - ▶ Aluminosilicate
 - ▶ Dévitrification de PbF_2
 - ▶ Séparation de phase dans $\text{SiO}_2\text{-HfO}_2$
- Conclusions & Perspectives

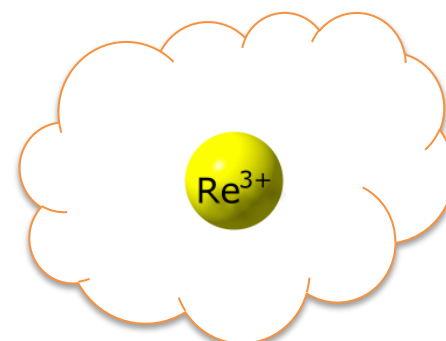
Luminescence et simulation

■ Théorie du champ cristallin

- Hamiltonien de l'ion introduit dans une **matrice** :

$$H = H_0 + H_1 + H_{s-o} + H_{CF}$$

le champ électrostatique vu par l'ion luminescent est traité comme une perturbation



levée de dégénérescence des niveaux d'énergie (*splitting Stark*)

$$H_{CF} = \sum_{i=1}^N V(\mathbf{r}_i) = \sum_{i=1}^N -e \int \frac{\rho(\mathbf{R})}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}_i|} d\mathbf{R}$$

$\rho(\mathbf{R})$ → distribution de charge de l'environnement

\mathbf{r}_i → localisation des électrons de la couche 4f

$$H_{CF} = \sum_{k,q} A_{kq} \sum_i r_i^k C_q^{(k)}(\mathbf{r}_i) \left\{ \begin{array}{l} C_q^{(k)}(\mathbf{r}_i) = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_{kq}(\theta_i, \varphi_i) \\ A_{kq} = -e \int (-1)^q \rho(\mathbf{R}) \frac{C_{-q}^{(k)}(\mathbf{R})}{R^{k+1}} d\mathbf{R} \end{array} \right.$$

■ *Modèle de charges ponctuelles*

La distribution de charge autour le l'ion luminescent est considérée comme un ensemble discret de charges ponctuelles :

$$A_{kq} = -e \int (-1)^q \rho(\mathbf{R}) \frac{C_{-q}^{(k)}(\mathbf{R})}{R^{k+1}} d\mathbf{R} = -e^2 \sum_j (-1)^q q_j \frac{C_{-q}^{(k)}(\mathbf{R}_j)}{R_j^{k+1}} \quad \begin{array}{l} k = 2, 4, 6 \\ 0 \leq q \leq k \end{array}$$

- ▶ On dispose d'un ensemble de paramètres qui rend compte du potentiel électrostatique subi par le site occupé par l'ion terre rare.

■ *Informations recueillies sur les sites*

- ▶ **Symétrie du site** selon le groupe de symétrie, un certain nombre de paramètres A_{kq} s'annulent.
- ▶ **Force de champ cristallin** quantité scalaire, invariante par rotation, qui prend en compte l'ensemble des paramètres de champ cristallin.

$$S_{CF} = \sqrt{\frac{1}{3} \sum_{k=2,4,6} S_k^2} \quad S_k^2 = \frac{1}{2k+1} \left(A_{k0}^2 + 2 \sum_{q>0}^k |A_{kq}|^2 \right)$$

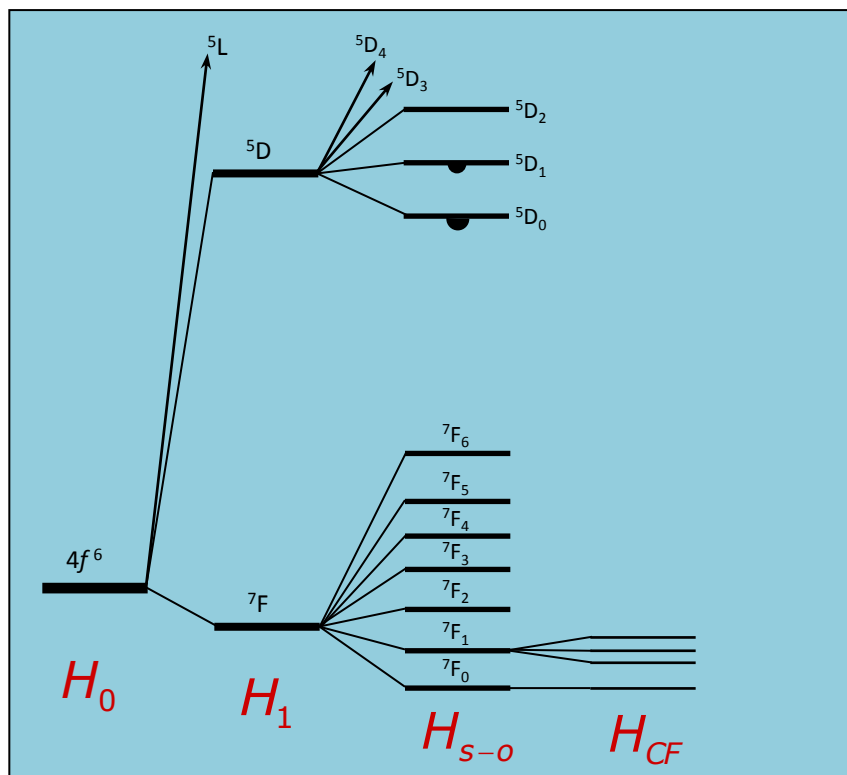
Cette force est à reliée à l'intensité du splitting des multiplets et à l'élargissement inhomogène des transitions d'un spectre d'émission.

■ *Exploitation des données*

- ▶ Les **environnements simulés par DM** permettent le calcul de l'ensemble des paramètres A_{kq} pour chacun des sites luminescents.
- ▶ **Analyse statistique** : distinction de différentes classes de site en fonction de
 - la coordination
 - la structure angulaire locale
 - la composition locale (nature des 2nd voisins, OP, ONP...)
- ▶ Calcul de la **levée de dégénérescence** pour chacun des ions terre rare.
- ▶ Calcul des **probabilités de transitions** entre chaque niveau *Stark*.
- ▶ Reconstruction d'un **spectre d'émission** (global, par type de site...)

■ **L'euporium comme sonde structurale**

Un diagramme énergétique simple



Utilisation de la base des fonctions d'onde de l'ion libre

$$|SLJM_J\rangle$$



Diagonalisation de la matrice

$$\langle SLJM_J | H_{CF} | S' L' J' M'_J \rangle$$



(valeurs propres)
niveaux *Stark*

(vecteurs propres)
fonctions d'ondes

■ Reconstruction d'un spectre d'émission

On calcule les intensités de transition radiative entre chaque niveau Stark :

$$S_{ab} = \left| \langle a | \mu \cdot \hat{\varepsilon} | b \rangle \right|^2$$

$$S_{ab}^{DE} = \left| \langle a | \mu_e \cdot \hat{\varepsilon}_E | b \rangle \right|^2 \quad \swarrow \searrow \quad S_{ab}^{DM} = \left| \langle a | \mu_m \cdot \hat{\varepsilon}_B | b \rangle \right|^2$$

On en déduit les probabilités de transition :

$$A_{ab} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{32\pi^3\sigma_{ab}^3}{3\hbar} \left[\frac{n(n^2 + 2)^2}{9} S_{ab}^{DE} + n^3 S_{ab}^{DM} \right]$$

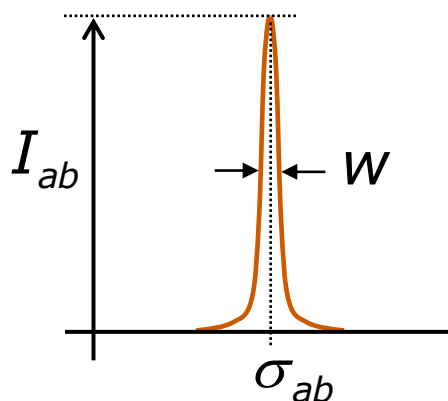
■ Reconstruction d'un spectre d'émission

L'intensité globale d'une transition est alors définie comme :

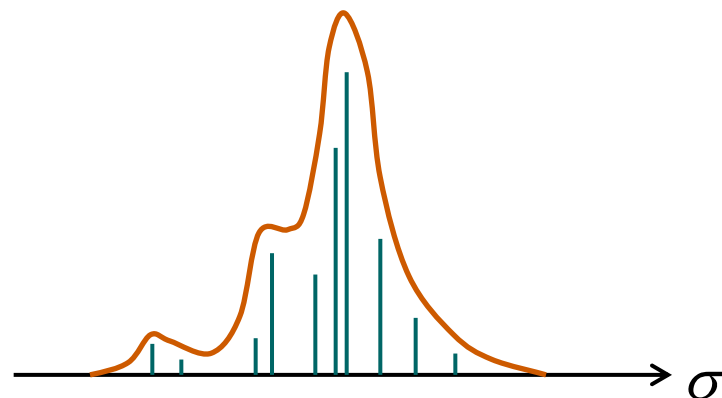
$$I_{ab} = \beta_{ab} A_{ab} \quad \text{où} \quad \beta_{ab} = \frac{A_{ab}}{\sum_{a,b} A_{ab}}$$

On affecte une lorentzienne à chaque intensité :

$$\Xi(\sigma) = \frac{W^2}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{a,b} \frac{I_{i,ab}}{W^2 + 4(\sigma - \sigma_{i,ab})^2}$$



convolution sur
tous les sites



- **Contexte et démarche**
- **Techniques et Méthodologie**
 - ▶ Dynamique Moléculaire
 - ▶ Luminescence et simulation
- **Principaux résultats**
 - ▶ Silicate de plomb
 - ▶ Aluminosilicate
 - ▶ Dévitrification de PbF_2
 - ▶ Séparation de phase dans $\text{SiO}_2\text{-HfO}_2$
- **Conclusions & Perspectives**

Silicate de plomb dopé Eu^{3+}

En collaboration avec J.A. Capobianco (*Concordia University – Montréal*)

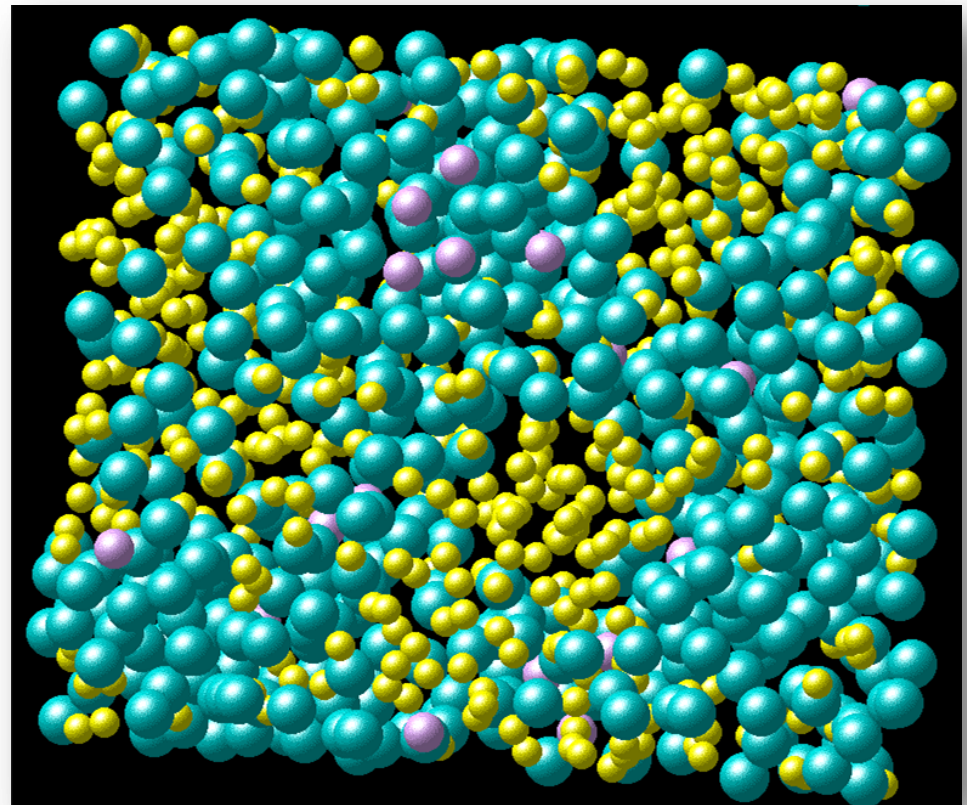
Simulation par DM pour caractériser la structure du mélange binaire :


formation de 2 réseaux


Etude de la distribution des ions luminescents :


agrégation des ions Eu^{3+} dans le réseau de PbO

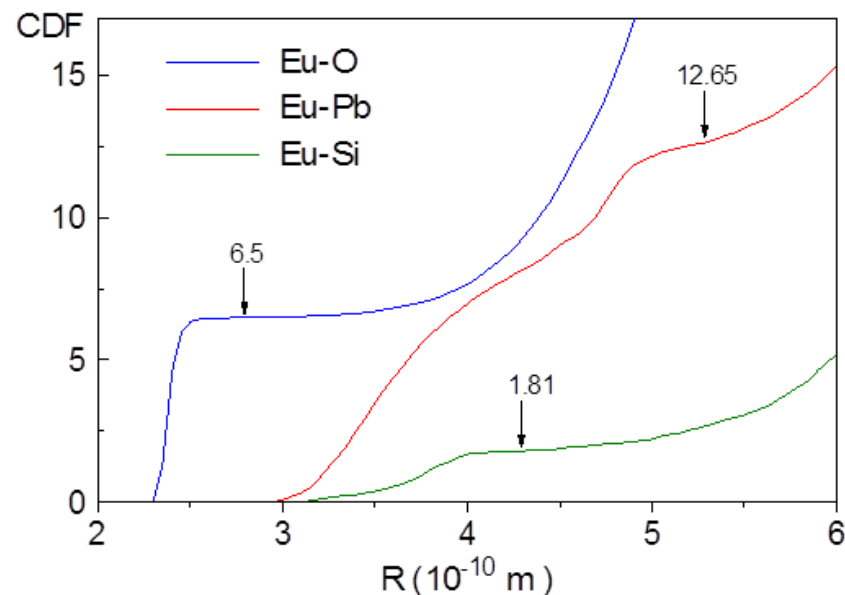
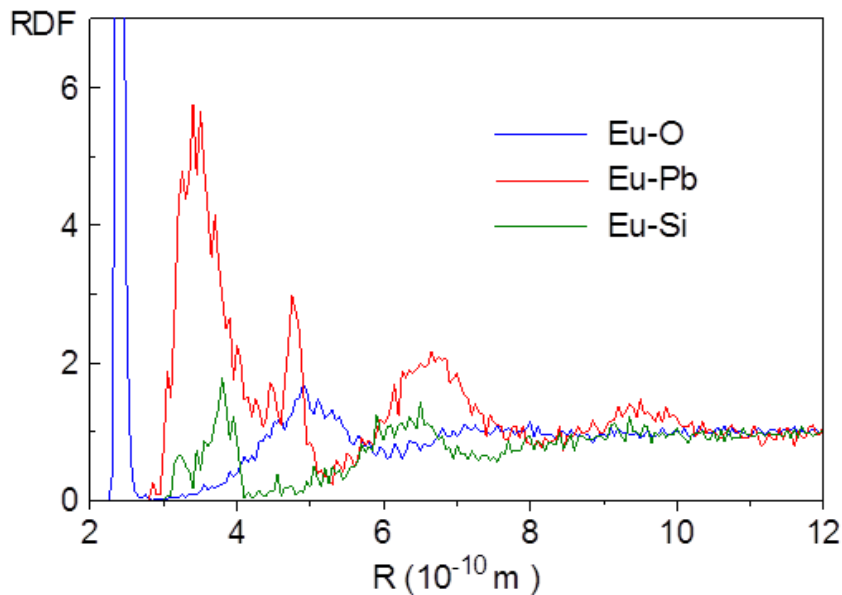
Caractérisation quantitative de la structure locale...



 Pb^{2+} (x 474)

 Si^{4+} (x 504)

 Eu^{3+} (x 20)

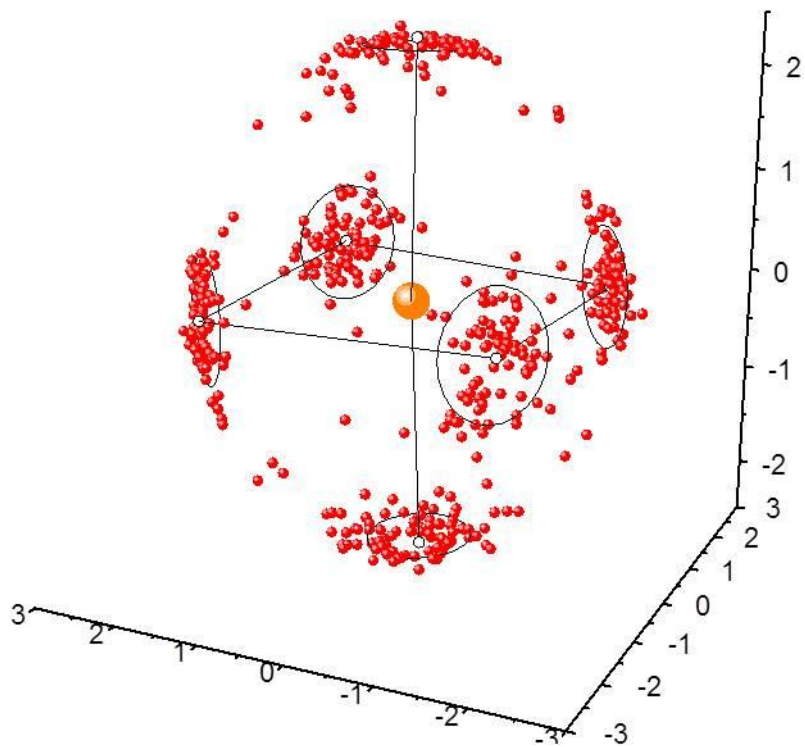


■ 1^{re} sphère de coordination très bien définie : $N_{Eu-O} = 6,5$

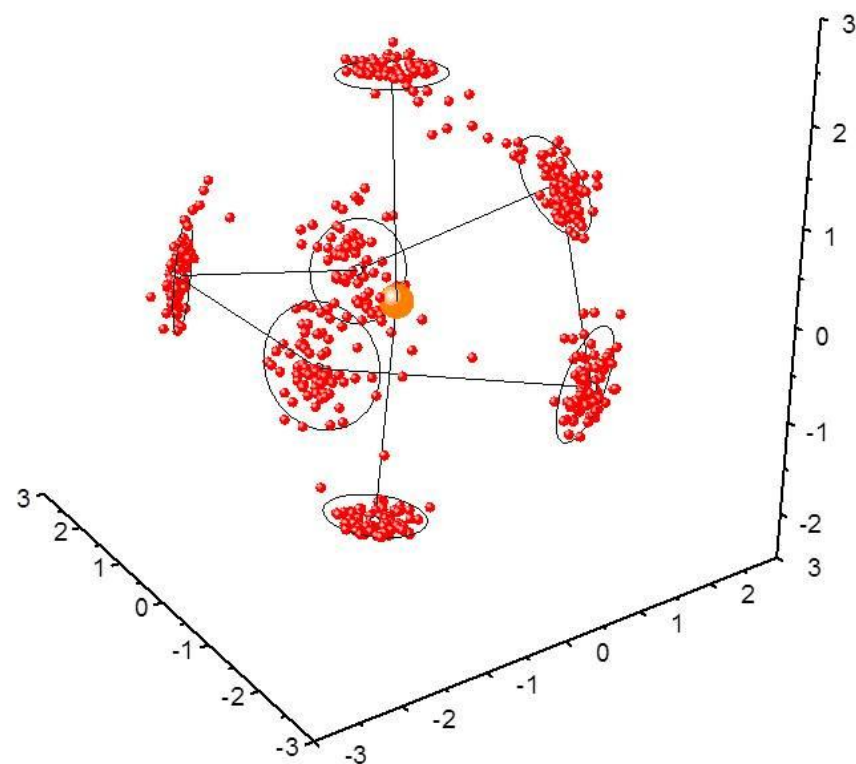
■ 2^e sphère de coordination essentiellement composée de Pb

Quel type d'arrangement autour des Eu³⁺ ?

Quel lien avec la distribution des Eu³⁺ ?

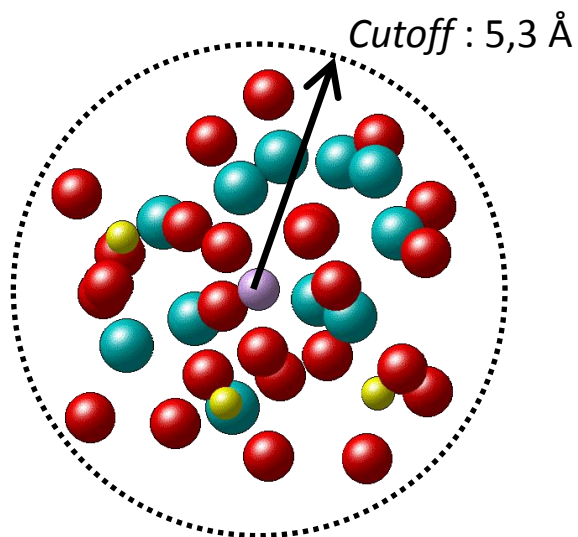


■ Coordination 6 (50%)

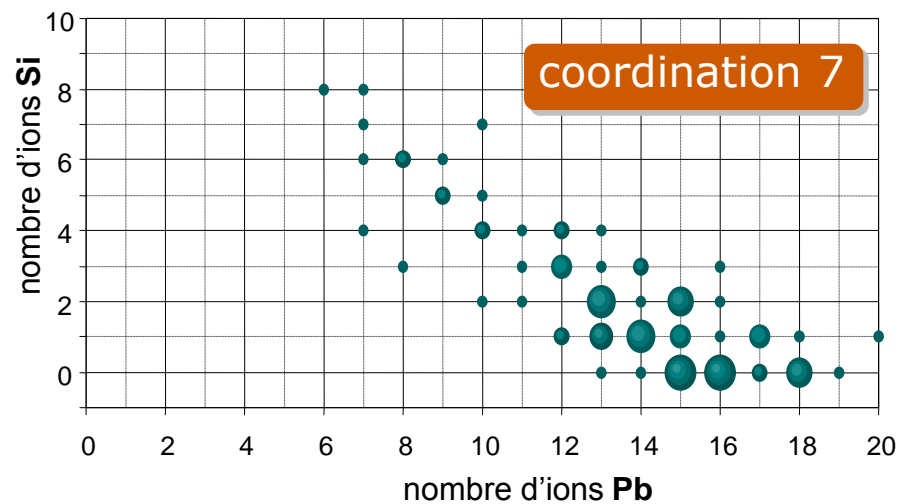
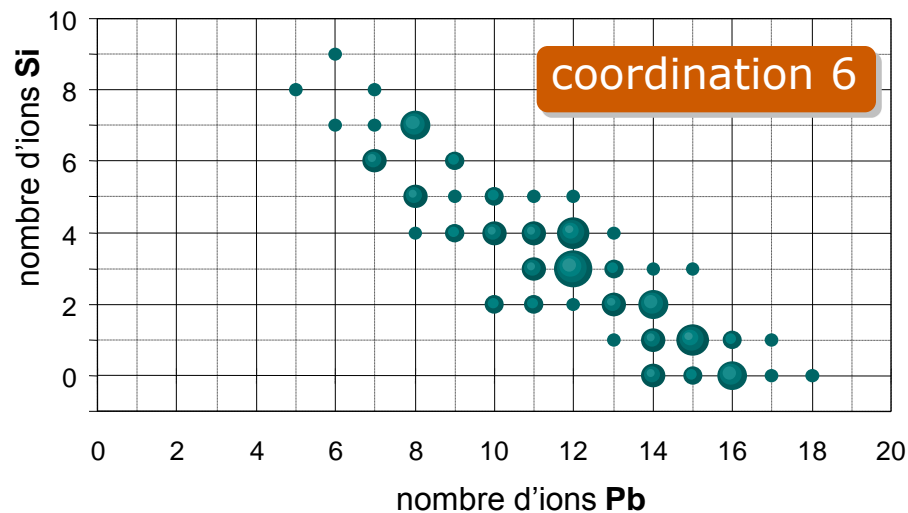


■ Coordination 7 (50%)

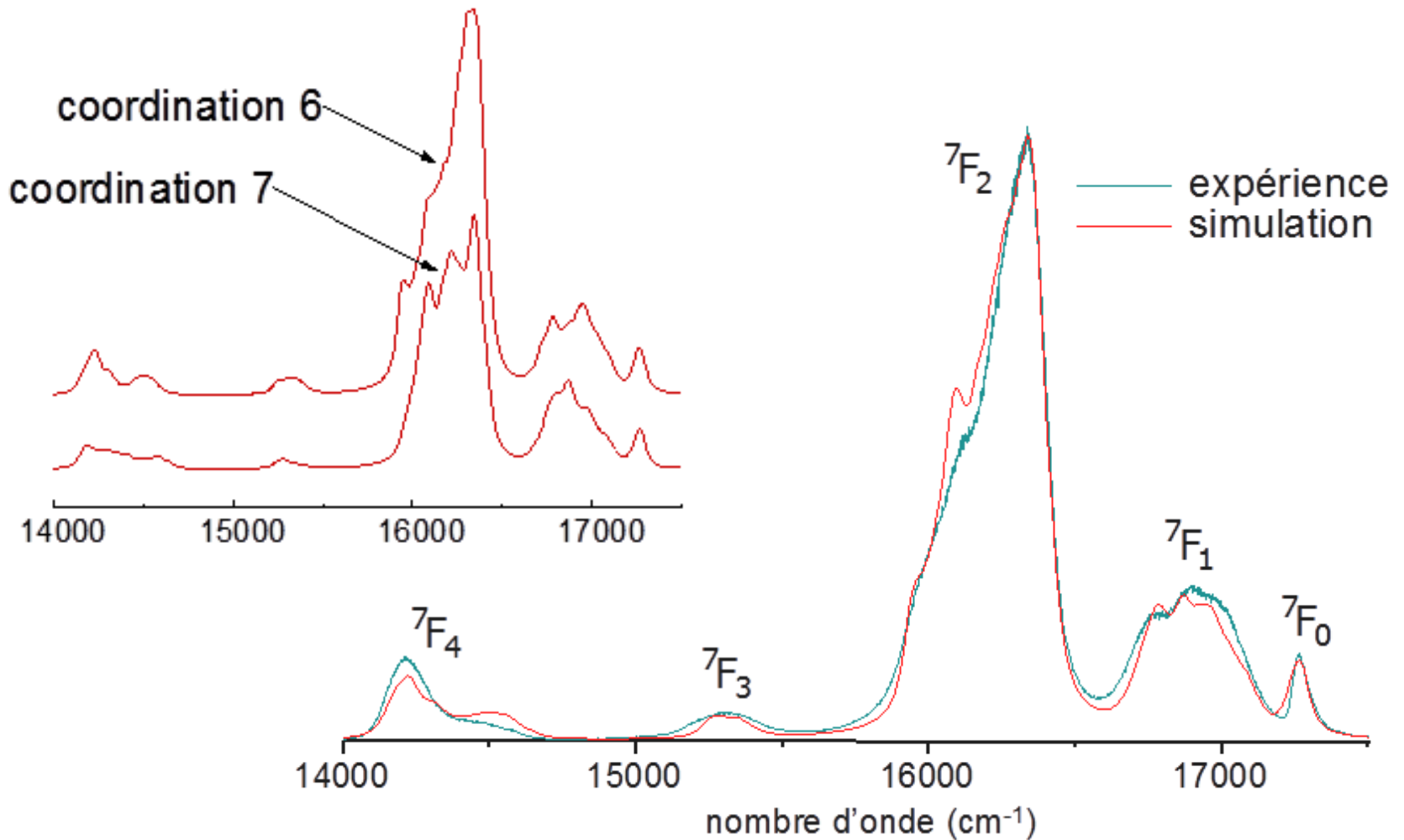
■ 2^e sphère de coordination de Eu³⁺



Les ions Eu³⁺ en coordination 7 sont insérés dans le réseau PbO alors que ceux en coordination 6 se trouvent à la frontière entre les deux réseaux PbO & SiO₂.



■ Simulation du spectre d'émission $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$



- **Contexte et démarche**
- **Techniques et Méthodologie**
 - ▶ Dynamique Moléculaire
 - ▶ Luminescence et simulation
- **Principaux résultats**
 - ▶ Silicate de plomb
 - ▶ Aluminosilicate
 - ▶ Dévitrification de PbF_2
 - ▶ Séparation de phase dans $\text{SiO}_2\text{-HfO}_2$
- **Conclusions & Perspectives**

Aluminosilicate dopé Eu^{3+} et Er^{3+}

■ Objectifs

Etude de l'effet du codopage aluminium sur l'agrégation de la terre rare.

Une synthèse par voie **sol-gel** permet d'atteindre des **concentrations de terre rare plus élevées**. Mais l'**agrégation** est la limite à l'augmentation du dopage.

Le **codopage aluminium** permet de repousser cette limite :

Quel mécanisme ?

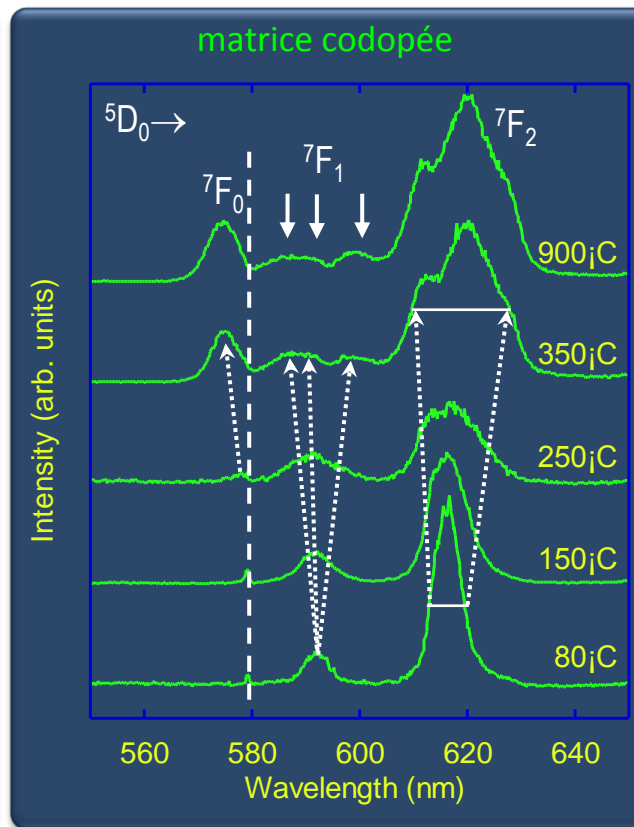
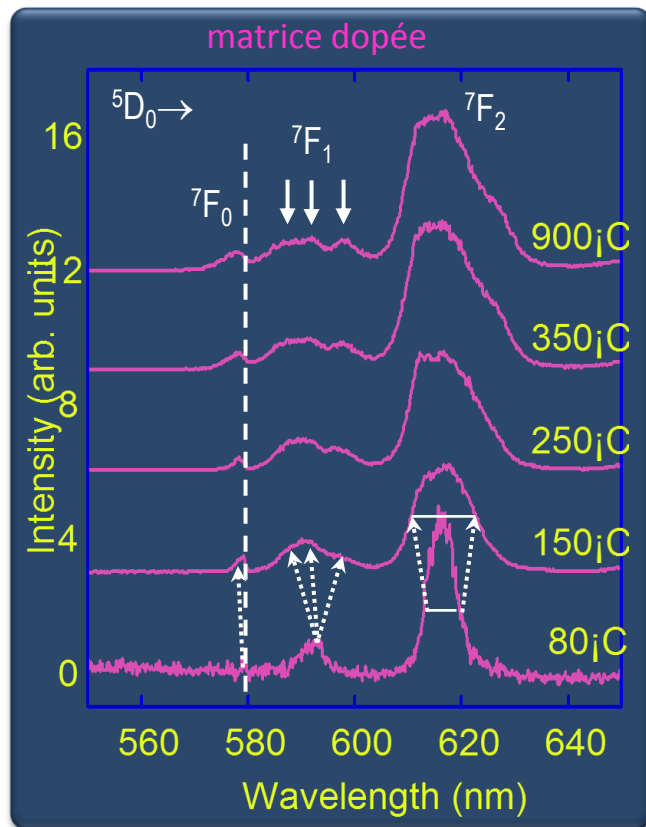
L'aluminium disperse-t-il les ions terre rare ?

Comment modifie-t-il l'environnement local de la terre rare ?

■ Synthèse des échantillons

- ▶ par voie sol-gel : échantillons massifs (SiO_2 dopée Eu^{3+} , codopée Al^{3+})
- ▶ par DM : compositions et concentrations comparables.

■ Spectres d'émission de Eu^{3+}

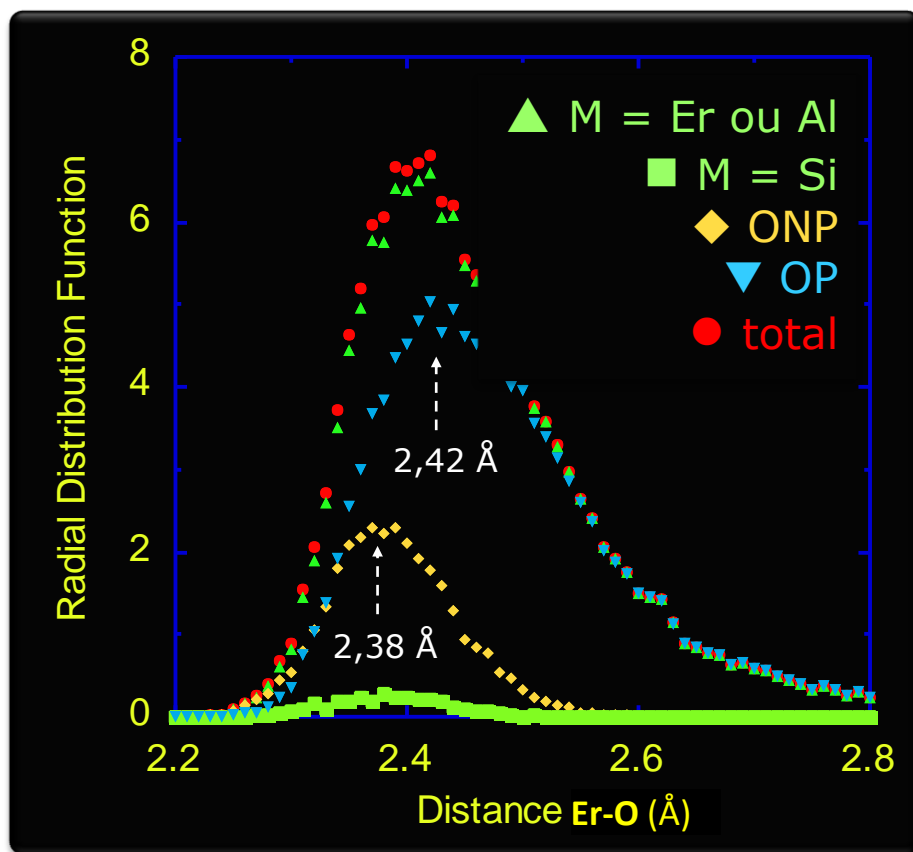


Le codopage Al...

- augmente la température de transition [*rétenion des groupements OH*]
- affecte l'intensité, l'élargissement inhomogène et le *splitting* des transitions
- rend les déclin non-exponentiels

Le codopage aluminium modifie la structure et la diversité des sites luminescents

■ Environnement local de la terre rare (échantillons numériques)



types de lien Er O-M

Environnement local de Er

$\langle \text{Er-O} \rangle = 2,38 \text{ \AA}$	Codopage Al³⁺	$\langle \text{Er-O} \rangle = 2,40 \text{ \AA}$
$\langle N_{\text{ErO}} \rangle = 5,55$		$\langle N_{\text{ErO}} \rangle = 5,70$

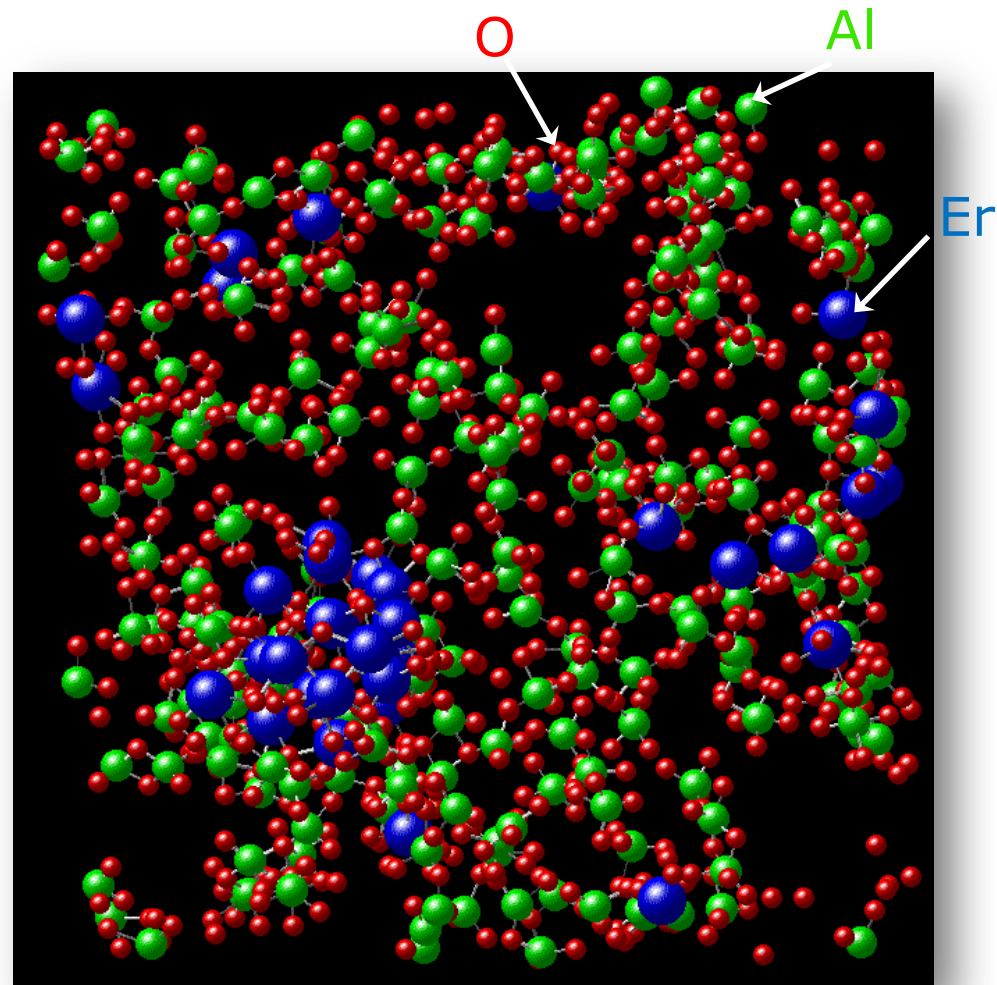
Tendance en accord avec les mesures EXAFS de Rocca *et al.*

Typologie des oxygènes composant la 1^{re} sphère de coordination de Er

- Al est très présent autour de la terre rare
- Une majorité d'OP est responsable de l'allongement de la distance moyenne Er-O

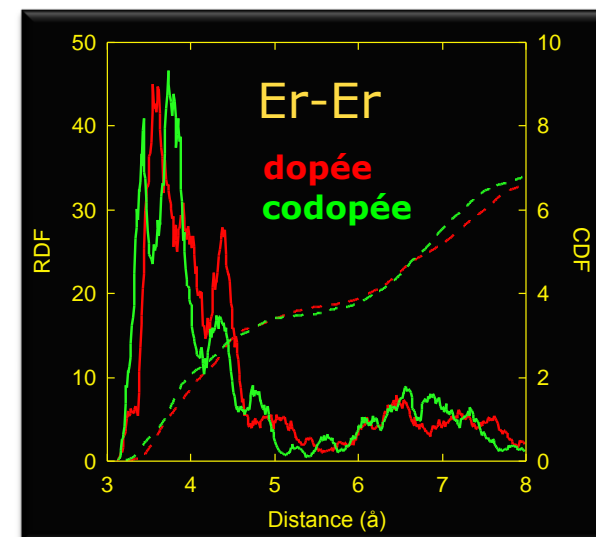
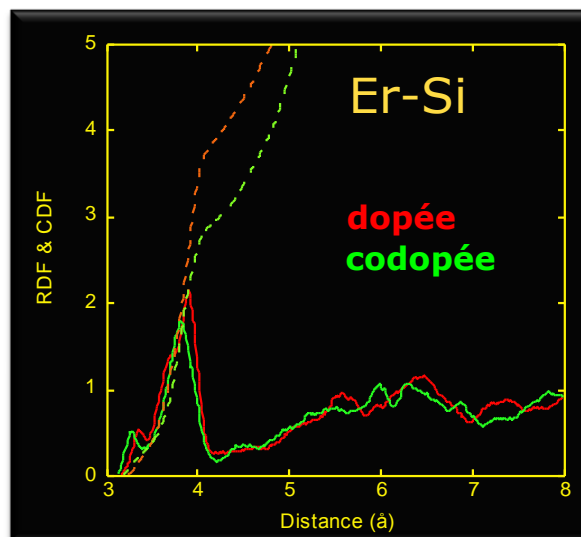
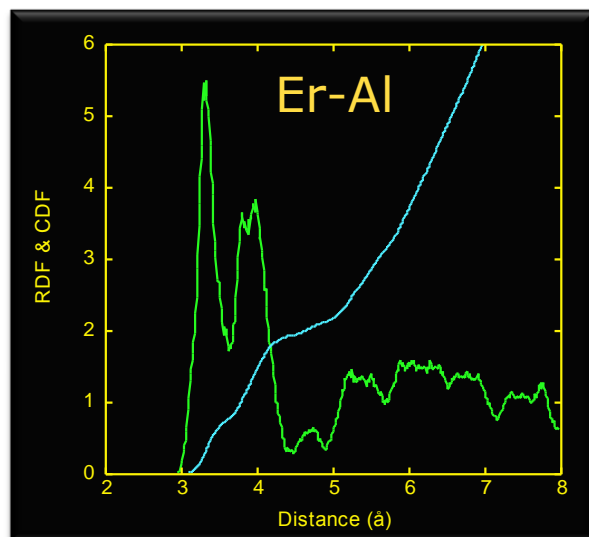
■ Structure globale

- ▶ On distingue des domaines plus riches en Al.
- ▶ Er se place préférentiellement dans ces domaines.
- ▶ Pas d'effet dispersif de Al sur la terre rare.



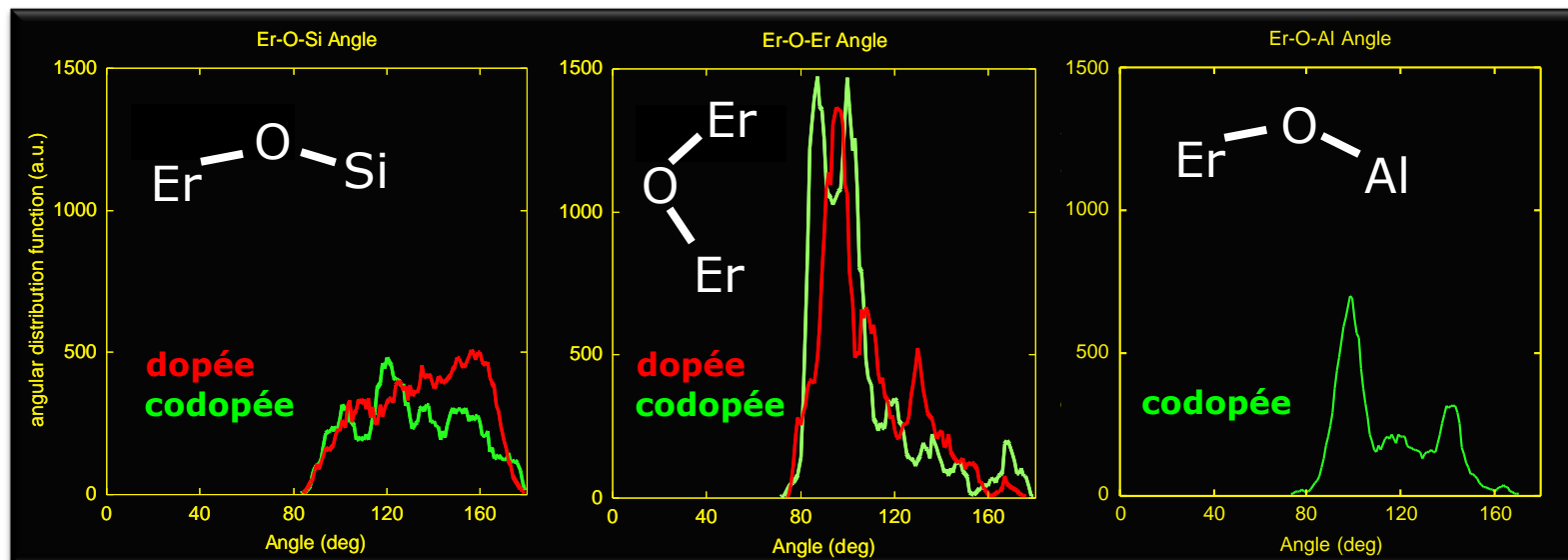
Les ions Si ne sont pas représentés.

■ 2^e sphère de coordination de Er³⁺

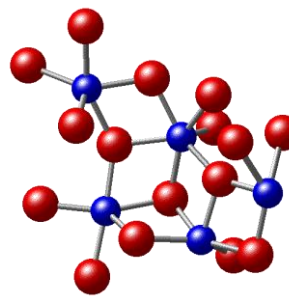


- ▶ Al est très présent dans l'environnement local de Er.
- ▶ 2 distances distinctes pour la paire Er-Al
→ Al structure la 2^e sphère de coordination de Er.

■ Distributions angulaires

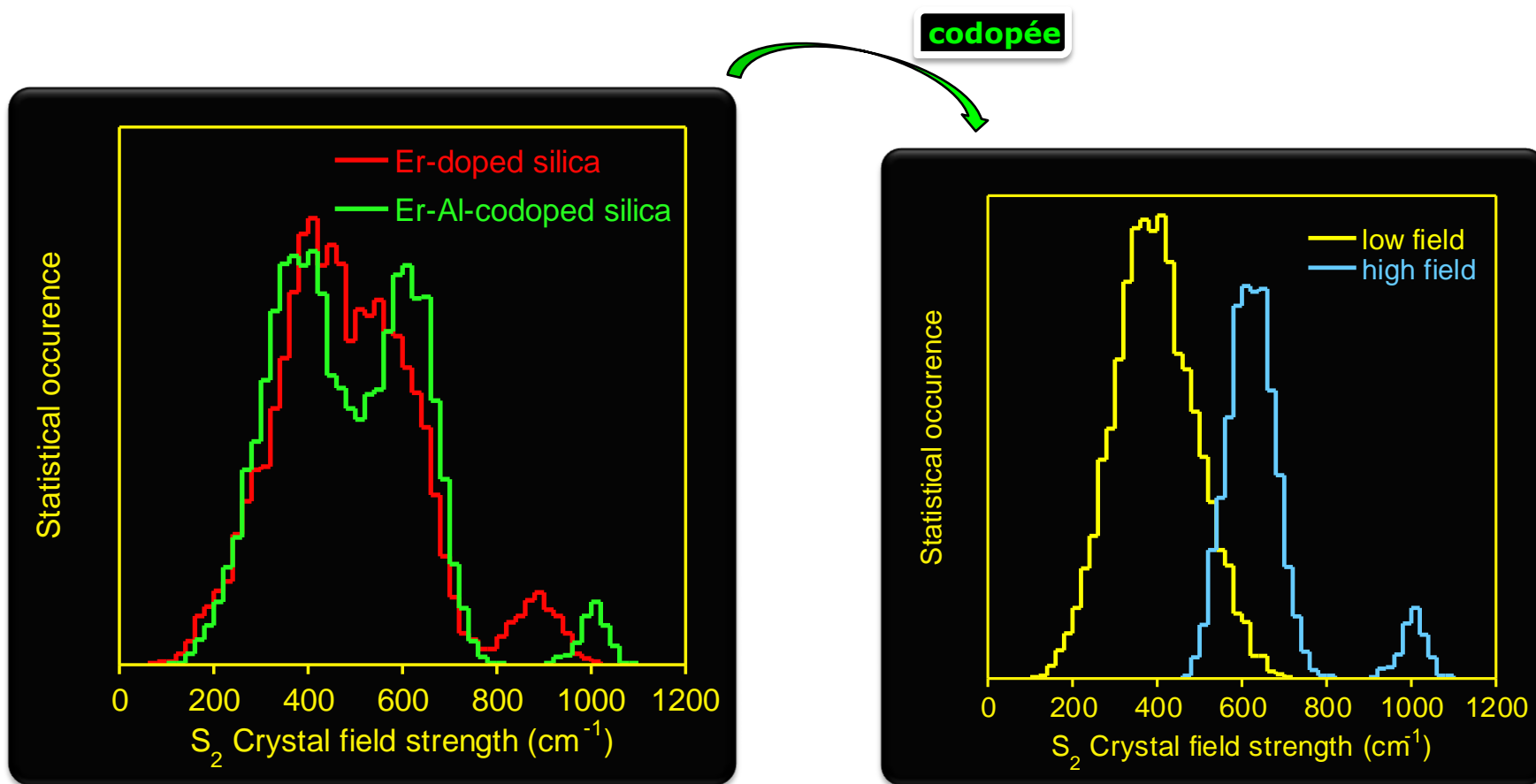


▶ Les angles sont mieux définis quand l'aluminium est en présence.



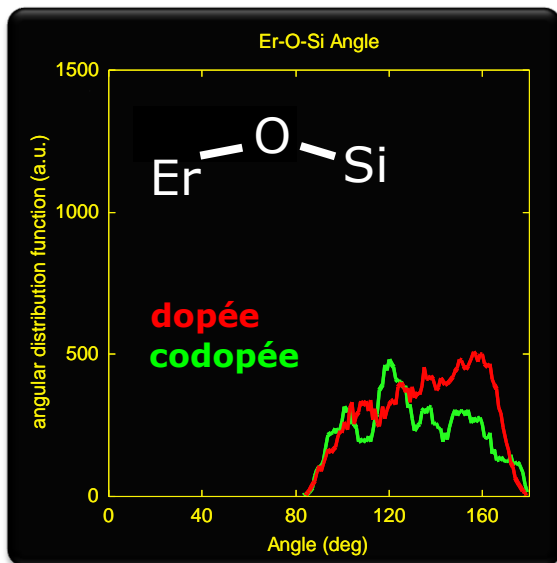
▶ Le codopage est un facteur structurant, notamment au sein des clusters d'erbium.

■ Analyse du champ cristallin

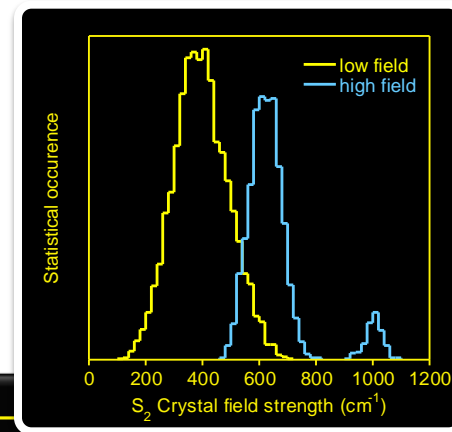
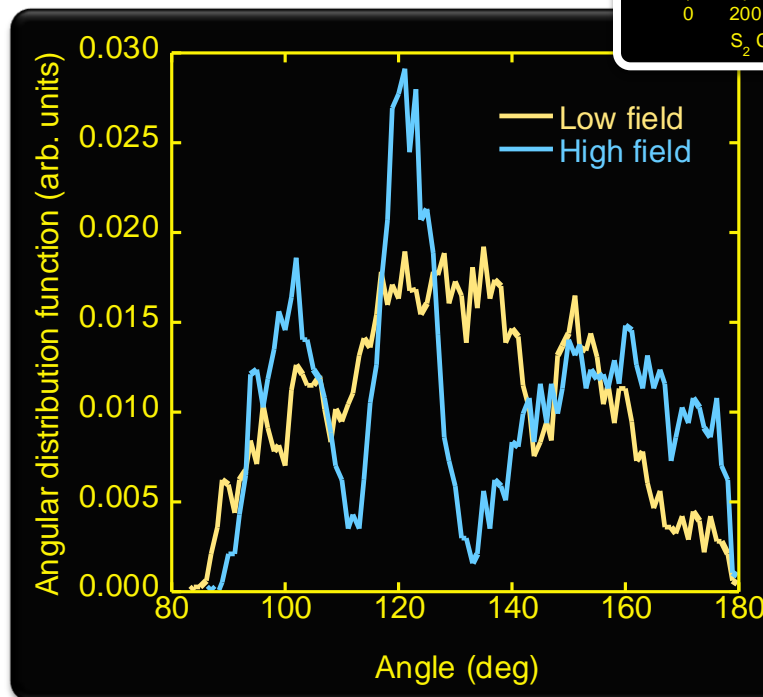


▶ Le codopage aluminium permet de discriminer clairement **2 classes de site**

■ Analyse du champ cristallin



codopée



■ Conclusions

- ▶ Les propriétés de luminescence de la terre rare dépendent largement de la présence de l'aluminium dans la matrice de silice.
 - intensité des transitions
 - élargissements inhomogènes
 - temps de déclin...
- ▶ L'environnement local de la terre rare est clairement modifié.



la capacité de l'aluminium à disperser physiquement les clusters de terre rare n'est pas vérifiée.

- ▶ Nos résultats montrent plutôt une modification du champ cristallin qui résulte d'une **structuration de l'environnement local.**

- **Contexte et démarche**
- **Techniques et Méthodologie**
 - ▶ Dynamique Moléculaire
 - ▶ Luminescence et simulation
- **Principaux résultats**
 - ▶ Silicate de plomb
 - ▶ Aluminosilicate
 - ▶ Dévittrification de PbF_2
 - ▶ Séparation de phase dans $\text{SiO}_2\text{-HfO}_2$
- **Conclusions & Perspectives**

Dévitrification de PbF_2

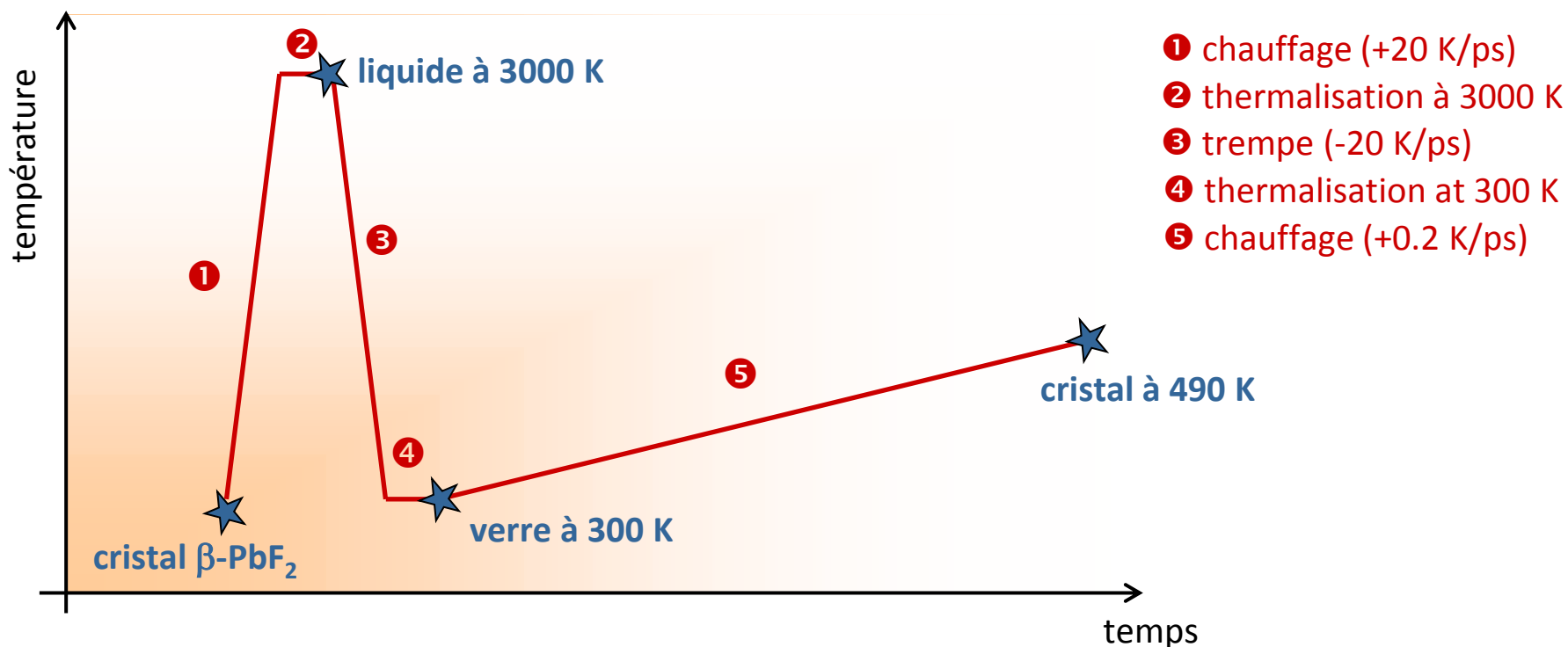
En collaboration avec :

M. MORTIER & G. DANTELLE (*ENSCP - Paris*)

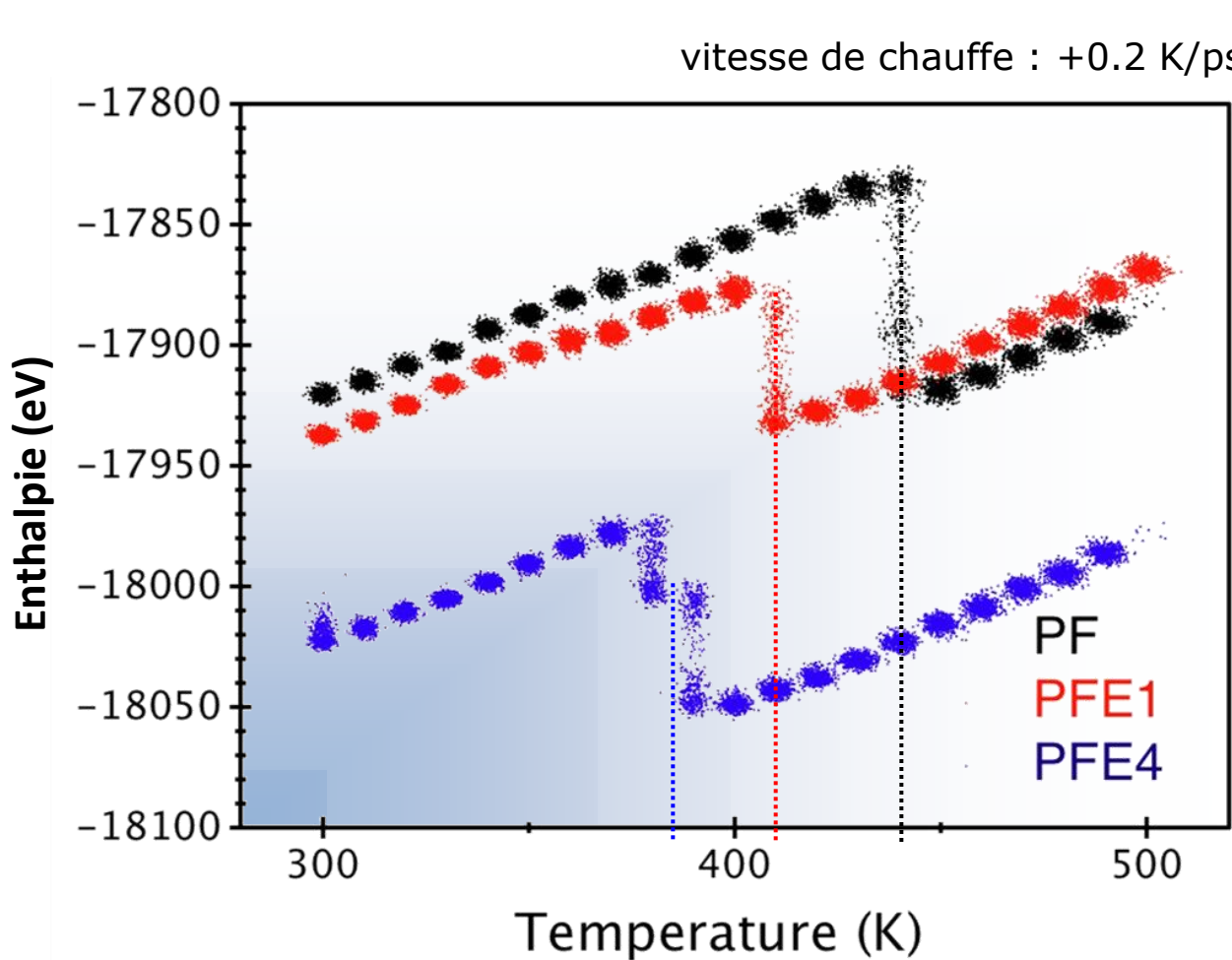
M. SILVA (*Université fédérale de Juiz de Fora, Brésil*)

Quel est l'effet de la terre rare sur la dévitrification de PbF_2 ?

- Un **dopage ErF_3** favorise la formation de $\beta\text{-PbF}_2$ dans les verres oxyfluorés.
- Une ségrégation des ions terre rare est observée **dans les cristallites**.



■ Température de dévittrification



Transitions exothermiques
 → dévittrification

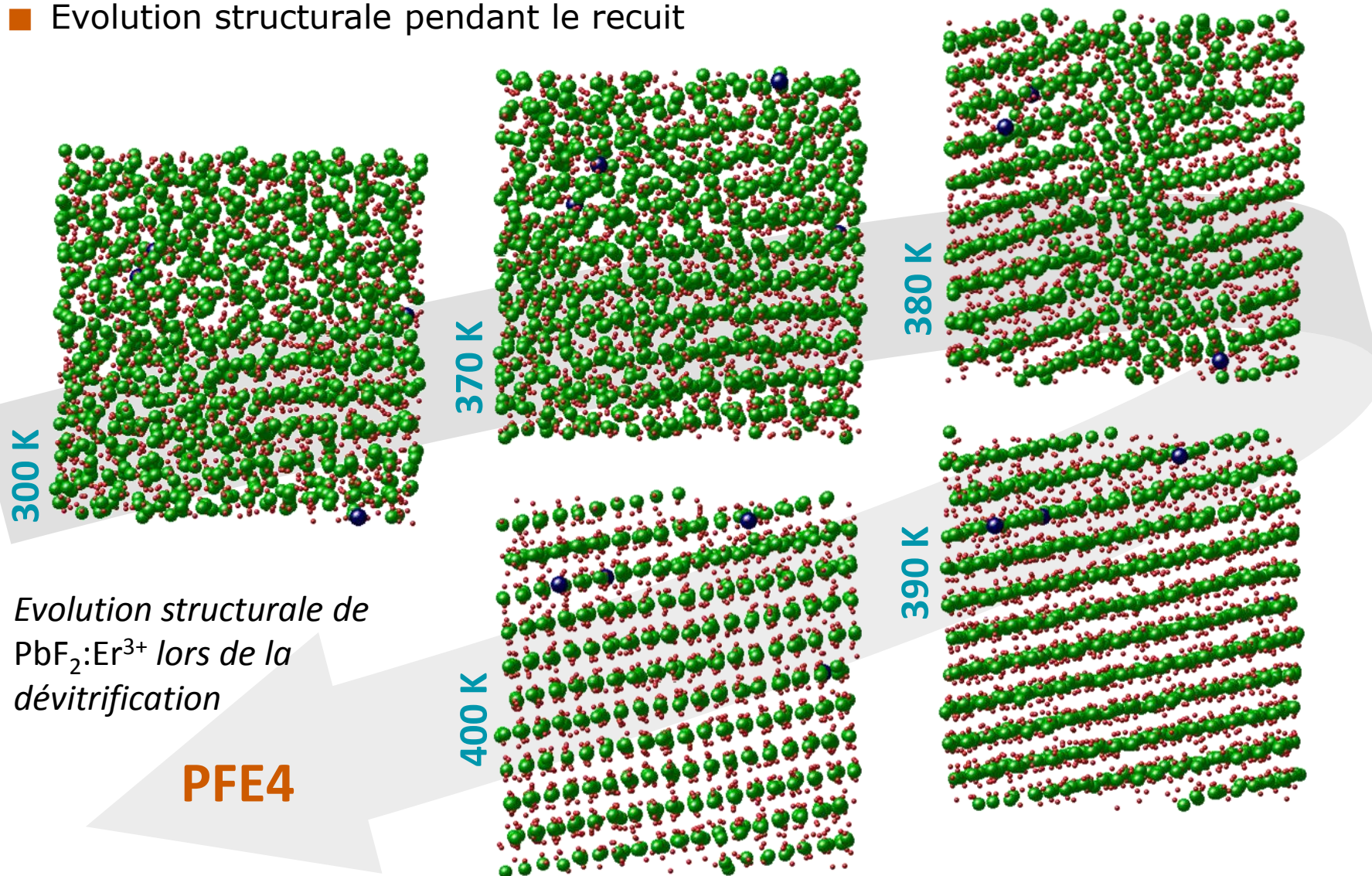
Une augmentation du dopage abaisse la température de dévittrification.

T_c(PF) ≈ 440 K

T_c(PFE1) ≈ 410 K

T_c(PFE4) ≈ 385 K

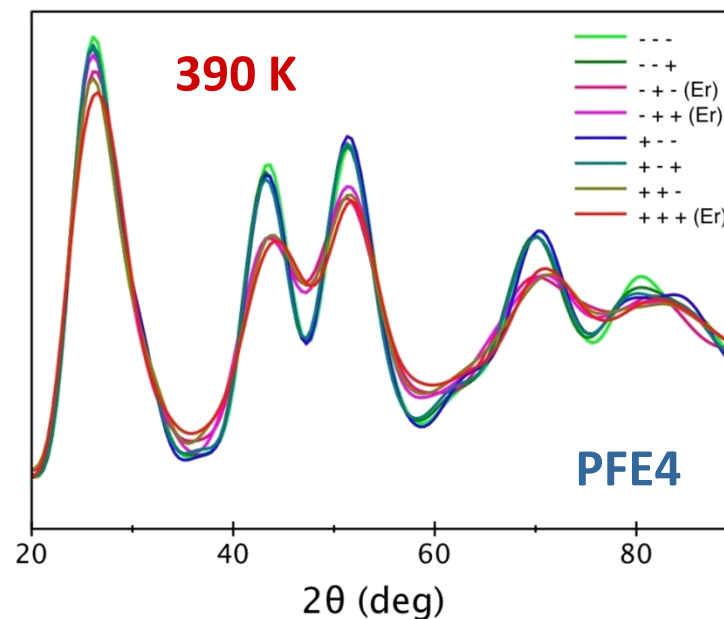
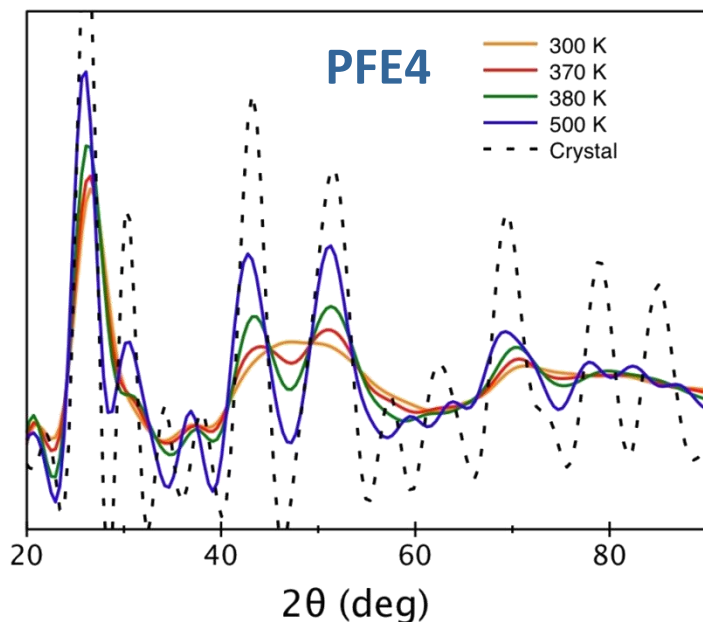
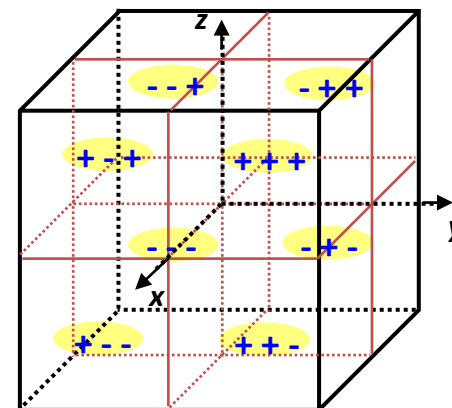
■ Evolution structurale pendant le recuit



■ Analyse par simulation de la diffraction X

La cellule principale est divisée en 8 sous-cellules.

Le spectre de diffraction X est calculé pour chacune des 8 sous-cellules ($\pm \pm \pm$).



■ Conclusions

- ▶ Pertinence du modèle pour modéliser la dévitrification de PbF_2 .
- ▶ Rôle de la terre rare dans le processus :

 **L'ion terre rare abaisse la température de dévitrification.**

 **La simulation montre que l'erbium ne constitue pas un germe.**

Le dopant induit des défauts structuraux favorisant le déclenchement de la cristallisation. Ces défauts seraient ainsi autant de pièges énergétiques capables d'absorber l'énergie excédentaire dégagée par le processus de dévitrification.

- **Contexte et démarche**
- **Techniques et Méthodologie**
 - ▶ Dynamique Moléculaire
 - ▶ Luminescence et simulation
- **Principaux résultats**
 - ▶ Silicate de plomb
 - ▶ Aluminosilicate
 - ▶ Dévitrification de PbF_2
 - ▶ Séparation de phase dans $\text{SiO}_2\text{-HfO}_2$
- **Conclusions & Perspectives**

Séparation de phase dans $\text{SiO}_2\text{-HfO}_2$

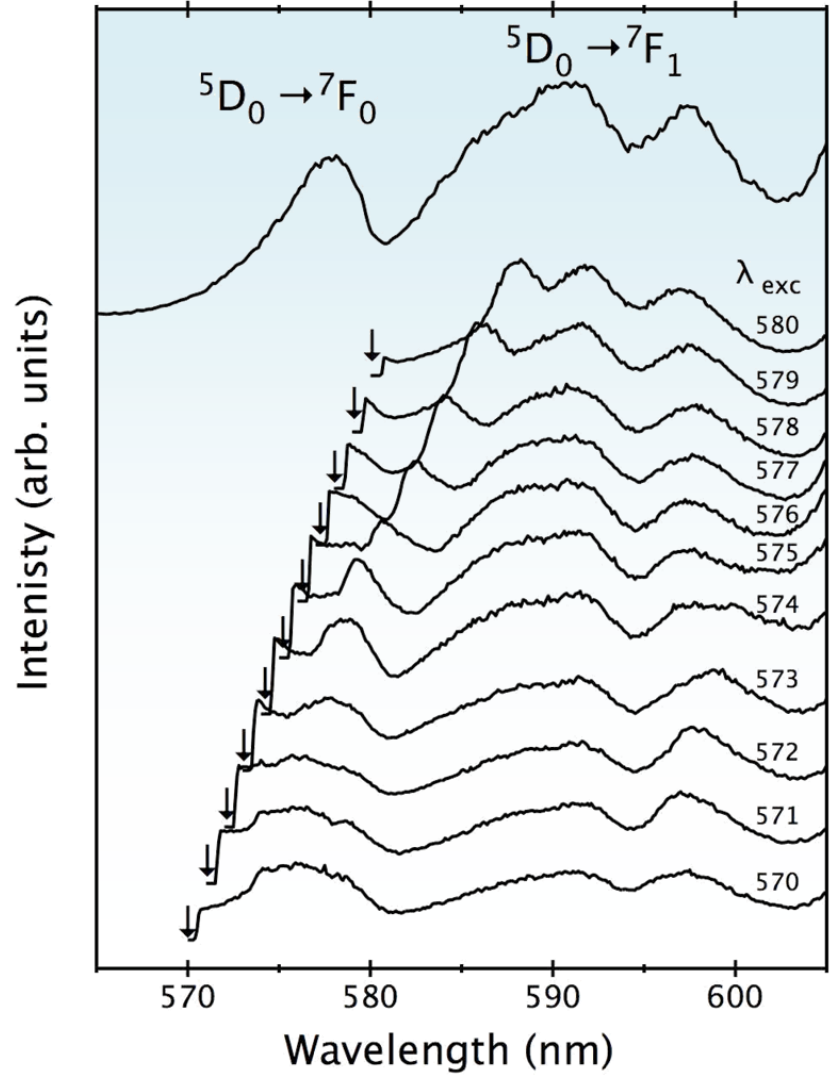
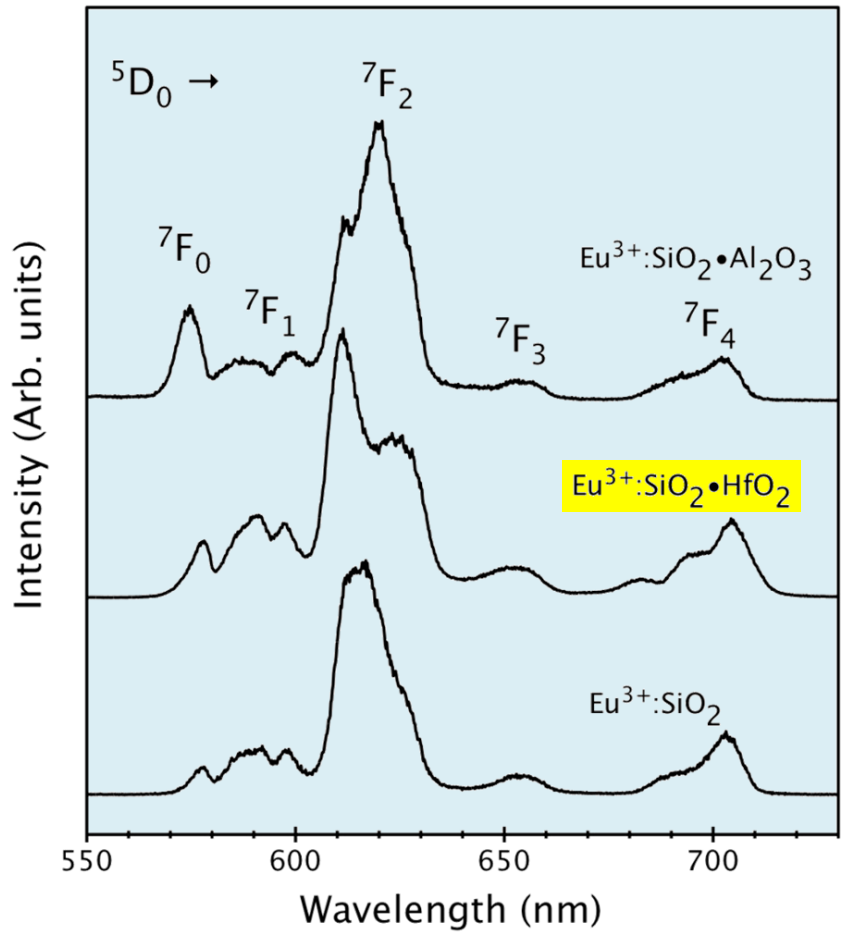
En collaboration avec :

| M. FERRARI (CNR – CeFSA – Trento, Italie)

■ Contexte et objectifs

- ▶ Synthèse de guides actifs vitrocéramiques [Jestin *et al.* JNCS **353** (2007) 494]
- ▶ Le codopage Hf permet l'ajustement de l'indice de réfraction et améliore les propriétés de luminescence du dopant.
- ▶ Effet dispersif de Hf ? Implantation des sites luminescents ?
- ▶ Caractérisation de l'environnement local de la terre rare.

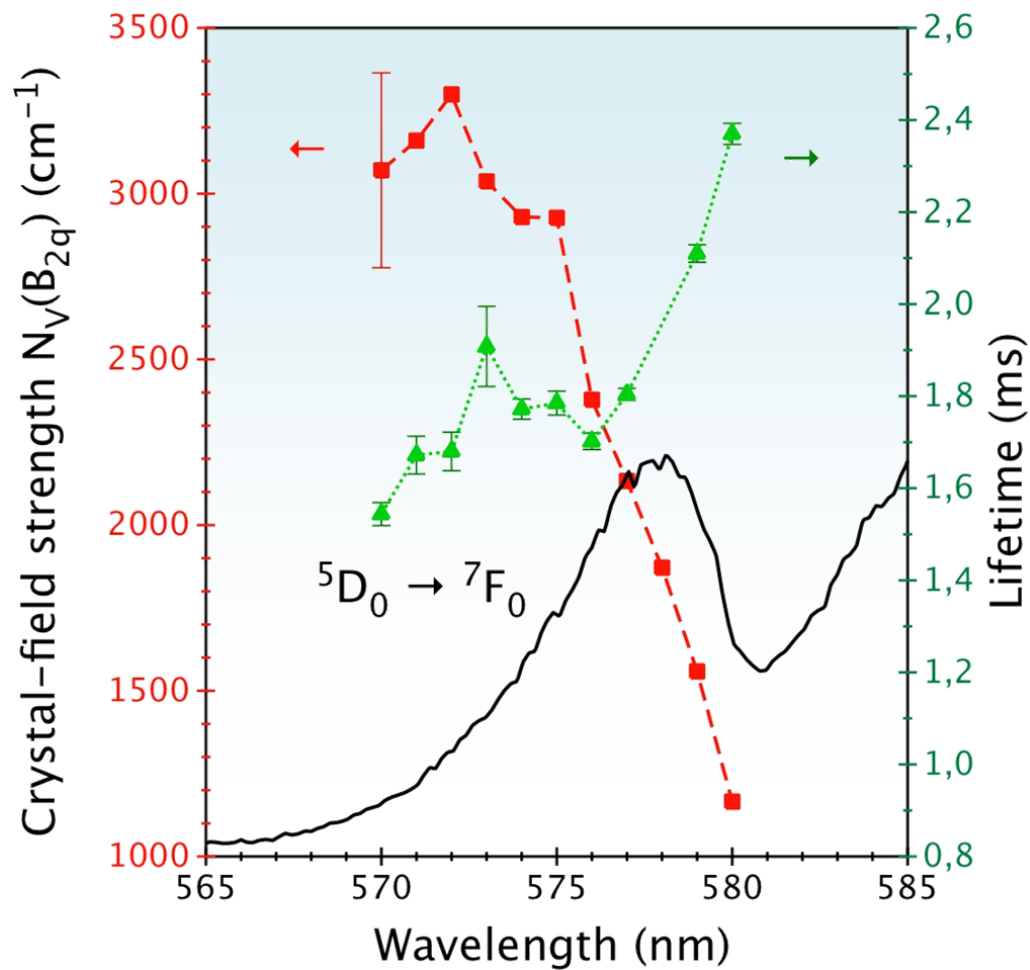
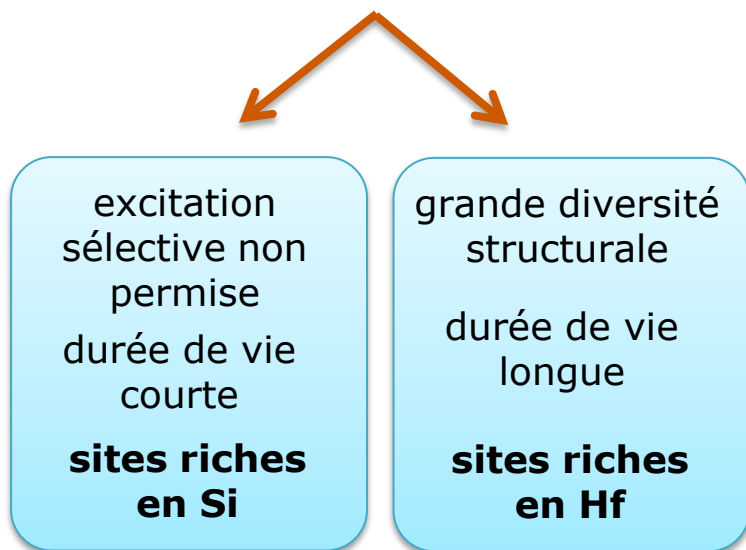
■ Photoluminescence



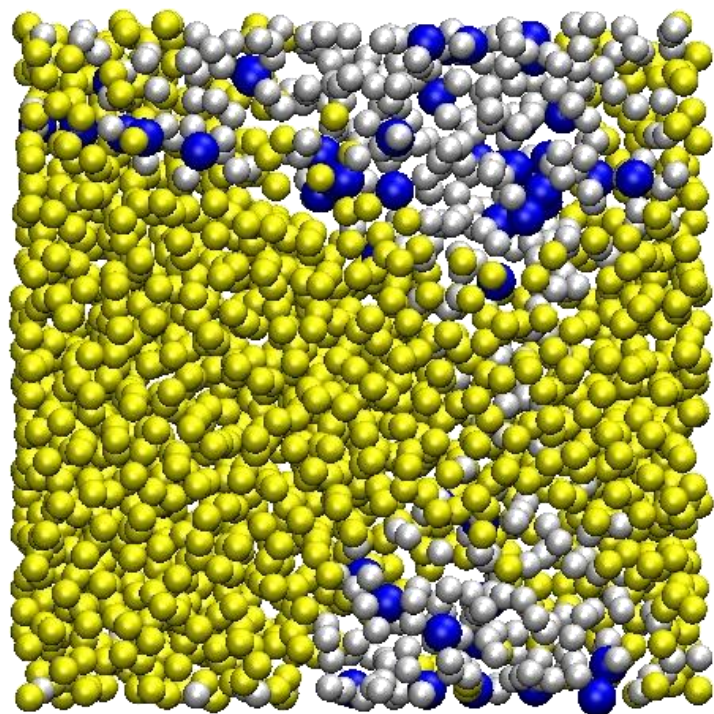
■ Photoluminescence

- ▶ La force de champ cristallin est déduite des spectres FLN
- ▶ Corrélation avec les durées de vie

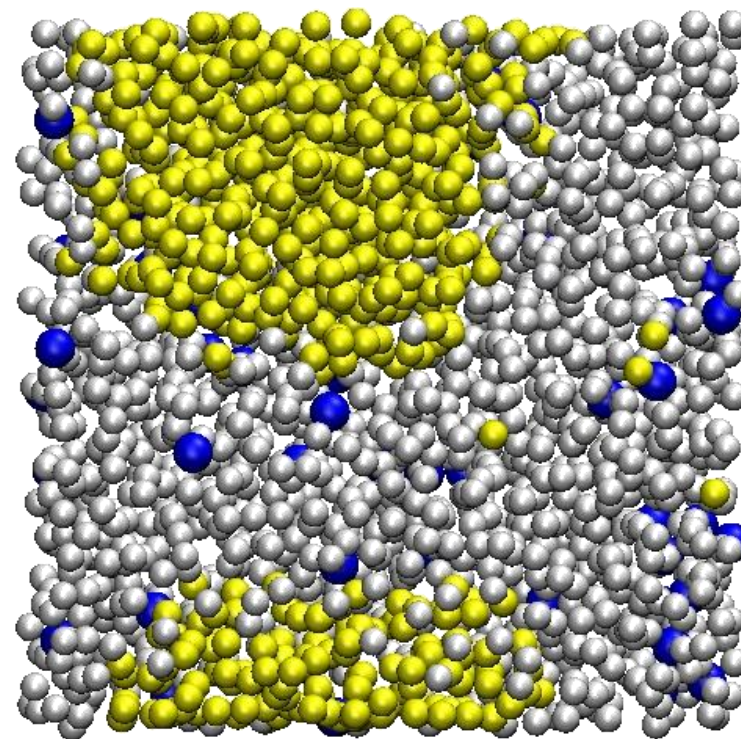
↻ 2 régimes
2 classes de site



■ Structures simulées



80 SiO_2 - 20 HfO_2 : 2,4% Eu^{3+}



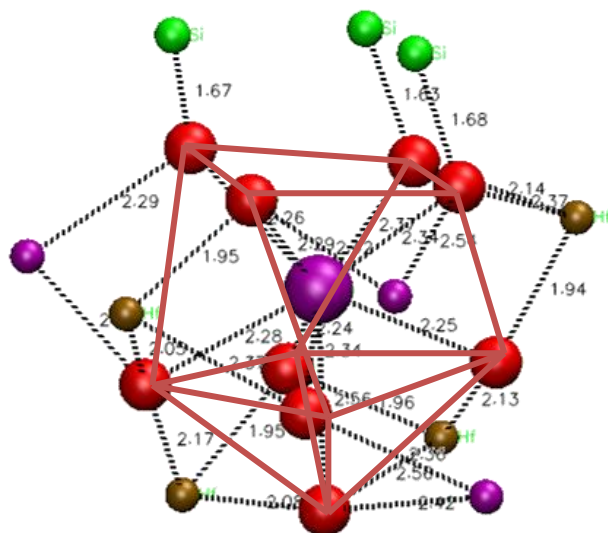
40 SiO_2 - 60 HfO_2 : 2,4% Eu^{3+}

■ Statistiques de coordination

<i>composition</i> Hf/(Hf+Si) [%]	<i>coordination de Si et Hf</i>			
	Si-Si @3.4 Å	Si-Hf @4.0 Å	Hf-Hf @4.3 Å	Hf-Si @4.0 Å
10	4.25	0.60	3.05	0.06
50	4.39	0.21	4.88	0.21
90	3.22	0.12	6.29	1.04

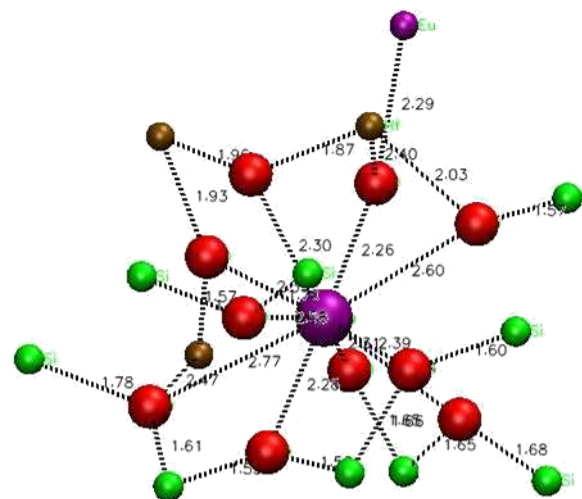
<i>composition</i> Hf/(Hf+Si) [%]	<i>coordination de Eu</i>			
	Eu-O @3.0 Å	Eu-Eu @4.5 Å	Eu-Si @4.3 Å	Eu-Hf @4.5 Å
10	4.44	1.56	1.11	2.84
50	5.75	1.00	0.18	6.62
90	6.18	0.54	0.04	8.20

■ Environnement local et champ cristallin



« champ faible »

degré de symétrie plus élevé
pauvre en Si
riche en ONP



« champ fort »

degré de symétrie plus faible
riche en Si

■ Conclusions

- ▶ La terre rare investit les domaines riches en HfO₂ (Mise en évidence par FLN et DM)
- ▶ Effet dispersif de HfO₂ sur la terre rare + augmentation de la diversité structurale.

- **Contexte et démarche**
- **Techniques et Méthodologie**
 - ▶ Dynamique Moléculaire
 - ▶ Luminescence et simulation
- **Principaux résultats**
 - ▶ Silicate de plomb
 - ▶ Aluminosilicate
 - ▶ Dévitrification de PbF_2
 - ▶ Séparation de phase dans $\text{SiO}_2\text{-HfO}_2$
- **Conclusions & Perspectives**

■ Une méthode d'investigation originale

- ▶ Forte **interactivité** avec les activités expérimentales (synthèse et caractérisation optique)
 - au sein de l'équipe et dans le cadre de collaborations
- ▶ Discrimination de sites luminescents
 - Effets sur le spectre d'émission ($\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2 : \text{Eu}^{3+}$, $\text{GeO}_2 \cdot \text{SiO}_2 : \text{Eu}^{3+}$)
 - Effets sur les paramètres de champ cristallin.
- ▶ Distribution des ions terre rare (*études en composition et en concentration*)
 - Etude de l'agrégation (codopage aluminium).
 - Séparation de phase et dévitrification.

■ Travaux en cours et perspectives

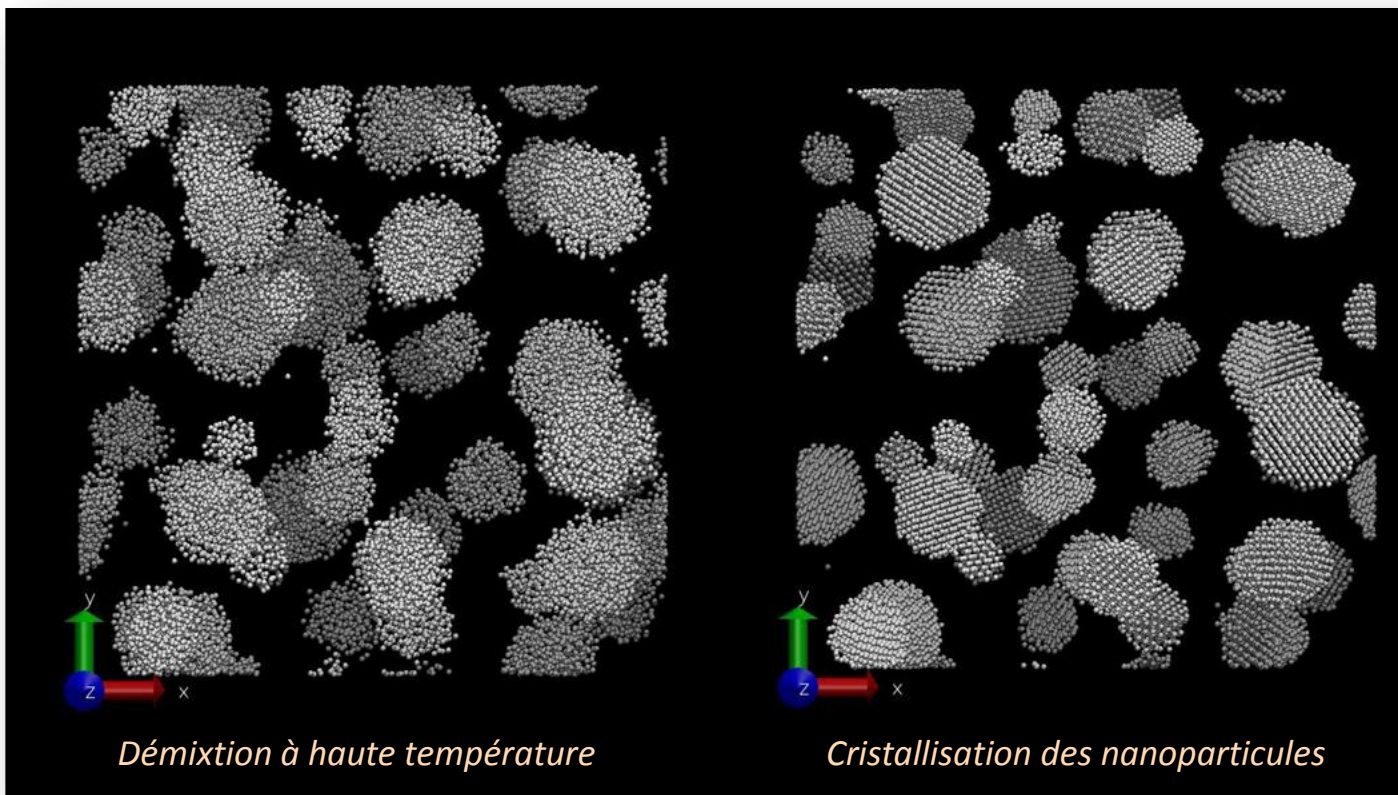
- ▶ Développement et mis en œuvre d'un **modèle de champ cristallin** plus réaliste.
- ▶ Maîtrise et caractérisation du processus de **cristallisation par DM**.

■ Quelques résultats préliminaires...

Simulation de la formation de nanocristallites dans une matrice vitreuse

Système : $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ (>600 000 atomes)

Processus : fusion & trempe



MERCI DE VOTRE ATTENTION