

Molecular dynamics simulation of porous silica glasses. Trivalent europium ion doping case

This article has been downloaded from IOPscience. Please scroll down to see the full text article.

1994 J. Phys.: Condens. Matter 6 9881

(<http://iopscience.iop.org/0953-8984/6/46/008>)

View [the table of contents for this issue](#), or go to the [journal homepage](#) for more

Download details:

IP Address: 171.66.16.151

The article was downloaded on 12/05/2010 at 21:05

Please note that [terms and conditions apply](#).

Simulation par dynamique moléculaire de verres de silice poreux. Cas du dopage par des ions europium trivalents

Molecular dynamics simulation of porous silica glasses. Trivalent europium ion doping case

A Monteil†, A Bouajaj‡, G Cormier§ et J A Copabianco§

† Laboratoire POMA, Université d'Angers, 2 bd Lavoisier, 49045 Angers Cedex, France

‡ UA442 CNRS, Université de Lyon 1, 69622 Villeurbanne, France

§ Department of Chemistry and Biochemistry, Concordia University, 1455 de Maisonneuve Blvd W., Montréal, H3G 1M8, Canada

Received 20 June 1994, in final form 7 September 1994

Résumé. Nous avons utilisé la technique de la dynamique moléculaire pour simuler des verres de silice poreux de diverses densités. Les distortions de la matrice et l'évolution de la proportion d'oxygènes ne présentant qu'une seule liaison avec le silicium sont analysées. Nous avons relevé l'importance de ces propriétés pour le dopage des verres. Nous avons également simulé des verres de silice dopés par l'euporium. La comparaison entre des verres de densité variable nous permet de comprendre la particularité de l'euporium dopant la silice. En particulier, nous expliquons sa faible coordination (< 4) dans cette matrice. Certaines particularités de la spectroscopie de la terre rare sont également expliquées en analysant les résultats de la simulation: élargissement des raies et variation de l'éclatement Stark.

Abstract. Using the molecular dynamics technique, porous glasses of several densities have been simulated. Lattice distortions and development of non-bonding oxygens number are analysed. We emphasize the role of these characteristics for the doping of glasses. Europium-doped silica glasses have also been simulated. The comparison between glasses of different densities allows us to understand the doping of silica by europium. In particular, we can explain the low coordination (< 4) obtained in this glass. Several peculiarities of the rare earth spectroscopy are explained by the simulation results: broadening of lines and variation of the Stark splitting.

1. Introduction

Dans le travail présenté ici, nous nous proposons d'étudier par une méthode de simulation les propriétés structurales de verres poreux. Il s'agit plus particulièrement de verres de silice simulés par la méthode de la dynamique moléculaire. Certains des verres simulés seront également dopés par l'ion terre rare Eu^{3+} . La dynamique moléculaire est une technique qui a été abondamment utilisée pour l'étude des structures vitreuses. Depuis les travaux de Woodcock *et al* [1] sur des verres d'oxyde, la plupart des simulations ont été consacrées à la silice et aux silicates [2] et très récemment Nakano *et al* [3] ont simulé des verres poreux.

Les données structurales que l'on peut atteindre par simulation d'une faible population de particules ($n < 1000$) concerne essentiellement l'ordre à courte distance. On peut par ce moyen déterminer les distances avec les premiers voisins ainsi que les angles des liaisons. De la même façon, la simulation donne une connaissance du nombre de ligands dans les premières sphères de coordination ainsi que des proportions d'oxygène non-pontant. Les

oxygènes non-pontants sont ceux qui sont liés à un seul cation et qui ont donc la possibilité d'offrir une liaison à un dopant. Le plus souvent c'est par l'adjonction d'ions modificateurs de la structure vitreuse comme Na^+ que l'on donne la possibilité à la silice transformée ainsi en silicate d'accepter des dopants. En effet un verre de silice obtenu par fusion n'accepte pas de dopant. Toutefois les verres obtenus par réaction chimique, en particulier les verres obtenus par le procédé sol-gel acceptent la présence de dopant. Grâce à ce procédé de fabrication, la séparation entre le verre de silice et les oxydes du dopant est rendu moins facile que dans la croissance du verre par fusion. La méthode sol-gel offre la possibilité de faire varier la composition de manière plus souple et en particulier d'obtenir des dopages qui seraient irréalisables par fusion [4]. C'est en particulier le cas pour les dopants ions terre-rare, dont on connaît le grand intérêt dans le domaine de l'optique et des applications laser, mais qui sont peu miscibles dans la silice.

Les verres obtenus par élimination du solvant sont poreux et ils peuvent être densifiés par recuit à diverses températures. La densité normale du verre est de $2,20 \text{ g cm}^{-3}$. Au cours des différents traitements que subit le gel pour être transformé en verre, il conserve une partie de ses dopants qui sont en général emprisonnés dans des microcavités. L'ion dopant, qui est tout d'abord entouré de molécules d'eau ou de molécules organiques, finit, lorsque les composés volatils sont éliminés, par être relié à la chaîne de silice par l'intermédiaire des oxygènes non-pontant. Bien sûr, la structure d'un gel et du verre plus ou moins densifié qui en provient est différente de celle du verre obtenu par fusion. Ces différences apparaissent aux différentes échelles de description du verre. La structure à moyenne distance dépend énormément du processus de fabrication suivi (température, pH, ...). A cette échelle le réseau de gel peut être représenté par un assemblage de sphères interconnectées séparées par des pores [5]. La surface spécifique est très grande et un grand nombre de propriétés et d'applications en découlent.

Dans cet article, on ne s'intéressera qu'aux échelles accessibles à la simulation par dynamique moléculaire, l'ordre à courte distance. Les simulations portent sur quelques centaines d'atomes donc sur des structures dont la dimension est de quelques dizaines d'angström. Cette échelle correspond justement au domaine accessible par des sondes locales comme les sondes fluorescentes.

Dans un article précédent, nous avons analysé la simulation de verres de silice et de silicate dopés par des ions Eu^{3+} pour en déduire l'effet de l'ion dopant sur son proche environnement [6]. Nous avons en particulier pu déterminer l'importance du rôle des oxygènes non-pontant dans les liaisons avec le dopant qui forme des complexes quasi-moléculaires. Dans cet article, nous avons appliqué des méthodes analogues pour de verres dont on a fait varier la densité. Dans une première partie, on exposera la méthode de simulation employée. On s'attachera ensuite à présenter les résultats sur la structure des verres simulés en comparaison avec les résultats déjà publiés sur les verres de silice de densité standard égale à $2,20 \text{ g cm}^{-3}$. On essaiera ensuite d'expliquer en quoi la structure poreuse simulée permet de comprendre les propriétés spectroscopiques observées expérimentalement sur des verres dopés.

2. Simulation

Le processus de simulation d'un verre poreux que nous avons utilisé consiste à simuler un verre en lui attribuant une densité plus faible que la densité normale ($2,2 \text{ g cm}^{-3}$) du verre obtenu par fusion ou du verre obtenu par sol-gel complètement densifié. La méthode habituelle de simulation d'une structure amorphe est de porter à haute température

l'ensemble des particules constituant le verre et de les refroidir graduellement. C'est en quelque sorte, transposé numériquement, le processus suivi pour une fabrication par fusion. La spécificité de la méthode que nous avons utilisée est dans le refroidissement en laissant le volume constant à une valeur supérieure à la valeur normale. La méthode utilisée par Nakano *et al* [3] est essentiellement différente puisque ces auteurs ont effectué des expansions successives de l'échantillon simulé suivies de thermalisations, opérations effectuées à basse température. Ils ont noté une influence de la température sur la distribution fractale des particules. Or cette influence ne devient perceptible que pour des distances que nos simulations n'atteignent pas. Nos échantillons sont environ quatre fois plus petits. L'ordre à courte distance qui est celui qui intervient pour les interactions de champ cristallin du dopant et de la matrice n'est pas dépendant de la distribution fractale des particules. Il n'en serait pas de même si notre propos était également d'étudier les couplages des vibrations du dopant avec le réseau.

Nous avons effectué la simulation de deux systèmes différents.

(i) *Verre de silice non dopé*. Les échantillons simulés comportaient 200 unités de SiO_2 , soit 600 particules (tableau 1). En comparaison Nakano *et al* [3] ont simulé environ 70 fois plus de particules. Les calculs ont été accomplis sur station SUN Sparc 1+. Le cycle de variation de la température consistait en un chauffage rapide et un palier à 15000 K, suivi d'un refroidissement et d'un palier à 5000 K. A la suite, nous avons effectué une décroissance lente de la température jusqu'à 300 K pour permettre la relaxation du verre simulé. Pour cela deux procédures différentes ont été suivies. La première, pour laquelle le refroidissement graduel de 5000 K à 300 K s'est effectué en 6 ps environ, a servi à obtenir plusieurs configurations de verres à différentes densités. Le refroidissement était donc de $7,8 \times 10^{14} \text{ K s}^{-1}$. Par la suite, on désignera l'échantillon le moins dense obtenu par ce refroidissement relativement rapide par trempe rapide (TR). La seconde procédure, qui a été utilisée pour une configuration seulement, et pour laquelle le refroidissement graduel entrecoupé de quatre paliers s'est effectué en 182 ps, nous a permis de confirmer la présence de défauts structuraux. Le refroidissement était dans ce cas de $2,6 \times 10^{13} \text{ K s}^{-1}$. L'échantillon simulé par ce processus sera désigné par la suite par trempe lente (TL).

Tableau 1. Paramètres de simulation pour les verres SiO_2 et $\text{SiO}_2:\text{Eu}^{3+}$.
Table 1. Simulation parameters for the SiO_2 and $\text{SiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ glasses.

Nombre d'ions O	400	403
Nombre d'ions Si	200	200
Nombre d'ions Eu		2
	Densité simulée (g cm^{-3})	Dimension de la boîte (Å)
SiO_2	2,2	20,8
"	1,5	23,7
"	1,0	27,1
"	0,75	29,8
"	0,60	32,1
$\text{SiO}_2:\text{Eu}^{3+}$	1,4	24,5

La procédure de calcul a été décrite dans un article précédent [6]. Le potentiel d'interaction utilisé est le potentiel de Mitra qui a la particularité de ne donner qu'un pourcentage faible de défauts bien qu'étant un potentiel à 2-corps [7]. La force d'interaction s'écrit:

$$F(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{r_{ij}^2} \left[1 + \text{sign}(q_i q_j) \left(\frac{\sigma_i + \sigma_j}{r_{ij}} \right)^n \right]$$

où q_i et q_j sont les charges et σ_i et σ_j sont les rayons ioniques des atomes i et j , n est un coefficient de dureté qui donne une mesure de la répulsion, et r_{ij} est la distance entre les atomes i et j . Les valeurs des paramètres utilisés sont reportées dans le tableau 2.

Tableau 2. Paramètres utilisés pour la force d'interaction.
Table 2. Force law parameters used for the simulation.

	σ (rayon ionique)	q (charge)
O	1,2000 Å	-1,136
Si	0,2374 Å	2,272
Eu	1,1500 Å	1,704
Paramètre de dureté:10		

(ii) *Verre de silice dopé.* Nous avons effectué la simulation de 75 configurations d'échantillons de composition 200 SiO_2 , $1 \text{ Eu}_2\text{O}_3$. La procédure suivie est semblable à celle qui a été décrite dans nos publications précédentes [6, 8]. Les calculs ont été effectués sur l'ordinateur IBM 3090 du centre de calcul de l'IN2P3 ainsi que sur station SUN Sparc 1+. Toutes les configurations ont été refroidies à un volume constant de densité $1,4 \text{ g cm}^{-3}$. Cette densité correspond approximativement à la densité d'un verre obtenu par sol-gel, ayant subi un traitement thermique de 10 h à $800 \text{ }^\circ\text{C}$, ce qui a permis l'élimination de la majeure partie des solvants organique et de l'eau résidus de sa fabrication [9].

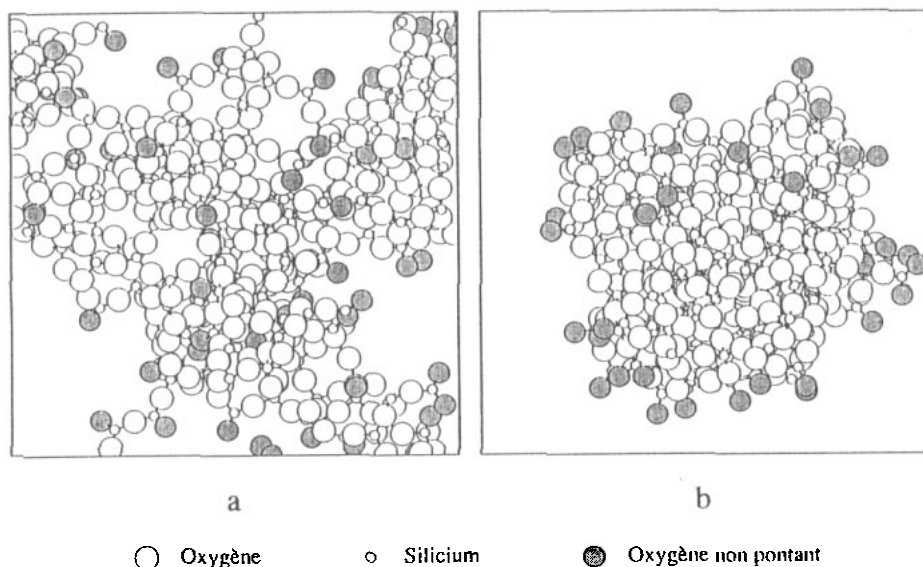


Figure 1. Représentation de deux verres poreux simulés de densité $0,6 \text{ g cm}^{-3}$. (a) Vitesse de refroidissement de $7,8 \times 10^{14} \text{ K s}^{-1}$ (TR); (b) vitesse de refroidissement de $2,6 \times 10^{13} \text{ K s}^{-1}$ (TL). Les sphères grises correspondent aux oxygènes non-pontants (ONP).

Figure 1. Snapshot of two simulated porous glasses of density $0,6 \text{ g cm}^{-3}$. (a) Cooling rate, $7,8 \times 10^{14} \text{ K s}^{-1}$ (TR); (b) cooling rate, $2,6 \times 10^{13} \text{ K s}^{-1}$ (TL). Grey spheres represent non-bridging oxygens (NBO).

3. Résultats et discussion

(i) *Verre de silice non dopé.* La structure de verres de densité $0,6 \text{ g cm}^{-3}$ est représentée sur la figure 1. Pour l'échantillon TR (figure 1(a)) avec la chaîne ramifiée de silice, on note la présence de pores de différentes tailles connectés entre eux. L'échantillon TL est quant à lui constitué essentiellement d'un seul agrégat. Le lent refroidissement a permis à toutes les particules de s'agréger entre elle. Processus rendu également possible grâce à la taille réduite de l'échantillon. On observe ainsi une différence notable avec un processus à basse température qui permet peu de migration et seulement des relaxations. A la surface des pores ou de manière équivalente à la surface des agrégats, sont localisés de nombreux oxygènes non-pontants (ONP). Le nombre de ces oxygènes augmente avec la diminution de la densité (tableau 3). A la densité normale de la silice amorphe la proportion est de 3 à 4%, alors que pour une densité de $0,6 \text{ g cm}^{-3}$ on obtient une proportion allant de 10 à 15%, selon la procédure utilisée. L'augmentation du nombre d'ONP qui suit l'augmentation du volume disponible provient évidemment de l'empêchement qu'ont les oxygènes de surface à trouver deux siliciums pour se lier. Ces ONP vont être disponibles pour se lier à des dopants encombrants qui n'intégreront pas la chaîne de silice mais qui resteront localisés à la surface des pores voire même seront enfermés dans les pores. C'est ce qui se produit avec l'eau et les résidus organiques du gel non complètement densifié; c'est ce qui se produit avec les ions terres rares utilisés en dopants luminescents.

Tableau 3. Nombre d'oxygènes non-pontants (ONP) et rapport du pic satellite (dû aux ONP) au pic principal situé à $1,6 \text{ \AA}$ de la fonction de distribution radiale de Si-O.

Table 3. Non-bridging oxygens (NBO) number and satellite peak over main peak ratio for the Si-O radial distribution function. Peaks are at $1,6 \text{ \AA}$.

Densité (g cm^{-3})	ONP (%)	Rapport des distributions (%)
2,2	3,8	—
1,5	8,5	9,7
1	13	16
0,75	15,8	19,7
0,6	15,7	29,5

Les défauts locaux observés avec les verres poreux sont étudiés plus précisément à l'aide des fonctions de distribution radiale et angulaire (figure 2 à 4). Les positions des maximums n'évoluent pas sensiblement, par contre ils s'élargissent très clairement signe d'une augmentation du désordre et des distorsions. Une analyse plus fine montre que le premier pic de la fonction de distribution radiale de la liaison Si-O est double, résultat d'une double distribution de longueur de la liaison Si-O. Comme nous l'avons exprimé auparavant, deux types d'oxygènes coexistent, ceux qui se partagent entre deux tétraèdres SiO_4 et ceux qui ne sont liés qu'à un seul silicium (les ONP). Pour les premiers, la liaison vaut $1,60 \text{ \AA}$, pour les seconds elle n'est plus que de $1,52 \text{ \AA}$ [10]. La proportion entre les deux distributions de ce premier pic est conforme à la proportion d'ONP. Cette modification dans les tétraèdres, unité de base de la silice, soit la présence d'ONP ou bien en corollaire de silicium lié à seulement 3 oxygènes, induit des modifications de la distribution angulaire. Ainsi la distribution de l'angle $\Theta_{\text{O-Si-O}}$ comporte une composante à 120° qui correspond à l'angle de la structure plane du silicium lié à 3 oxygènes. La distribution de l'angle $\Theta_{\text{Si-O-Si}}$ qui reflète le plus les défauts de structure sur la chaîne de silice, puisqu'il s'agit de l'angle qui joint les tétraèdres entre eux, s'élargit en prenant très nettement une composante à 130° .

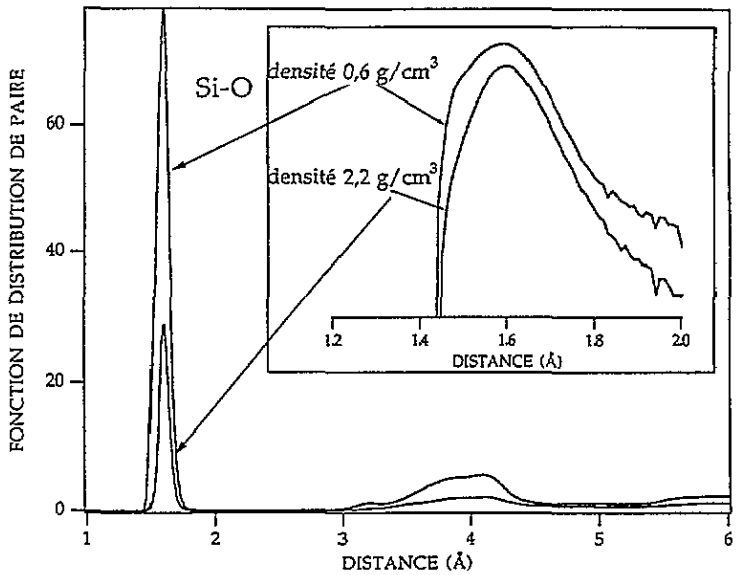


Figure 2. Fonction de distribution radiale de la liaison Si-O pour les deux densités 0,6 et 2,2 g cm^{-3} . En encart, les deux premiers pics sont comparés en échelle logarithmique.

Figure 2. Si-O pair distribution function for the densities 0.6 and 2.2 g cm^{-3} . Inset: first peaks are drawn with a logarithmic scale.

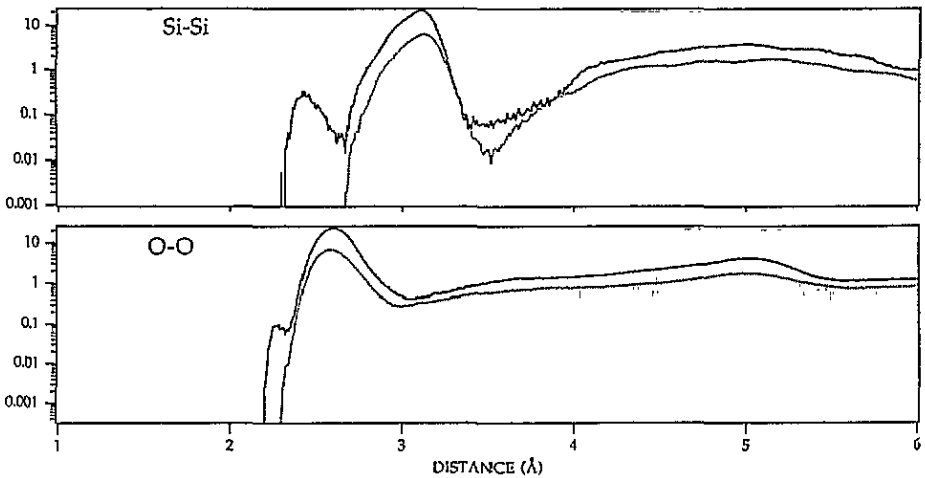


Figure 3. Fonction de distribution radiale des liaisons O-O et Si-Si pour les deux densités 0,6 (trait continu) et 2,2 g cm^{-3} (trait pointillé). L'échelle des ordonnées est logarithmique pour faire apparaître les défauts de structure à faible densité: pics à 2,3 et 2,4 Å.

Figure 3. Si-Si and O-O pair distribution function for the densities 0.6 (line) and 2.2 g cm^{-3} (dots). In order to show the defects (2.3 and 2.4 Å peaks) curves are drawn with a logarithmic scale.

D'après Galeener [11], un angle de $130,5^\circ$ correspond à un anneau plan de type boroxol. On a noté également pour le verre de plus faible densité les défauts suivants: composante

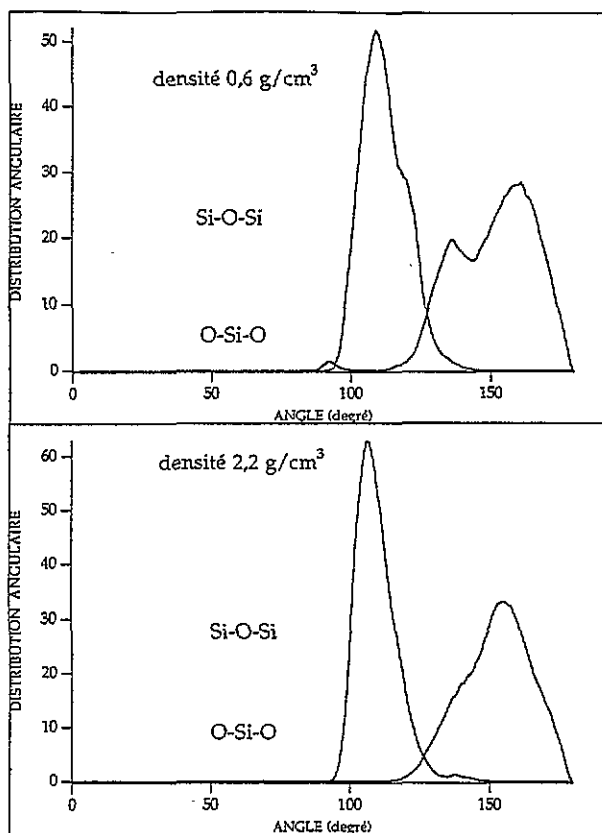


Figure 4. Fonctions de distribution angulaires pour les angles $\Theta_{\text{O-Si-O}}$ et $\Theta_{\text{Si-O-Si}}$ pour les deux densités extrêmes de 0,6 et 2,2 g cm⁻³.

Figure 4. Bond angle distributions $\Theta_{\text{O-Si-O}}$ and $\Theta_{\text{Si-O-Si}}$ for the densities 0.6 and 2.2 g cm⁻³.

vers 2,3 Å–2,4 Å pour les fonctions de distribution radiales de O–O et de Si–Si, et autour de 90° pour les angles $\Theta_{\text{O-Si-O}}$ et $\Theta_{\text{Si-O-Si}}$. Ces valeurs sont l'indice de la présence de tétraèdres partageant une arête. Ce résultat est confirmé plus loin par le calcul des statistiques d'anneaux. Il faut remarquer toutefois que Galeener [11] avait postulé leur existence, mais avec des valeurs différentes, car il avait bloqué l'angle O–Si–O à sa valeur de 109,5° du parfait tétraèdre. On peut postuler que la simplicité du potentiel utilisé pour nos simulations ne donne pas les résultats escomptés en ce qui concerne ces valeurs d'angles. Feuston et Garofalini [12] ont en effet obtenu de meilleures simulations avec un potentiel à trois corps modélisant un potentiel iono-covalent pour fixer ainsi de manière plus forte les valeurs des angles de liaison.

Une conséquence de ces défauts s'observe dans la diminution du nombre de coordination. En particulier, le silicium voit sa coordination moyenne descendre en-dessous de 4 (figure 5).

On sait que dans un verre de silice les tétraèdres s'assemblent en formant des anneaux plus ou moins réguliers. Chaque anneau est constitué en moyenne de 6 tétraèdres. Comme il en est exactement dans la cristobalite une variété cristalline de la silice. Nous avons calculé la statistique des anneaux suivant la méthode proposée par Rino *et al* [13]. Les résultats sont présentés tableau 4. On pourrait s'attendre à ce que la taille des anneaux augmente

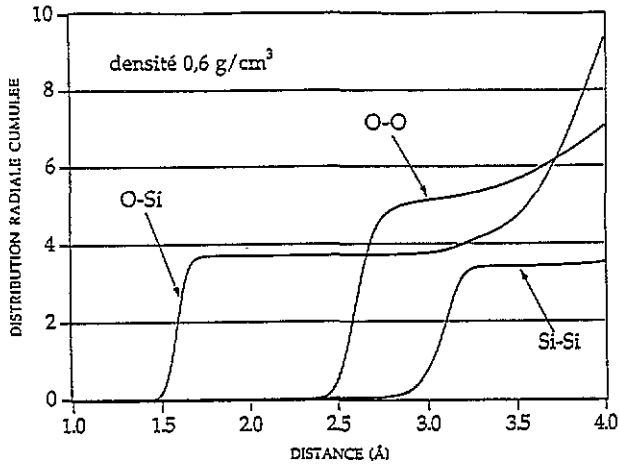


Figure 5. Fonctions de distribution radiales cumulées pour les paires Si-O, O-O et Si-Si dans le cas du verre simulé à plus basse densité.

Figure 5. Si-O, O-O and Si-Si cumulative distribution functions for the lowest-density simulated glass.

Tableau 4. Statistique des anneaux pour les différents échantillons simulés.

Table 4. Ring statistic for the simulated samples.

Densité (g cm^{-3})	2,2	1,5	1	0,75	0,6 Trempe rapide	0,6 Trempe lente
Taille des anneaux						
2	0,00	0,00	0,00	0,03	0,02	0,00
3	0,09	0,14	0,21	0,24	0,29	0,11
4	0,47	0,67	1,07	0,99	1,08	0,60
5	2,02	2,07	1,79	1,86	1,65	2,30
6	2,37	1,63	1,16	0,93	0,98	1,66
7	0,60	0,40	0,27	0,16	0,20	0,20
8	0,05	0,08	0,01	0,04	0,06	0,00
9	0,00	0,04	0,01	0,01	0,02	0,00
10	0,00	0,00	0,03	0,02	0,01	0,00

avec la diminution de la densité, si on suppose qu'un anneau entoure un pore. En réalité, on observe que l'augmentation du nombre de défauts a toujours pour effet de diminuer cette taille des anneaux. En particulier pour les moins denses des verres simulés apparaissent des anneaux à deux siliciums correspondants aux tétraèdres partageant une arête. Il faut noter cependant que pour le verre obtenu par un refroidissement lent (RL), cette structure d'anneau à deux tétraèdres n'apparaît pas. Sa probabilité est sans doute trop faible pour un échantillon d'aussi petite taille. Cette structure est également complètement absente dans le verre de densité normale même lors d'un processus de trempe rapide. L'augmentation de la proportion en anneaux de bas ordres pour les gels les moins densifiés a été effectivement déduite de l'analyse des spectres Raman par Dahmouche *et al* [14].

(ii) *Verre de silice dopé*. Dans un article précédent [6] nous avons présenté une étude de la structure d'un verre de silice de densité $2,2 \text{ g cm}^{-3}$ en comparaison avec un verre de sodosilicate tous les deux dopés par l'euprium trivalent. Une conclusion de cette étude sur

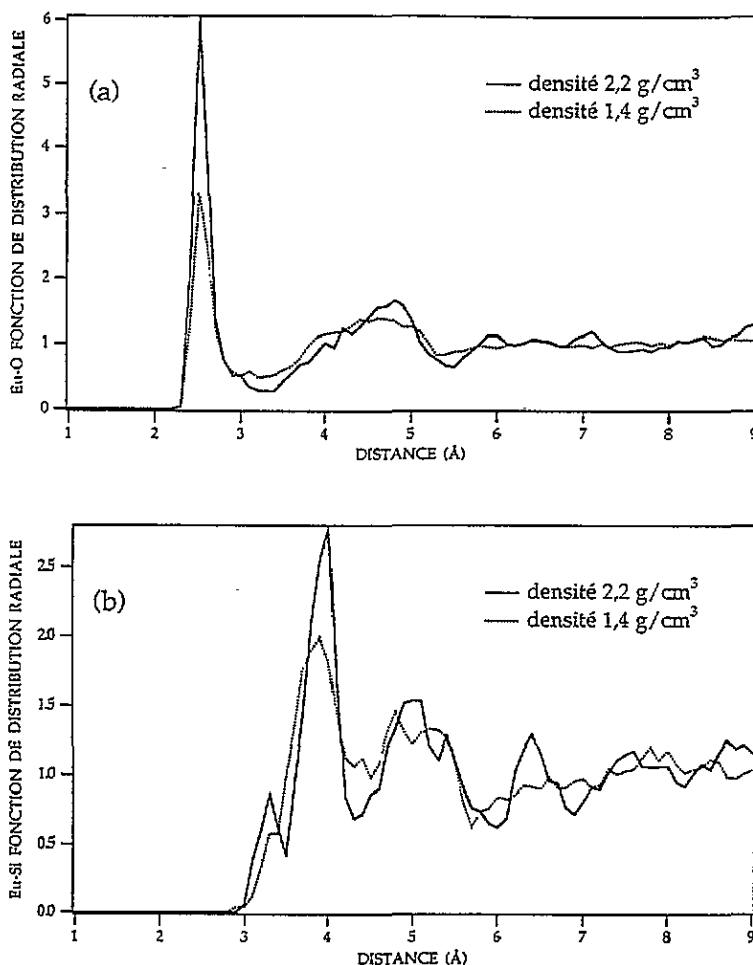


Figure 6. Fonctions de distribution radiales pour les paires Eu-O (a) et Si-Eu (b) pour les verres simulés à 2,2 et 1,4 g cm^{-3} . Les données pour le verre à 2,2 g cm^{-3} proviennent de la référence [6].

Figure 6. Eu-O (a) and Si-Eu (b) pair distribution functions for the densities 1.4 and 2.2 g cm^{-3} . Data for the 2.2 g cm^{-3} glass are from [6].

les fonctions de distribution avait été que l'environnement de l'euprimum dans le disilicate est moins perturbé, car les pics sont mieux définis. Dans l'étude présente, on compare la structure simulée d'un verre de silice dopé de densité 1,4 g cm^{-3} à celle du verre de silice de 2,2 g cm^{-3} de la référence [6]. La figure 6 représente les fonctions de distribution des paires Eu-O et Eu-Si. Le premier pic de coordination apparaît plus marqué dans le cas du verre de plus faible densité. Ceci a pour conséquence que l'euprimum possède une coordination mieux définie dans ce verre (figures 7 et 8). Ceci apparaît très nettement avec le plateau de coordination, où la distribution des coordinations est plus nettement de trois dans ce dernier cas que dans le cas du verre à 2,2 g cm^{-3} . Ce résultat est un peu étonnant quand on sait que l'euprimum en milieu aqueux, c'est-à-dire sans contrainte de structure, semble marquer une préférence très nette pour les coordinations 8 ou 9. On peut avancer l'hypothèse suivante: l'euprimum a plus de difficultés dans un verre de faible densité pour

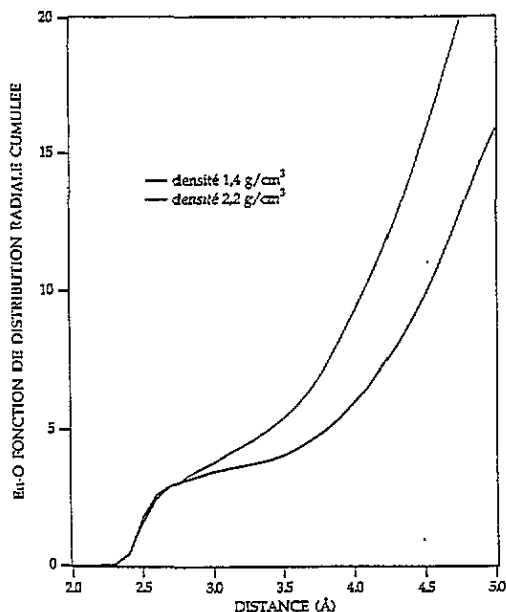


Figure 7. Fonctions de distribution radiales cumulées pour la paire Eu-O pour les verres simulés à $2,2 \text{ g cm}^{-3}$ [6] et $1,4 \text{ g cm}^{-3}$.

Figure 7. Eu-O cumulative distribution functions for the densities 2.2 [6] and 1.4 g cm^{-3} .

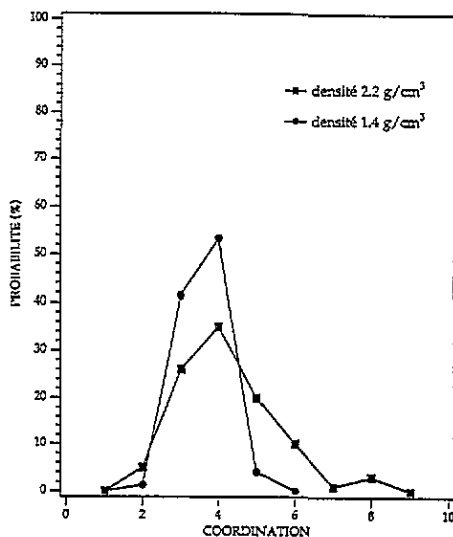


Figure 8. Histogramme de la probabilité de la coordination de l'europlum pour les 150 configurations d'europlum simulés dans des verres de silice à $2,2 \text{ g cm}^{-3}$ [6] et $1,4 \text{ g cm}^{-3}$.

Figure 8. Probability distribution of oxygen neighbours about a Eu^{3+} for the 150 configurations simulated in glasses of densities 2.2 [6] and 1.4 g cm^{-3} .

trouver de nombreux oxygènes proches de lui, encore plus que dans un verre normalement dense. En effet les oxygènes sont partie intégrante de la chaîne de silice et dans le cas d'un verre de faible densité la structure plus lâche ne permet pas une forte concentration en oxygènes. Dans l'article précédent [6] on a observé que la présence d'ions modificateurs tels que le sodium permet la libération de nombreux oxygènes qui deviennent disponibles pour la terre rare. Dans ce cas le nombre de coordination augmente. Dans le cas qui nous préoccupe, la présence d'ONP est un facteur de stabilisation pour l'europlum qui trouve plus facilement dans la matrice quelques oxygènes avec lesquels former une liaison, et il semble qu'il lui en faille au minimum trois. Par contre, la concentration locale d'ONP ne pourra pas être très élevée et l'europlum aura difficilement des coordinations plus élevées. On peut dire que l'europlum se stabilise s'il trouve au moins trois oxygènes, ce que montrent les simulations pour différentes densités, mais qu'au delà la structure de verre poreux ne lui permet pas d'en avoir d'autres dans sa première sphère de coordination.

Une aussi faible coordination de 3 à 4 pour une terre rare dans un verre de silice a été corroborée expérimentalement par des mesures d'EXAFS par Stizza *et al* [15]. En effet ces auteurs mentionnent une moyenne de 4 atomes d'oxygènes situés à $2,32 \text{ \AA}$. La distance d'environ $2,5 \text{ \AA}$ obtenue dans notre simulation est toutefois sensiblement différente. Cependant le faible nombre de coordination prévu par la simulation et confirmé par l'expérience provient de la structure de la silice et de la position de la terre rare par rapport à la matrice vitreuse et non pas d'empêchements stériques liés aux rayons ioniques.

Nous allons maintenant aborder le problème de l'influence de l'environnement de l'ion

dopant sur sa spectroscopie.

Dans un article précédent [8] nous n'avons trouvé aucune corrélation distinguable entre l'énergie d'excitation et le nombre et les distances moyennes des oxygènes entourant les ions Eu^{3+} simulés. En d'autres termes, il n'y a pas de corrélation apparente entre la coordination de l'euporium et la force du champ cristallin subit par l'ion terre rare. L'environnement a cependant une influence sur la spectroscopie du dopant qui passe par les distorsions du champ local. Nous avons en effet montré que dans un verre les environnements d'une terre rare sont plutôt composés d'une distribution continue de champs locaux que d'un nombre limité de sites distordus. A ce point de l'étude, nous nous posons la question suivante: existe-t'il une corrélation entre la densité du verre et la force du champ cristallin, ou la distribution de ce champ?

L'étude de la spectroscopie d'un dopant terre rare est un des moyens utilisés pour suivre le processus de densification qui mène d'un gel à un verre. Plusieurs études [4] ont montré que les changements les plus importants dans la spectroscopie du gel sont ceux qui accompagnent le passage de l'environnement quasi-liquide du gel humide à l'environnement sec des premières étapes de densification. La différence notable est un élargissement important des raies des transitions optiques accompagné d'une rapide augmentation de l'éclatement des sous-niveaux Stark. Ces effets sont une indication de la très faible symétrie des environnements et une augmentation des distorsions dans le proche environnement de l'euporium avec l'augmentation de la densification et, pour les premières étapes, avec l'élimination de l'eau. Cependant le passage du verre encore poreux au verre complètement densifié vers 1050 °C, s'accompagne d'une réduction des largeurs de raie des transitions optiques [16]. Cet effet a été attribué à une réduction du nombre d'environnements différents disponibles, réduction due à la polymérisation de la chaîne de silice et à la fermeture des pores. Il faut remarquer cependant que cet affinement est accompagné d'un faible resserrement des composantes Stark, qui restent toutefois très bien marquées.

La comparaison entre un verre poreux et un verre complètement densifié effectuée par simulation doit rendre compte des effets précédents. De manière semblable à la procédure utilisée dans la référence [8] nous avons effectué une analyse du champ cristallin S_{CF} par l'intermédiaire de l'équation dérivée par Leavitt [17]. A partir des positions des ions de l'échantillon simulés il est possible de calculer les coefficients B_{nm} du champ cristallin et d'en déduire une expression S_{CF} représentant la force du champ cristallin.

$$S_{CF} = \left\{ \frac{1}{3} \sum_n \frac{1}{(2n+1)} \left[B_{n0}^2 + 2 \sum_{m>0,n} (\text{Re} \cdot B_{nm}^2 + \text{Im} B_{nm}^2) \right] \right\}^{1/2}$$

Dans cette expression la sommation sur l'indice n s'entend pour les valeurs 2, 4 et 6.

On a reporté sur la figure 9 un histogramme représentant la distribution des 150 environnements simulés de l'euporium en fonction de la force S_{CF} du champ cristallin pour le verre de 2,2 g cm^{-3} de la référence [8] et pour le verre de 1,4 g cm^{-3} de ce travail. La caractéristique essentielle observée en comparant les deux courbes est le déplacement vers les grandes valeurs de S_{CF} pour le verre poreux. Les propriétés spectroscopiques qui en découlent sont un éclatement plus grand des sous-niveaux Stark pour le verre le moins dense. Ce résultat est tout à fait en accord avec les observations mentionnées précédemment pour les gels en phase de densification. L'extension légèrement plus grande de la distribution du verre de 2,2 g cm^{-3} ne semble pas très significative. Il apparaît, à la vue de ces résultats, que l'effet le plus important de la densité est dans la variation de la force du champ cristallin. Le resserrement observé des raies serait alors plutôt dû à la diminution de la force du champ

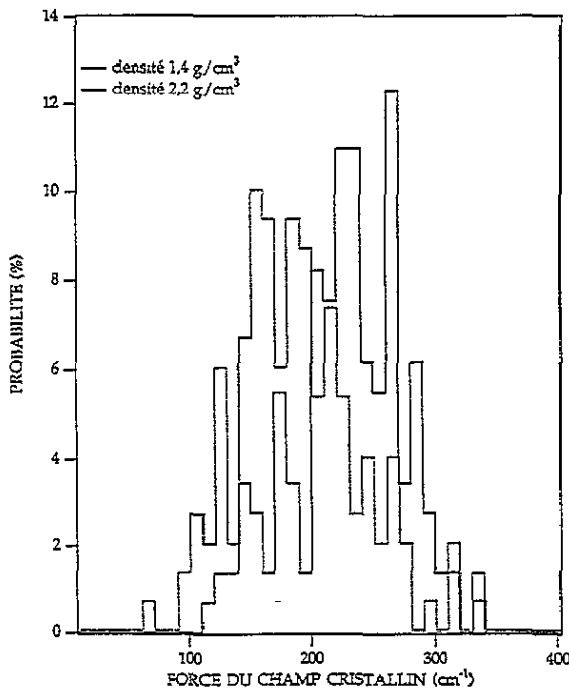


Figure 9. Histogramme de la probabilité de la force du champ cristallin pour les 150 environnements d'euporium simulés dans des verres de silice à $2,2 \text{ g cm}^{-3}$ [6] et $1,4 \text{ g cm}^{-3}$.
 Figure 9. Probability distribution of crystal field strength for the 150 configurations simulated in glasses of densities 2.2 [6] and 1.4 g cm^{-3} .

cristallin qu'au resserrement de la distribution des environnements. Toutefois le nombre d'environnements différents disponibles dans un verre même densifié est incomparablement plus grand que celui obtenu par simulation; celle-ci n'a pas la prétention de rendre compte entièrement de la réalité d'un objet de taille macroscopique.

La question est de savoir pourquoi la force du champ cristallin diminue quand la densité augmente pour les verres simulés, et pour les dernières étapes de la densification pour les verres de laboratoire. La réponse serait dans la diminution des distorsions locales. Cette diminution est en effet bien observée sur les fonctions de distribution radiales et angulaires de la matrice vitreuse comme il en a été discuté dans la partie précédente sur la simulation de verres poreux non-dopés. Pour relier distorsions et champ cristallin il est nécessaire de quantifier les distorsions. Dans leurs articles sur la simulation de verres fluorés dopés, Brawer et Weber [18] ont proposé de calculer les valeurs propres λ_1 , λ_2 , λ_3 du tenseur quadripolaire de champ cristallin pour en déduire les positions des niveaux d'énergie. Les valeurs de ces valeurs propres sont une bonne indication de l'écart à la symétrie sphérique et constituent donc une mesure de certaines distorsions.

Sur la figure 10 est représentée la variation de l'expression $(\lambda_1 - \lambda_2)^2 + (\lambda_2 - \lambda_3)^2 + (\lambda_3 - \lambda_1)^2$ en fonction de la force du champ cristallin pour les 150 environnements d'euporium simulés. Il apparaît très nettement une corrélation entre ces deux grandeurs, confirmant le fait que la diminution des distorsions entraîne une diminution du champ cristallin.

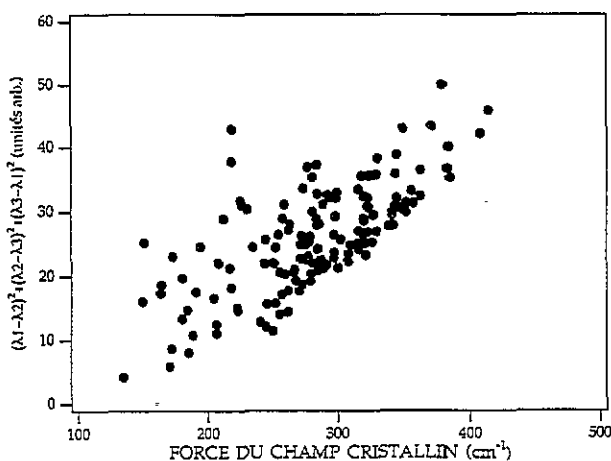


Figure 10. Distorsion des environnements de l'euporium en fonction de la force du champ cristallin. L'indice de distorsion est une expression quadratique calculée à partir des valeurs propres de la matrice de champ quadrupolaire.

Figure 10. Local field distortions for europium as a function of the crystal field strength. The parameter of distortion is a quadratic expression calculated from the quadrupolar field tensor.

4. Conclusion

La simulation de structures de verres poreux à densité variable nous a permis de mettre en évidence l'évolution des défauts: modifications des longueurs de liaison et distorsions angulaires, dont un aspect en est la présence d'anneaux de tétraèdres SiO_4 d'ordre peu élevé dans les structures poreuses. Une deuxième mise en évidence est l'augmentation de liaisons pendantes sur les oxygènes avec l'augmentation de la porosité. Ces observations ont des conséquences importantes pour le dopage des verres par des ions luminescents tels que les ions terres rares. Les oxygènes non-pontants avec leur liaison pendante offre la possibilité aux cations dopants de s'inclure dans la matrice vitreuse. La simulation de verres poreux dopés en comparaison avec une précédente simulation de verres dopés non poreux et avec des études expérimentale de verres dopés obtenus par voie sol-gel nous a permis de comprendre que l'ion dopant trouve plus facilement à s'insérer dans le verre poreux grâce à la présence des oxygènes non-pontants, mais qu'il en trouve peu dans son environnement. Il possède ainsi une coordination faible inférieure à 4. Les distorsions de la matrice prévues par la simulation ont également pour conséquence un élargissement des raies et un plus grand éclatement des sous-niveaux Stark, phénomènes observés dans les verres de laboratoire.

Remerciements

Nous remercions chaleureusement M Ferrari pour de très utiles discussions.

Références

- [1] Woodcock L V, Angell C A et Cheesman 1976 *J. Chem. Phys.* **65** 1565

- [2] Matsui Y et Kawamura K 1984 *Materials Science of the Earth's Interior* ed I Sunagawa (Terra Scientific) p 3
Soules T F 1990 *Glass: Science and Technology, Structure, Microstructure and Properties* vol 4A, ed D R Uhlmann et K J Kreidl (Berlin: Academic) p 267
Ogawa H et Waseda Y 1991 *Sci. Rep. Res. Inst., Tohoku University Series A* 36 20
- [3] Nakano A, Bi L, Kalia R K et Vashishta P 1993 *Phys. Rev. Lett.* 71 85
- [4] Levy D, Reisfeld R et Avnir D 1984 *Chem. Phys. Lett.* 109 595
Devlin K, O'Kelly B, Tang Z R, McDonagh C et McGilp J F 1991 *J. Non-Cryst. Solids* 135 8
Ferrari M, Camprostrini R, Carturan G et Montagna M 1992 *Phil. Mag.* B 65 251
- [5] Zarzycki J 1984 *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glass and Composites* ed L L Hench et D R Ulrich (New York: Wiley) p 27
- [6] Cormier G, Capobianco J A et Monteil A 1993 *J. Non-Cryst. Solids* 152 225
- [7] Mitra S K, Aminci M, Fincham D et Hockney R W 1981 *Phil. Mag.* B 43 365
Mitra S K 1982 *Phil. Mag.* B 45 529
Mitra S K et Hockney R W 1983 *Phil. Mag.* B 48 151
- [8] Cormier G, Capobianco J A, Morrison C A et Monteil A 1993 *Phys. Rev.* B 48
- [9] Andrianasolo B, Ferrari M, Monteil A, Duval E, Serughetti A, Camprostrini R, Carturan G, Montagna M et Rossi F 1991 *J. Physique IV* 1 C7-501
- [10] Garofalini S H 1987 *Diffusion and Defect Data* 53-54 21
- [11] Galeener F L 1982 *Solid State Commun.* 44 1037
- [12] Feuston B P et Garofalini S H 1988 *J. Chem. Phys.* 89 5818
- [13] Rino J P, Ebbijsjö I, Kalia R K, Nakano A et Vashishta P 1993 *Phys. Rev.* B 47 3053
- [14] Dahmouche K, Bovier C, Boukenter A, Dumas J, Duval E, Mai C et Serughetti J 1992 *J. Physique IV* 2 C2-127
- [15] Stizza S, Marzjali M, Gzowski O, Chaboy J, Marcelli A et Szaniawska K 1993 *Japan. J. Appl. Phys.* 32 Suppl. 32-2 797
- [16] Bouajaj A, Monteil A, Bovier C, Ferrari M et Piazza A 1994 *J. Physique IV* 4 C4-579
- [17] Leavitt R P 1982 *J. Chem. Phys.* 77 1661
- [18] Brawer S A et Weber M J 1980 *Phys. Rev. Lett.* 45 460; 1980 *J. Non-Cryst. Solids* 38&39 9; 1982 *J. Non-Cryst. Solids* 52 321