

UNIVERSITE D'ORLEANS

THESE PRESENTEE A L'UNIVERSITE D'ORLEANS

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE D'ORLEANS

DISCIPLINE : *Sciences des Matériaux*

PAR

CRISTIGLIO Viviana

*Caractérisation structurale d'aluminates fondus.
Expérience et modélisation*

Soutenue le : 27 Mars 2008

Membres du jury :

Mme Marie-Louise SABOUNGI	Professeur CRMD - Université d'Orléans	Présidente du jury
M. Laurent CORMIER	Chargé de Recherche IMPMC - Paris	Rapporteur
M. Alain PASTUREL	Directeur de Recherche SIMAP - Grenoble	Rapporteur
M. Gerald KNELLER	Professeur CBM - Université d'Orléans	Examineur
M. Thomas SCHENK	Chargé de Recherche LPM - Nancy	Examineur
M. Louis HENNET	Ingénieur de Recherche CEMHTI - Orléans	Directeur de thèse



Région Centre



Cette thèse de l'université d'Orléans a été effectuée dans le cadre d'un partenariat entre l'Institut Laue Langevin (ILL) à Grenoble et le CEMHTI (Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation) à Orléans.

Ce travail a bénéficié d'un cofinancement de l'ILL et du Conseil Régional de la Région- Centre et a été codirigé par messieurs :

Gabriel J. CUELLO (ILL)

Louis HENNET (CEMHTI)

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du groupe de Diffraction de l'Institut Laue Langevin à Grenoble, ainsi qu'au laboratoire de Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation à Orléans.

Je tiens en tout premier lieux à remercier mes directeurs de thèse, Louis Hennet et Gabriel Cuello, “mes chefs”, qui ont su partager leur expérience et me transmettre un grand nombre de connaissances tant scientifiques qu’humaines et m’apporter tout leur soutien et conseils pour le bon déroulement de ce travail de thèse.

Je remercie également mes rapporteurs et examinateurs ; Laurent Cormier, Alain Pasturel, Marie-Louise Saboungi, Gerald Kneller et Thomas Schenk d’avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse, mais également pour l’agréable partage de connaissances, pour leurs critiques et leur questions “piégeuses” lors de la soutenance.

Je remercie Juan Rodriguez-Carvajal, chef du groupe de Diffraction de l’ILL, ainsi que Guy Matzen et Dominique Massiot, directeurs du laboratoire CEMHTI pendant ces trois années, de m’avoir accueilli et pour les moyens mis à ma disposition.

Travailler au sein de ces équipes a été particulièrement agréable, grâce à l’excellente ambiance de travail et à la convivialité qui y règnent.

Des remerciements tout particuliers à Mark Johnson pour m’avoir “guidé” dans le monde de la modélisation et pour son aide précieuse qui a permis la réussite de mon travail.

À Henry Fischer pour sa grande culture générale et scientifique dont j’ai pu largement bénéficié. Je tiens également à remercier David Price pour l’aide qu’il m’a fourni en phase de rédaction de mes publications, pour les discussions et les suggestions qu’il m’a généreusement données.

Je voudrais remercier sincèrement tous les personnes du CEMHTI, scientifiques ou non, dont la compagnie et l’amitié m’ont laissé de très bons souvenirs de mes séjours orléanais, même si c’était pour de courtes périodes, en particulier Séverine, Jean-Francois (il Maestro !), Catherine, Anne-Marie, Marie-France, Philippe (ou bien Filippo biscotto !).

Je remercie plus particulièrement Didier, pour les précieuses indications et conseils scientifiques et de loisirs qu’il m’a donnés, et pour la bonne humeur et les bonnes blagues que nous avons faites

en maintenant un esprit éveillé et gai dans le labo et surtout en manip !

Un remerciement spécial va à Irina qui a partagé avec moi beaucoup de moments pendant ces trois années de thèse. Elle a été une super colocataire durant mon premier séjour à Orléans, une bonne copine pendant les conférences et les manips, mais surtout une amie toujours à l'écoute. Merci !

Merci à ceux avec qui j'ai partagé le bureau : merci à Uwe, pour avoir supporté une italienne aussi bavarde que moi, et plus spécialement, merci à Clara et Maria, témoins de mes joies et de mes peines, et surtout pour les centres d'intérêts partagés, les papotages et les rigolades.

Il est impossible de remercier toutes les personnes qui ont contribué, directement ou indirectement, généralement de façon complètement inconsciente à me faire devenir celle que je suis aujourd'hui, après ces trois ans. Pour avoir vécu avec moi une période très importante de ma vie, à ces personnes va toute ma reconnaissance, ce qui est bien plus important que ne le serait une liste à l'ordre nécessairement trompeur.

Une pensée va à mes parents et à toute ma famille qui malgré leur éloignement géographique ont su être toujours près de moi, à Simona et Isabella que j'ai eu l'honneur d'avoir à mes côtés un des jours les plus beaux et heureux de ma vie.

Enfin, ma plus profonde et sincère gratitude va à mon mari, Luigi, qui rend tous mes jours plein de bonheur et d'esprit, qui est constamment près de moi pour me conseiller et m'aider, qui a toujours eu beaucoup de confiance en moi et qui a rendu possible la réussite de ce travail.

Table des matières

Abstract	9
Introduction	13
I Théorie, méthodes et instrumentation	17
1 La diffusion des neutrons et des rayons X	19
1.1 La structure des liquides	20
1.1.1 Cas monoatomique	20
Fonction de distribution de paires et fonctions associées	20
Facteur de structure statique	22
1.1.2 Cas polyatomique	24
1.2 La diffusion des neutrons et des rayons x	26
1.3 Approche expérimentale avec les neutrons	28
1.3.1 La mesure	28
1.3.2 Traitement des données de diffusion des neutrons	29
1.4 Approche expérimentale avec les rayons X	30
1.4.1 La mesure	31
1.4.2 Traitement des données de diffusion des rayons X	32
2 Les moyens de chauffage	33
2.1 Les techniques de lévitation	34
2.1.1 La lévitation aérodynamique	34
2.1.2 La lévitation électromagnétique	35
2.1.3 La lévitation électrostatique	36
2.1.4 La lévitation acoustique	38
2.1.5 La lévitation sur film de gaz	39
2.1.6 Combinaison de techniques	39
2.2 Mesure de la température	41
3 Les montages expérimentaux	43
3.1 Historique	43
3.2 Premiers dispositifs développés au CRMHT	44
3.3 Montages expérimentaux utilisés.	45
3.3.1 Montage pour la diffraction des neutrons.	45
3.3.2 Montage pour la diffraction des rayons X.	48
4 Les méthodes de simulation	51
4.1 Dynamique moléculaire <i>ab-initio</i>	51
4.2 La théorie de la fonctionnelle de la densité	52
4.2.1 La fonctionnelle d'échange – corrélation	55
4.2.2 L'approximation des pseudo-potentiels	56

4.2.3	Résolution numérique : les codes DFT	58
4.2.4	Les forces atomiques : le théorème de Feynman – Hellmann	59
4.3	Dynamique moléculaire sur les atomes	60
4.4	Structure globale d'une simulation AIMD	61

II Études structurales de divers aluminates 63

Introduction 65

5 Étude du système $Y_2O_3-Al_2O_3$ 67

5.1	Étude de Y_2O_3 liquide	70
5.2	Étude du système $(Y_2O_3)_x(Al_2O_3)_{1-x}$	73
5.2.1	Résultats expérimentaux	73
5.2.2	Simulation de dynamique moléculaire <i>ab-initio</i>	78

6 Étude du système $CaO-Al_2O_3$ 93

6.1	Résultats expérimentaux	95
6.2	Simulation de dynamique moléculaire <i>ab-initio</i>	99

7 Étude du système $MgO-Al_2O_3$ 113

7.1	Résultats expérimentaux	116
7.2	Simulations de dynamique moléculaire classique	122
7.2.1	Comparaison entre dynamique moléculaire classique et <i>ab-initio</i>	128

8 Conclusions et perspectives 131

A Annexes 135

A.1	Préparation des échantillons	135
A.2	L'instrument D4C à ILL <i>Diffusion élastique des neutrons</i>	137
A.3	La ligne de lumière ID11 à l'ESRF <i>Diffusion des rayons X à haute énergie</i>	139
A.4	Poids des fonctions partielles pour les neutrons et les rayons X	140

Abstract

In addition to its obvious interest from a fundamental point of view, the study of molten materials can also find important applications because the liquid state is an essential stage in many industrial manufacturing processes. Nevertheless, the studies at high temperatures carried out above 1000°C by using traditional furnaces where the sample is placed in a container can be confronted with several major problems :

- Interactions of the container with the sample and the contamination of this latter.
- The influence during a measure by the container walls.
- The difficulty in reaching temperatures exceeding 1500°C.

The use of non-contacts techniques makes possible to overcome these problems to reach very high temperatures, to maintain the purity of the sample and to control its chemical composition. Moreover, it allows to access to metastables states as the supercooling state in which the sample can be molten several hundreds of degrees below the temperature of crystallization.

These techniques give new opportunities to study materials at high temperature with a strong degree of control. The majority of the physical properties of materials are related to their atomic structure and, since ten years, one of the principal research interest of CRMHT¹ (become CEMHTI² from the 1st January 2008) is the structural characterization at the atomic scale of the molten materials. To attain this purpose, the laboratory chose to develop devices based on the aerodynamic levitation of the sample associated with the heating made by lasers CO₂.

To have a multi-spectroscopic approach for the investigation of the disordered systems, the laboratory decided to use at the same time various techniques of neutrons and x-rays scattering. Thus, several experimental devices on the large instruments have been developed, in particular at the ILL³ and at the ESRF⁴, both in Grenoble (France).

The main results carried out from the experiments give us an accurate description of the atomic

-
1. Centre de Recherche sur les Matériaux À Haute Température
 2. Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation
 3. Institut Laue Langevin
 4. European Synchrotron Radiation Facility

arrangement of liquid oxide at short- and intermediate range order, in particular for the interatomic distances and the coordination number.

From the radial distribution function it is possible to look for the chemical behaviour of the alloys. Moreover, these methods give also information on the dynamics of the materials because the evolution in space and in time scale is investigated at the same time. From an inelastic scattering study, it is possible to obtain useful information on viscosity, on the coefficients of thermal diffusion process and on the specific heat.

From the theoretical point of view, the molecular dynamics is one of the modeling techniques which calculates the microscopic features of physical systems, both structure and dynamics. This method consists in solving the equations of motion for each atom of the system : From these potentials, the forces exerted by and acting on each atom of the system can be calculated, leading to the evolution of the positions and velocities of the system.

We may distinguish two type of molecular dynamics simulations : the classical molecular dynamics and *ab-initio* molecular dynamics. In this work the *ab-initio* molecular dynamics simulations are used. They are based on the calculation of the ground state of the electrons together with the determination of the forces acting on the nuclei and due to the interactions between their electron clouds. One of the most powerful theories associated with this method is the density functional theory (DFT), where the electronic wavefunctions are replaced by the electronic density. In *ab initio* MD, at each time step, the electronic ground state is determined in the framework of DFT. They give access to quantities that cannot be measured. However they also have some limitations. On one hand, the simulated systems are extremely small compared to the size of real systems. On the other hand, the simulation times nowadays reaches some nanoseconds or even microseconds in the case of empirical MD simulations, where the forces are relatively easy and quick to compute. The limitations in time and space may yield some problems of artificial correlations in the system due to its finite size. Thus, the comparison between simulations and experimental results is essential.

The object of this thesis consists in a study of molten aluminate oxides structure by combining experimental techniques of radiation diffraction with models made by *ab-initio* molecular dynamics simulations.

This thesis is divided into two parts. The first part presents the different techniques used in this work and it is divided into several chapters.

In the first time we explain what and how it is possible to measure by a diffraction experiment using X-rays and neutrons.

To be able to use these techniques to study the liquid phase, it is necessary to melt the sample. The second chapter presents the techniques which do it. In particular, we will center our attention more

in detail on the aerodynamic levitation technique which we use in practical during the experiment part.

For the experimental part, we carried out experiments of neutrons and X-rays diffraction on instrument D4C at the ILL and on the beamline ID11 at the ESRF. Adapted levitation devices have been developped for each of these instruments and they are presented in details on the third chapter. As we said before, the experimental measurements have to be combined with calculations and chapter 4 is devoted to the theory related to the *ab-initio* molecular dynamics simulations and the operation of the program used in this work is also showed.

In the second part we present a structural study of three aluminates by combining experiments and the *ab-initio* models.

This part contains three chapters and in each one of them we show the experimental results carried out from neutrons and of X-rays diffraction. Then the comparison with the results of the analysis by textitab-initio molecular dynamics is showed. We will see in particular the great benefit that we can draw from this coupling.

The chapter 5 is devoted to the system $(Y_2O_3)_x(Al_2O_3)_{1-x}$, the chapter 6 presents a study of the $(CaO)_x(Al_2O_3)_{1-x}$ compounds. Finally in the chapter 7, we make a study of magnesium aluminates oxides, $(MgO)_x(Al_2O_3)_{1-x}$.

We finish this thesis with the general conclusions and some perspectives associated to this project are also discussed.

Introduction

Outre son intérêt évident d'un point de vue fondamental, l'étude de l'état fondu peut aussi trouver des applications importantes car l'état liquide est une étape essentielle dans nombreux procédés de fabrication industriels. Néanmoins, les études à hautes températures réalisées au-dessus de 1000°C en utilisant des fours classiques où l'échantillon est placé dans un récipient peuvent être confrontées à plusieurs problèmes majeurs :

- Les interactions du conteneur avec l'échantillon et la contamination de ce dernier.
- L'influence des parois du récipient sur la mesure.
- La difficulté d'atteindre des températures excédant 1500°C.

L'utilisation de techniques sans contacts permet de surmonter ces problèmes et d'accéder à des très hautes températures, de maintenir la pureté de l'échantillon, de contrôler sa composition chimique et de permettre l'accès à des états métastables comme la surfusion (échantillon pouvant rester fondu plusieurs centaines de degrés en dessous de la température de cristallisation).

Ces techniques ont créé de nouvelles opportunités pour étudier les matériaux à haute température avec un fort degré de contrôle. La plupart des propriétés physiques des matériaux sont liées à leur structure atomique et depuis une dizaine d'années, l'un des principaux axes de recherche du CRMHT⁵ (devenu le CEMHTI⁶ le 1^{er} janvier 2008) est la caractérisation structurale à l'échelle atomique des milieux fondus. Pour réaliser ces travaux, le laboratoire a choisi de développer des dispositifs basés sur la lévitation aérodynamique de l'échantillon associée à un chauffage par laser CO₂.

La volonté d'avoir une approche multi-spectroscopique de ces milieux désordonnés a conduit le laboratoire à exploiter à la fois les différentes techniques de diffusion des neutrons et des rayons X, et donc à développer plusieurs dispositifs expérimentaux sur les grands instruments, en particulier à l'ILL⁷ et à l'ESRF⁸ à Grenoble. La mise en œuvre de ces expériences a permis d'obtenir des informations sur les propriétés structurales et dynamiques des liquides qui n'étaient pas accessibles

5. Centre de Recherche sur les Matériaux à Haute Température

6. Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation

7. Institut Laue Langevin

8. European Synchrotron Radiation Facility

auparavant.

Les principaux résultats attendus de ces expériences sont des représentations précises de l'ordre à courte et à moyenne distances dans les oxydes fondus, en particulier les distances interatomiques et les nombres de voisins autour de chaque atome.

De plus, les fonctions de distribution radiale obtenues permettent d'expliquer le comportement chimique de ces alliages. Enfin, ces méthodes donnent aussi des informations sur la dynamique du matériau car elle sonde à la fois les évolutions spatiales et temporelles. En étudiant certains aspects de la diffusion (inélastique), il peut ainsi être possible d'obtenir des informations utiles sur la viscosité, les coefficients de diffusion thermique et les chaleurs spécifiques.

Du point de vue théorique, une des techniques de modélisation permettant l'étude de la structure et la dynamique des matériaux est la simulation par dynamique moléculaire. Cette méthode consiste à résoudre les équations du mouvement pour chaque atome du système : l'énergie potentielle du système permet de déterminer les forces s'exerçant sur chaque atome et, par conséquent, leur position et leur vitesse.

Parmi les simulations de dynamique moléculaire, on doit distinguer les méthodes de simulations par dynamique moléculaire classique et *ab-initio*.

Dans notre étude, nous avons utilisé les simulations *ab-initio*. Ces simulations sont basées sur le calcul de l'état électronique fondamental du système et la détermination des forces dues à l'interaction du nuage électronique agissant sur les noyaux.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), dans laquelle les fonctions d'onde électroniques sont remplacées par la densité électronique, est l'une des théories les plus puissantes utilisées dans les simulations *ab-initio*. Avec la dynamique moléculaire *ab-initio*, l'état électronique fondamental est déterminé dans le cadre de la DFT à chaque pas de temps.

Ces techniques donnent accès à des quantités non mesurables mais ont toutefois un certain nombre de limitations. D'une part, les systèmes simulés sont extrêmement petits par rapport à la taille des systèmes réels.

D'autre part, les temps accessibles actuellement dans les simulations sont de l'ordre de la nanoseconde ou/et de la microseconde, dans le cas où on utilise des potentiels empiriques pour lesquels les forces sont relativement faciles et rapides à calculer. Ces limitations en temps et en espace peuvent conduire à des problèmes de corrélations artificielles dans le système en raison de sa taille finie. La confrontation des résultats des modélisations avec les résultats expérimentaux est ainsi indispensable.

L'objet de cette thèse est donc l'étude d'aluminates fondus en combinant les techniques ex-

périmentales de diffusion des rayonnements avec des modélisations de dynamique moléculaire *ab-initio*.

Cette thèse est divisée en deux parties. La première présente les différentes techniques utilisées et elle se divise en plusieurs chapitres.

Dans un premier temps nous expliquons ce qu'il est possible de mesurer avec les expériences de diffusion des rayons X et des neutrons et nous définissons les différentes grandeurs que l'on va utiliser.

Pour pouvoir appliquer ces techniques à l'état liquide, il est nécessaire de fondre l'échantillon. Le deuxième chapitre présente donc les différentes techniques permettant de le faire. En particulier, nous verrons plus en détail la technique de lévitation aérodynamique que nous avons employée.

Sur le plan expérimental, nous avons effectué des expériences de diffusion des neutrons et des rayons X sur l'instrument D4C à l'ILL et sur la ligne ID11 à l'ESRF. Ces expériences demandent le développement de dispositifs adaptés. Ce troisième chapitre présente donc rapidement les montages utilisés.

Comme nous avons dit, les mesures expérimentales ont été combinées avec des calculs et le chapitre 4 est dédié à la théorie liée à la dynamique moléculaire *ab-initio* ainsi qu'au fonctionnement du programme utilisé dans ce travail.

Dans la deuxième partie nous présentons une étude structurale de trois aluminates en combinant expériences et modélisations.

Cette partie contient trois chapitres et dans chacun d'eux nous présentons les résultats expérimentaux obtenus par diffusion des neutrons et des rayons X. Puis nous effectuons une comparaison avec les résultats de l'analyse par dynamique moléculaire *ab-initio*. Nous verrons en particulier le grand bénéfice que nous pouvons tirer de ce couplage.

Le chapitre 5 sera consacré au système $(Y_2O_3)_x(Al_2O_3)_{1-x}$, le chapitre 6 présentera une étude sur les composés $(CaO)_x(Al_2O_3)_{1-x}$. Enfin dans le chapitre 7, nous ferons une étude sur les aluminates de magnésium $(MgO)_x(Al_2O_3)_{1-x}$.

Nous terminerons cette thèse par quelques conclusions générales et les perspectives associées à ce projet sont aussi discutées.

Première partie

Théorie, méthodes et instrumentation

1

La diffusion des neutrons et des rayons X

La diffusion des neutrons et des rayons X est une source d'informations importante pour l'étude structurale des matériaux fondus à l'échelle atomique. Le travail expérimental que nous avons effectué est essentiellement basé sur ces techniques.

L'étude structurale de matériaux désordonnés comme les liquides fondus est très différente de celle d'un solide cristallin.

Dans le cas d'un cristal, les symétries et la périodicité du réseau font que la structure soit définie par un petit nombre de paramètres. Généralement, avec une mesure de diffraction des rayons X ou des neutrons suivie d'un affinement par la méthode de Rietveld, il est possible de définir complètement la structure.

Dans notre cas, il n'y a plus de symétrie et de périodicité du réseau et donc plus d'ordre à longue distance. Pour définir complètement la structure du liquide, il faudrait donc connaître la position de tous les atomes présents, ce qui n'est pas possible. L'étude structurale des liquides (comme celle des verres ou des solides amorphes), se limite donc à une détermination de l'arrangement moyen des premières couches d'atomes autour de chaque espèce atomique.

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

Dans cette partie, nous allons donc faire une description de ces deux fonctions fondamentales décrivant la structure des liquides. Nous verrons alors quelles informations il est possible d'extraire des mesures. Dans un deuxième temps, nous présenterons le principe de base des techniques de diffusion et les approches expérimentales que nous avons utilisées avec les rayons X et les neutrons.

1.1 La structure des liquides

Le formalisme présenté ci-dessous traite d'abord le cas d'un liquide monoatomique pour lequel le facteur de structure peut se définir facilement. La deuxième partie est une extension de ce formalisme aux liquides polyatomiques.

1.1.1 Cas monoatomique

Fonction de distribution de paires et fonctions associées

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

On peut alors réécrire l'équation 1.4 en remplaçant r_1, r_2 par $r = r_2 - r_1$. Pour un système isotrope comme les verres ou les liquides fondus, on obtient alors :

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

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

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

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

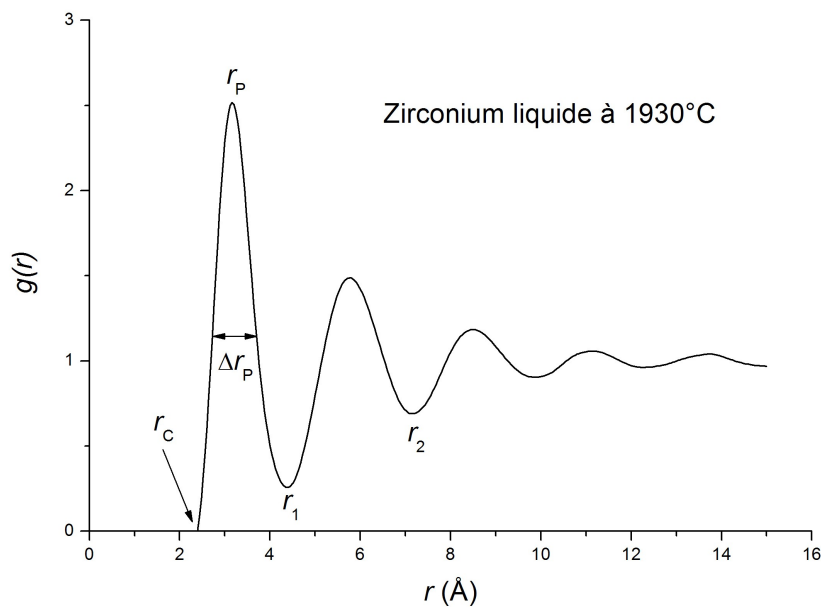


FIGURE 1.1 – Fonction de distribution de paires $g(r)$ du zirconium liquide à 1930°C [1].

La figure 1.1 montre une fonction de distribution de paires $g(r)$ typique d'un liquide monoatomique. L'exemple présenté est celui du zirconium liquide à 1930°C. En dessous d'une certaine valeur r_c correspondant à la plus courte distance d'approche des deux particules, la fonction est nulle. Le premier pic intense et étroit correspond à la localisation des plus proches voisins et caractérise la première sphère de coordination. La largeur Δr_p de ce pic permet d'avoir une information sur la distribution des distances autour de la distance interatomique la plus probable r_p (maximum

du pic). Les oscillations qui suivent ont une intensité qui diminue et une largeur qui augmente. Elles correspondent aux couches d'atomes successives.

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

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

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

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

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

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

où r_1 et r_2 sont des distances consécutives donnant un minimum dans la fonction $g(r)$ (c.f. figure 1.1).

On définit également la **fonction de densité** $D(r)$, par

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

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

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

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

$$\text{CN} = \bar{r} \int_{r_1}^{r_2} T(r) dr. \quad (1.11)$$

Facteur de structure statique

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

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

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

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

Le facteur de structure $S(Q)$ est la grandeur mesurée lors d'une expérience de diffusion des neutrons ou des rayons X (c.f. la section 1.2). Une forme typique est schématisée sur la figure 1.2.

En fonction de la gamme de valeurs de Q observée, $S(Q)$ contient des informations sur différents aspects structuraux, aussi détaillés sur la figure 1.2.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

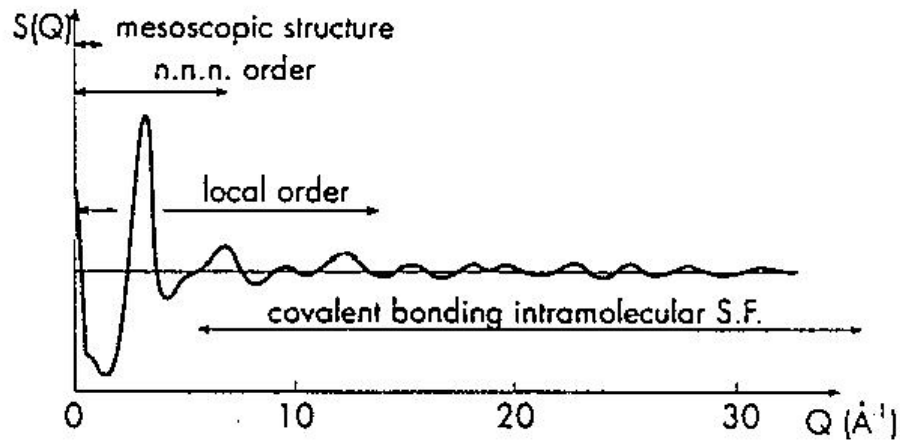


FIGURE 1.2 – Exemple de facteur de structure $S(Q)$ d'un liquide indiquant les régions en Q liées à différents aspects de la structure. D'après Chieux [2].

fonction de Lorch [3] :

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

La $g(r)$ devient alors :

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

1.1.2 Cas polyatomique

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

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

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

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

Ici ρ_0 est toujours la densité atomique moyenne du système.

Comme nous le verrons dans la suite, $S(Q)$, qui est extraite directement d'une mesure de diffraction, est une somme pondérée des facteurs de structure partiels. Sa forme reste du même genre que celle présentée sur la figure 1.2 dans le cas du système monoatomique, mais cette fois les pics identifient des distances moyennes interatomiques ou intermoléculaires, selon le cas.

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

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

$$\text{RDF}_{\alpha\beta}(r) = 4\pi\rho r^2 g_{\alpha\beta}(r), \quad (1.19)$$

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

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

$$n_{\alpha}^{\beta} = 4\pi\rho c_{\beta} \frac{\langle \bar{b} \rangle^2}{(2 - \delta_{\alpha\beta})c_{\alpha}c_{\beta}b_{\alpha}b_{\beta}} \int_{r_1}^{r_2} r^2 g_{\alpha\beta}(r) dr \quad (1.21)$$

où $\langle \bar{b} \rangle^2$ est $(\sum_{\alpha} c_{\alpha} b_{\alpha})^2$ et c_{β} est la concentration de l'espèce β .

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

1.2 La diffusion des neutrons et des rayons x

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

Le principe de base des techniques de diffusion que nous avons utilisées dans ce travail est le même pour les neutrons et les rayons X et est schématisé sur la figure 1.3.

L'échantillon est irradié par un faisceau monochromatique de longueur d'onde λ et l'expérience consiste à mesurer l'intensité diffusée en fonction de l'angle 2θ . Le vecteur de diffusion \vec{Q} est défini par la différence des vecteurs d'onde $\vec{k}_f - \vec{k}_0$. Si la diffusion est élastique, $\|\vec{k}_f\| = \|\vec{k}_0\| = 2\pi/\lambda$ et

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

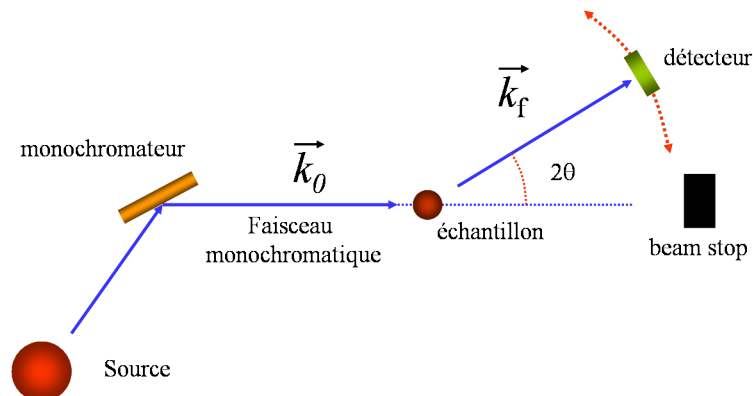


FIGURE 1.3 – Représentation schématique d'une expérience de diffraction des neutrons ou des rayons X.

Les rayons X et les neutrons ont des interactions différentes avec la matière. Les photons interagissent avec les couches électroniques de l'atome tandis que les neutrons interagissent avec son noyau. L'intensité de ces interactions est caractérisée par la *longueur de diffusion*.

Pour les neutrons, cette grandeur est généralement notée b et correspond à la racine de la section efficace. Elle dépend du spin de l'atome diffuseur. Avec les rayons X, on parle plutôt de facteur de diffusion atomique noté f qui dépend du type d'atome et en particulier du nombre d'électrons.

La figure 1.4 montre l'évolution relative des valeurs b et f en fonction de la masse atomique. Pour les rayons X, l'amplitude de diffusion augmente quasi linéairement avec la masse et donc

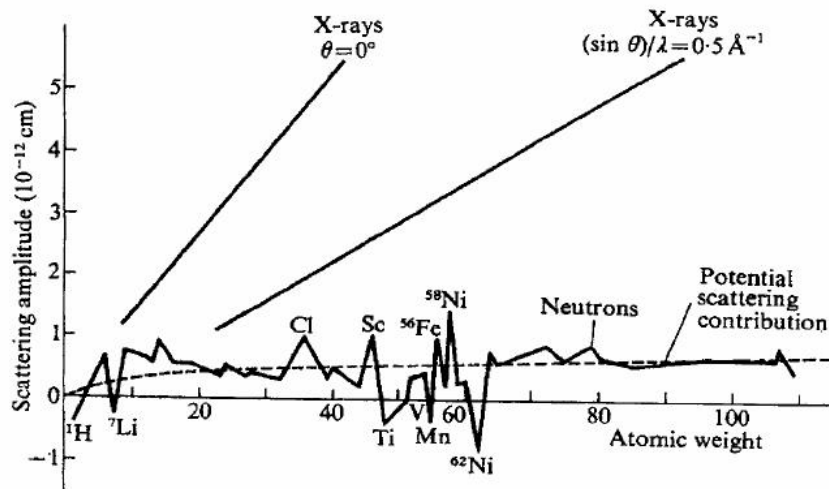


FIGURE 1.4 – Les grandeurs relatives des longueurs de diffusion b pour les neutrons et $f(Q)$ pour les rayons X. D'après Bacon (1975) [8].

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

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

$$f_{\alpha}(Q, E_0) = f_{\alpha}^0(Q) + f'_{\alpha}(E_0) + i f''_{\alpha}(E_0) \quad (1.23)$$

où $f_{\alpha}^0(Q)$ est le facteur de diffusion dont on a parlé précédemment et qui dépend de Q . f' et f'' sont des termes de dispersion anormale qui dépendent de l'énergie incidente E_0 et qui varient de façon significative au niveau des énergies correspondant aux seuils d'absorption. Dans nos calculs, les facteurs de diffusion f^0 sont calculés à partir des tables de Waasmaier et Kirfel [4] et les facteurs de dispersion anormale f' et f'' sont tirés des tables de Henke [5] ou de Sasaki [6].

Avec les neutrons, la partie imaginaire d'une longueur de diffusion est généralement très petite car les résonances d'absorption sont rares. Les longueurs de diffusion sont donc des constantes (b) dont les valeurs ont été compilées par Sears [7] pour tous les éléments et leurs différents isotopes.

Les interactions rayonnement-matière étant différentes, les approches expérimentales utilisées

avec les neutrons et les rayons X présentent aussi quelques variations. Dans la suite, nous avons donc séparé ces deux approches.

1.3 Approche expérimentale avec les neutrons

1.3.1 La mesure

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Le facteur de structure total est donné par :

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

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

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

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

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

1.3.2 Traitement des données de diffusion des neutrons

De manière générale, pour obtenir la section efficace différentielle $d\sigma/d\Omega$ de l'échantillon à partir de la mesure, il est nécessaire de soustraire d'abord la contribution du porte-échantillon, de l'environnement échantillon (four, cryostat, ...) et le bruit de fond du détecteur correspondant au bruit neutronique ou électronique.

En plus de la mesure avec l'échantillon, il est donc nécessaire de mesurer des diffractogrammes du récipient vide dans son environnement, de l'environnement sans conteneur et de l'instrument sans environnement.

Dans notre cas, on n'a pas de conteneur puisque l'échantillon est en lévitation sur un jet de gaz. Afin d'effectuer cette soustraction, on mesure donc un diffractogramme sans échantillon mais avec le gaz de lévitation.

La normalisation de $d\sigma/d\Omega$ s'effectue ensuite soit par rapport à l'intensité diffractée par un échantillon de référence qui a une section efficace de diffusion connue (habituellement du vanadium), soit à partir des limites $S(0)$ et $S(\infty)$ mentionnées précédemment.

Il faut également tenir compte des éventuelles corrections dues à l'atténuation, à la diffusion multiple et à la diffusion inélastique.

Les corrections d'atténuation (dues à des effets d'absorption ou de diffusion) ont été déterminées par Paalman et Pings [9] dans le cas d'un échantillon de géométrie cylindrique entouré par un conteneur annulaire. On dispose donc de coefficients qui dépendent de l'angle de diffraction et qui permettent de soustraire correctement la mesure sans échantillon en tenant compte de l'atténuation du conteneur et de l'échantillon.

Ces coefficients présupposent que chaque neutron qui contribue au diffractogramme n'est diffusé qu'une seule fois et il est donc nécessaire de calculer aussi la diffusion multiple.

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

Dans notre cas nous disposons d'un échantillon de forme sphérique. On considère que le faisceau incident arrive sur une section de l'échantillon, qui est très proche d'une géométrie cylindrique. On peut donc considérer ce type de correction sur nos échantillons.

La diffusion inélastique est supprimée en utilisant la correction de Placzek [10]. Il s'agit de soustraire un polynôme quadratique de $d\sigma/d\Omega$ pour obtenir directement $F(Q)$ après normalisation.

Dans notre travail, nous avons utilisé un programme d'analyse de données de diffraction des neutrons appelé CORRECT [11]. Il permet de prendre en compte et de soustraire toutes les contributions décrites précédemment et d'obtenir directement à la fin, le facteur de structure $S(Q)$.

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

1.4 Approche expérimentale avec les rayons X

1.4.1 La mesure

Dans le formalisme de Faber-Ziman [12], l'intensité cohérente diffractée $I_{\text{coh}}(Q)$ est reliée au facteur de structure $S(Q)$ par l'équation :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

1.4.2 Traitement des données de diffusion des rayons X

Le CRMHT a développé un logiciel de calcul permettant d'extraire l'intensité cohérente à partir de la mesure et de calculer la fonction de distribution de paires. Ce programme est basé sur la procédure décrite par Wagner [13]. Selon cette méthode, l'intensité diffusée s'écrit :

$$\frac{I(Q)}{I_0(Q)} = A(Q, E_0)[I_{\text{coh}}(Q) + I_{\text{mult}}(Q)] + A'(Q, E_0, E)I_{\text{Compt}}(Q) + I_{\text{air}}(Q). \quad (1.38)$$

- Dans la pratique, la diffusion de l'air $I_{\text{air}}(Q)$, importante seulement aux petits angles est enregistrée au cours d'une expérience sans échantillon et soustraite.
- La diffusion Compton a une énergie E dépendante de l'angle de diffusion 2θ et de l'énergie E_0 incidente par la relation $E = E_0/(1 + 0.00392E_0 \sin^2(\theta))$.
Son intensité $I_{\text{Compt}}(Q)$ est calculée en utilisant les valeurs tabulées par Balyuzi [14].
- L'intensité $I_{\text{mult}}(Q)$ due à la diffusion multiple est éliminée analytiquement en utilisant la procédure de Warren et Mozzi [15]
- Les coefficients $A(Q, E_0)$ et $A(Q, E_0, E)$ sont des termes d'atténuation qui dépendent de la géométrie de l'échantillon. Il sont calculés en intégrant le chemin optique du faisceau des rayons X sur le volume irradié de l'échantillon.

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

2

Les moyens de chauffage

La première difficulté des expériences sur les matériaux en fusion est de pouvoir porter l'échantillon à haute température dans de bonnes conditions.

Il existe de nombreux dispositifs, commerciaux ou non, permettant d'atteindre des hautes températures. Les fours HTK2000 et HDK 2.4 commercialisés par les sociétés Anton-Paar¹ et Edmund Bühler² permettent, par exemple, d'accéder à des températures de 1600°C sous air et de 2300 à 2400°C sous vide ou atmosphères neutres.

Cependant, pour l'étude des liquides fondus à très haute température, il est souvent difficile d'utiliser ce type de fours conventionnels où l'échantillon est placé dans un récipient. Lorsque l'on dépasse 1000°C, les expériences peuvent être confrontées à divers problèmes dont certains sont incontournables et qui deviennent particulièrement critiques lorsque l'on atteint des températures avoisinant les 2000°C :

- L'échantillon liquide peut réagir avec le support et être contaminé. Ceci est souvent le cas car il n'existe aucun matériau totalement inerte vis à vis des liquides à hautes températures.
- Le support peut influencer les mesures structurales.
- En dehors de l'utilisation du vide ou d'atmosphères inertes qui permettent de travailler assez difficilement vers 2000°C, il est en général difficile d'atteindre des températures excédant 1500°C.

Ces difficultés ont donc conduit à développer des techniques sans contact qui présentent de nombreux avantages :

- Il est possible d'atteindre de très hautes températures (supérieures à 3000°C).
- Elles permettent de maintenir la pureté de l'échantillon et de contrôler sa composition chimique.

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

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

- L'absence de nucléation hétérogène donne un accès facile à des états métastables comme la surfusion, en maintenant l'échantillon à l'état liquide plusieurs centaines de degrés en dessous de la température de cristallisation.

Différentes méthodes de lévitation ont été développées par divers groupes à travers le monde. Depuis une vingtaine d'années, elles permettent d'étudier la structure [16], la dynamique [17] et les propriétés thermophysiques [18] de matériaux à haute températures avec un fort degré de contrôle. Elles peuvent aussi être utilisées comme moyen d'élaboration et de purification de matériaux [19]. Nous donnons dans le paragraphe suivant, une description rapide de ces techniques.

2.1 Les techniques de lévitation

Le principe de la lévitation est de créer une force qui compense la gravité. Cette force peut être générée de diverses façons : en utilisant un flux de gaz, avec un champ électromagnétique ou électrostatique ou par des ondes acoustiques. Le choix de la méthode dépend beaucoup de la nature du matériau à étudier, de la température à atteindre et de diverses contraintes externes. Chacune de ces méthodes a donc ses avantages et ses inconvénients.

2.1.1 La lévitation aérodynamique

La lévitation aérodynamique, que l'on a utilisé dans notre travail, a été développée par D. A. Winborne et P. C. Nordine aux États-Unis [20] et J.-P. Coutures [21] au CRMHT qui l'a adapté aux études par RMN³. En 1997, elle a été combinée pour la première fois avec des mesures de diffraction par une équipe états-unienne [22] et avec des expériences d'absorption des rayons X par C. Landron au CRMHT [23]. Le principe de la technique est illustré par la figure 2.1. Le dispositif se compose d'un lévitateur constitué d'une buse de type convergent/divergent. L'échantillon sphérique (environ 3 mm de diamètre), est mis en lévitation en utilisant un flux de gaz passant à travers la buse et arrivant sous l'échantillon. On utilise généralement de l'argon ou des mélanges argon/oxygène et argon/hydrogène avec un débit de l'ordre de 0.5 litre/minute régulé très précisément par un débitmètre massique. Quand il lévite, l'échantillon est chauffé jusqu'à la fusion en utilisant des lasers CO₂ ($\lambda = 10.6 \mu\text{m}$) focalisés sur l'échantillon à l'aide d'un ou plusieurs miroirs. La stabilisation de l'échantillon se fait en jouant sur le débit de gaz. Les avantages de cette méthode sont la simplicité et la compacité des dispositifs, ce qui permet de les associer facilement à diverses techniques d'analyse. En outre, même si la longueur d'onde du laser est mieux adaptée à l'études des oxydes, cette technique permet aussi d'étudier des métaux et des semiconducteurs [16].

3. Résonance Magnétique Nucléaire

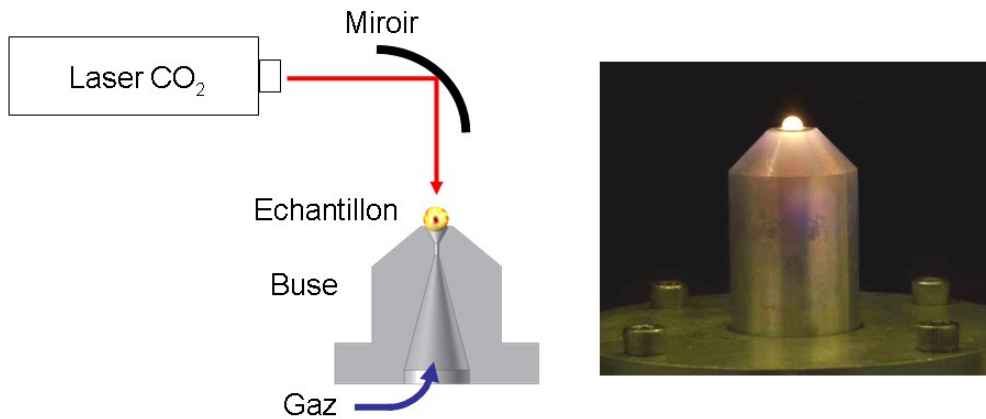


FIGURE 2.1 – Schéma d'un dispositif de lévitation aérodynamique.

2.1.2 La lévitation électromagnétique

La lévitation électromagnétique, brevetée par Muck en 1923 [24], est l'une des plus anciennes techniques utilisées pour réaliser des expériences sans contact. Son principe de fonctionnement est bien résumé dans l'article de D. Holland-Moritz *et al.* [25].

Un champ électromagnétique de radio fréquence (environ 150 kHz) est généré par une bobine



FIGURE 2.2 – Forme typique d'une bobine utilisée pour la lévitation électromagnétique.

dont une forme typique est présentée sur la figure 2.2. Des courants de Foucault sont alors induits dans l'échantillon, ce qui conduit à un chauffage inductif permettant d'atteindre la fusion du matériau. De plus, l'interaction des courants de Foucault avec le champ magnétique de la bobine crée une force qui permet de compenser la gravitation et ainsi de faire léviter l'échantillon, à l'état solide ou à l'état liquide.

La lévitation se fait principalement à l'aide des enroulements du bas, les enroulements du haut

servant essentiellement à créer un champ de force pour stabiliser la bille.

La figure 2.3 est une vue schématique d'un montage de lévitation électromagnétique typique, développé par le centre aérospatial de Cologne (DLR⁴) spécialiste de cette technique. Ce montage a permis d'effectuer des expériences de diffraction des neutrons sur l'instrument D20 à l'ILL [25]. Le dispositif de lévitation est placé dans une chambre à vide qui est initialement évacuée jusqu'à un vide secondaire. On la remplit ensuite avec un gaz de haute pureté, habituellement de l'hélium ou un mélange d'hélium avec de l'hydrogène (quelques %) quand le matériau ne réagit pas avec ce dernier. L'ajout d'hydrogène permet dans ce cas, d'éviter une contamination de l'échantillon par de l'oxygène résiduel.

Avec cette technique, le champ magnétique sert à la fois à faire léviter et à chauffer l'échantillon. Il est donc difficile de jouer sur la température en faisant varier le courant dans la bobine sans modifier la lévitation. Le contrôle de la température se fait donc en régulant un flux de gaz qui arrive sous l'échantillon par un tube en céramique (c.f. figure 2.2).

Cette méthode est basée sur l'induction et donc seuls des matériaux conducteurs ou qui deviennent conducteurs à haute températures sont utilisables. Le diamètre typique des échantillons est de l'ordre de 5 à 10 mm.

La lévitation électromagnétique a fait l'objet de nombreux travaux théoriques. En particulier des études ont été faites sur l'influence de la gravité, et donc de la déformation [26], ou de la rotation [27] sur les oscillations de la bille.

2.1.3 La lévitation électrostatique

La lévitation électrostatique a été développée dans les années 80 par Rhim et ses collaborateurs [28] au *Jet Propulsion Laboratory* (Californie), afin d'effectuer des expériences en microgravité. Depuis, cette méthode a connu de nombreux perfectionnements.

Un schéma du principe de fonctionnement est présenté sur la figure 2.4. L'échantillon est mis en lévitation dans un champ électrostatique vertical créé par deux électrodes. Pour cela, l'échantillon est préalablement chargé électriquement à l'aide d'une lampe à ultra-violets servant aussi à maintenir la charge durant la lévitation. Afin d'éviter les décharges électriques, il est donc nécessaire de travailler sous vide.

Deux paires d'électrodes latérales sont utilisées pour positionner l'échantillon horizontalement (figure 2.4). Un dispositif composé de lasers He-Ne couplés à des détecteurs de position (figure 2.5) est relié au générateur afin de stabiliser l'échantillon automatiquement et en continu en jouant sur le champ électrique.

Avec cette technique, il est possible d'étudier tous les matériaux qui peuvent être chargés électriquement, en particulier les métaux [29], les semi-conducteurs [30], mais aussi quelques oxydes

4. Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt

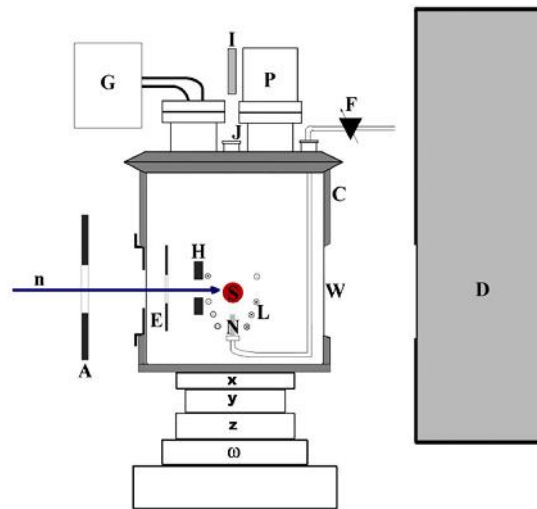


FIGURE 2.3 – Schéma du dispositif à lévitation électromagnétique : S- Échantillon liquide, L- Bobine, N- Support pour le passage de gaz, G- Générateur radiofréquence, P- Pompe, F- Entrée du gaz, D- Détecteur, AEH- Fentes, n- Neutrons

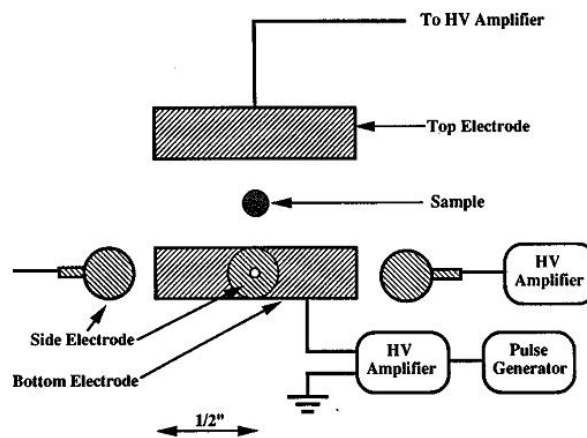


FIGURE 2.4 – Schéma du principe de la lévitation électrostatique.

[31].

Un intérêt de cette méthode est qu'elle utilise un vide secondaire qui évite une contamination de l'échantillon dans le cas des métaux. Cette méthode permet aussi d'étudier des mauvais conducteurs ou des échantillons à faible température de fusion, contrairement à la lévitation électromagnétique. Un inconvénient important de cette technique est l'encombrement du montage (lasers,

lampes, positionneurs . . .) qui limite son association avec de nombreuses méthodes de caractérisation. De plus, le manque d'oxygène peut influencer sur la stœchiométrie de certains oxydes. Ceux-ci sont donc peu étudiés par cette technique qui reste utilisée principalement avec les métaux.

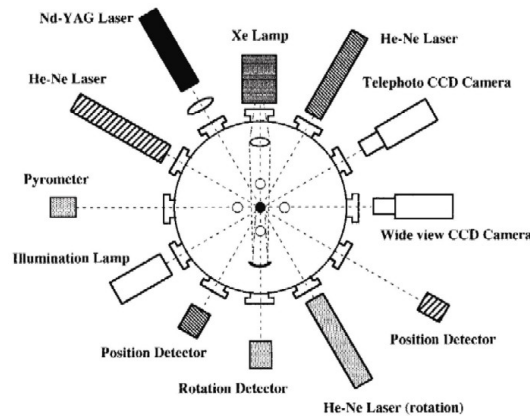


FIGURE 2.5 – Environnement d'un dispositif de lévitation électrostatique.

Cette technique de lévitation a déjà été utilisée pour des mesures de densité [30], de tension superficielle et de viscosité [32], pour des études structurales par diffraction des rayons X [33] et des systèmes ont aussi été développés pour la diffraction des neutrons [34].

2.1.4 La lévitation acoustique

La lévitation acoustique utilise une onde sonore pour compenser la gravitation. La figure 2.6 montre la configuration du dispositif. Il se compose d'un transducteur (émetteur) composé d'une membrane vibrante permettant de créer le son, et d'un réflecteur pour renvoyer l'onde sonore et créer un système d'interférence. Les fréquences sont de l'ordre de quelques dizaines de kilohertz. L'échantillon se place dans l'onde en fonction de la position des nœuds à l'intersection d'une onde émise et d'une onde réfléchie. Il est alors possible d'avoir plusieurs positions stables. On peut en principe faire léviter tous les types de matériaux ainsi que des liquides comme les solutions aqueuses [35]. Pour chauffer l'échantillon, on utilise généralement un gaz ou de l'air chaud, des systèmes radiatifs ou des lasers. Les températures accessibles restent limitées et cette technique n'est pas utilisée à très haute température.

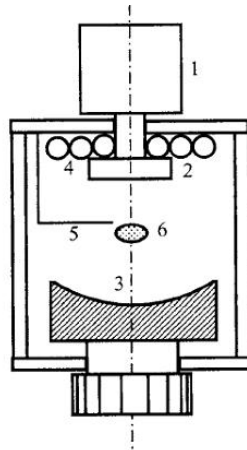


FIGURE 2.6 – Schéma d'un dispositif de lévitation acoustique : 1- Capteur, 2- Émetteur, 3- Réflecteur, 4- Enroulement de refroidissement, 5- Thermocouple, 6- Bille liquide.

2.1.5 La lévitation sur film de gaz

Une autre méthode moins répandue est la lévitation sur film de gaz. Elle a été développée par J. Granier and C. Potard [36]. Dans ce cas, l'échantillon lévite en flottant sur un film gazeux formé par un jet de gaz passant à travers une membrane poreuse en graphite. L'épaisseur typique du film de gaz est entre 10 et 100 μm .

Avec les méthodes précédente, il est possible de faire léviter quelques dizaines de milligrammes avec la lévitation aérodynamique et jusqu'à quelques grammes en utilisant la lévitation électromagnétique. Un intérêt de cette technique est qu'elle permet de faire léviter une plus grande quantité de matière (jusqu'à 200 grammes) qui peut être chauffée dans un four par exemple. Cette méthode est essentiellement utilisée pour des mesures de viscosité [37].

2.1.6 Combinaison de techniques

On peut aussi combiner les techniques précédentes. En particulier, l'agence spatiale japonaise *Japan Aerospace Exploration Agency* a développé un dispositif qui associe les lévitations électrostatique et aérodynamique afin de pouvoir étudier des céramiques [38].

La figure 2.7 en montre le principe. Un lévitateur aérodynamique est inséré au centre de l'électrode inférieure. Au commencement de l'expérience, l'échantillon en lévitation sur le jet de gaz est chauffé par un laser CO_2 afin d'atteindre la température où l'émission thermoïonique devient plus forte que le procédé de charge. Quand la charge de l'échantillon devient suffisante, un dispositif permet de stopper le flux de gaz et de basculer automatiquement dans le mode de lévitation électrostatique. Ce dispositif a permis de mesurer la densité de divers oxydes [38, 39].

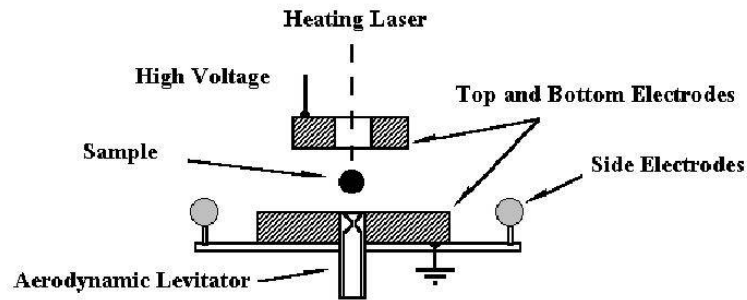


FIGURE 2.7 – Schéma du dispositif de lévitation électrostatique couplé avec le système aérodynamique.

Aux États-Unis, J. K. R. Weber et ses collaborateurs ont développé une méthode qui combine les lévitations aérodynamique et acoustique [40].

Le dispositif, schématisé par la figure 2.8, associe un levitateur aérodynamique envoyant un jet d'air chaud avec 3 paires de transducteurs (sans réflecteur) qui créent un ensemble de nœuds acoustiques. La force du jet de gaz est réglée de manière à amener l'échantillon à proximité d'un nœud. Un dispositif de détection de position, similaire à celui utilisé par la lévitation électrostatique, permet de modifier le signal sonore et d'ajuster la position des nœuds afin de garder la position de l'échantillon fixe. L'échantillon est alors fondu à l'aide d'un laser CO₂.

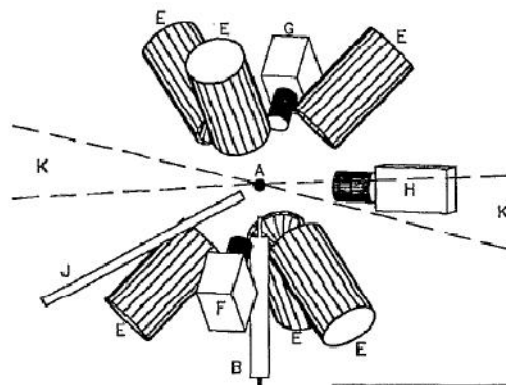


FIGURE 2.8 – Schéma du dispositif de lévitation aéro-acoustique : A- Bille liquide, B- Tube de passage gaz, E- Transducteurs acoustiques (trois axes), F- Diode Laser, G- Détecteur, H- Camera, K- Faisceau laser.

Dans le cadre d'une collaboration avec le DLR, le CRMHT a développé un système hybride

associant cette fois la lévitation aérodynamique avec un système de chauffage électromagnétique [41, 42].

L'association des deux techniques permet de bénéficier des avantages offerts par les deux approches et dans notre cas : la stabilité de l'échantillon, une fusion homogène et un contrôle précis de la température. Contrairement à la lévitation électromagnétique, dans notre application, le champ magnétique ne doit pas servir à faire léviter l'échantillon. La forme de la bobine est donc étudiée pour avoir un chauffage efficace tout en minimisant les forces s'exerçant sur l'échantillon. Ceci implique une forte amplitude et un faible gradient du champ magnétique à l'intérieur de la bobine. De plus, celle-ci doit aussi permettre le passage du faisceau des rayons X et avoir une ouverture suffisante pour la détection. Nous avons utilisé la géométrie de Helmholtz qui consiste en deux enroulements de diamètre $2R$ séparés par un gap de longueur $G = R$ (voir figure 2.9). Ce type de bobine produit un champ magnétique très fort et relativement constant près du centre.

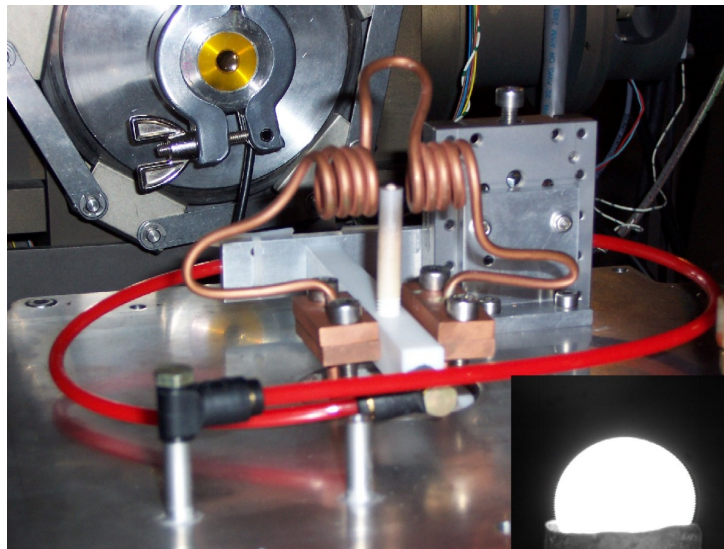


FIGURE 2.9 – Dispositif de lévitation aérodynamique avec chauffage par induction. L'insert montre une bille d'alliage AlFe liquide.

2.2 Mesure de la température

La mesure de la température est un point important durant les expériences car la qualité des résultats obtenus dépend fortement de sa détermination. Elle est mesurée par pyrométrie optique, méthode essentielle dans les expériences sans contact. Cette technique est facile à utiliser mais nécessite la connaissance de l'émissivité spectrale de l'échantillon afin de dériver la température

réelle T de la température apparente T_a mesurée par le pyromètre suivant l'équation :

$$\frac{1}{T} - \frac{1}{T_a} = \frac{\lambda}{C_2} \ln \epsilon_\lambda \quad (2.1)$$

où C_2 est la constante de radiation secondaire de Planck (= 1.4388 cm K) et ϵ_λ est l'émissivité spectrale du matériau à la longueur d'onde de travail λ du pyromètre.

Quand cela est possible, on utilise des valeurs de l'émissivité publiées dans la littérature. Quand il n'y a pas de données sur l'émissivité, le pyromètre est calibré en comparant la température de cristallisation de l'échantillon avec la valeur attendue sur le diagramme de phase [43].

Ceci est illustré par la figure 2.10 qui montre l'évolution de la température lors du refroidissement d'une bille d'alumine fondue en lévitation aérodynamique, après coupure du chauffage laser. Le maximum du pic de cristallisation est très proche de la température de fusion du matériau (ici 2054°C) et cette valeur est utilisée pour calibrer le pyromètre, en supposant qu'il a une réponse linéaire.

Les températures moyennes mesurées pendant une expérience sont généralement très stables avec seulement de petites variations périodiques de ± 30 K dues à la rotation de l'échantillon.

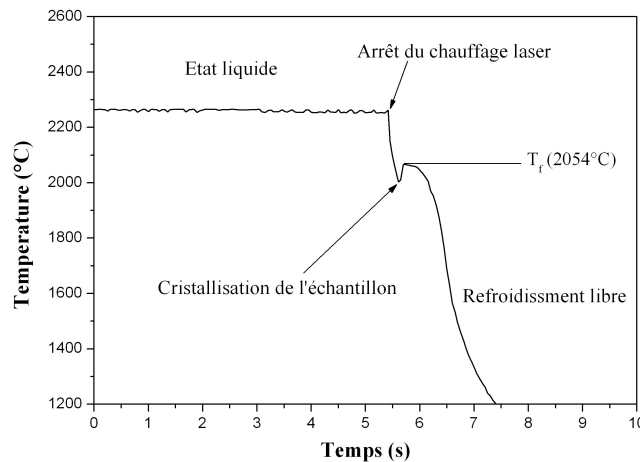


FIGURE 2.10 – Courbe de refroidissement d'une bille d'alumine liquide après coupure du chauffage.

3

Les montages expérimentaux

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

3.1 Historique

Les premières expériences de diffraction des rayons X sur des liquides fondus à haute température en utilisant la lévitation aérodynamique ont été réalisées sur des billes d'alumine en 1995 par une équipe états-unienne de la région de Chicago associant la société CRI (Containerless Research Inc.) et l'ANL (Argonne National Laboratory). Ces expériences ont été réalisées sur le synchrotron NSLS (National Synchrotron Light Source) à Brookhaven [44].

Dans le même temps, une équipe allemande associant l'université de Bonn et le DLR de Cologne a réalisé les premières expériences d'absorption des rayons X en utilisant la lévitation électromagnétique. Les expériences ont été réalisées sur le synchrotron HASYLAB¹ du centre de Recherche DESY (Deutsches Elektronen-Synchrotron) à Hambourg [45].

En 1997, le CRMHT a développé et installé un dispositif de lévitation aérodynamique sur la ligne H10 du synchrotron DCI² du LURE (Laboratoire pour l'utilisation du rayonnement électromagnétique), également utilisé sur la ligne BM2 de l'ESRF. Ce dispositif présenté sur la figure 3.1, permettait de réaliser quasi-simultanément, des expériences de diffraction et d'absorption des rayons X [46].

-
1. HAmburger SYnchrotronstrahlungsLABor
 2. Dispositif de Collision dans l'Igloo

Enfin, en 1998, le CRMHT a développé un premier dispositif de lévitation aérodynamique sur l'instrument SANDALS de la source des neutrons britannique ISIS à Didcot. Ce dispositif a permis de réaliser en 1999, les premières expériences de diffusion des neutrons sur des liquides fondus à des températures au dessus de 2000°C [47].

3.2 Premiers dispositifs développés au CRMHT

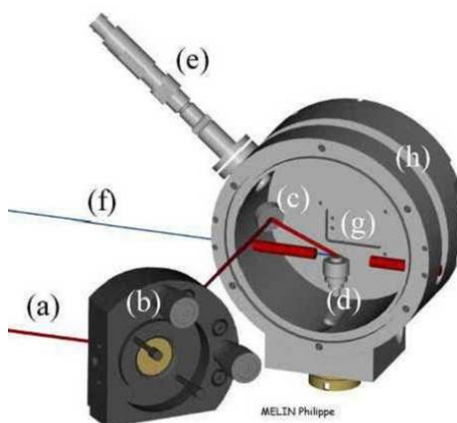


FIGURE 3.1 – Vue schématique de la première chambre haute température développée au LURE. Faisceau laser (a), Miroir externe (b) et interne (c), Lévitateur (d), Pyromètre optique (e), Faisceau des rayons X (f), Photodiode pour les mesures d'absorption des rayons X (g), Fenêtre de 130° pour la diffraction des rayons X (h).

Le dispositif qui a été développé et installé sur la ligne de lumière H10 du LURE est présenté sur la figure 3.1. Il est basé sur la technique de lévitation aérodynamique décrite précédemment (paragraphe 2.1.1). La chambre de lévitation était installée sur le goniomètre de la ligne (figure 3.2). Un échantillon sphérique d'environ 3 mm était placé dans le lévitateur au centre de la cellule et mis en lévitation dans le jet de gaz. Il était alors chauffé par l'intermédiaire d'un faisceau laser CO₂ réfléchi dans la chambre par un premier miroir puis focalisé sur l'échantillon à l'aide d'un miroir interne. La température était mesurée à l'aide d'un pyromètre optique focalisé sur le haut de l'échantillon.

Les mesures d'absorption des rayons X étaient effectuées en mode fluorescence grâce à deux photodiodes placées dans la chambre d'une part et de l'autre de l'échantillon. Une large ouverture de 130° au-dessus de la chambre permettait d'effectuer des mesures de diffraction. Celles-ci étaient réalisées en utilisant soit un scintillateur de type NaI(Tl) positionné sur le bras 2θ du goniomètre et

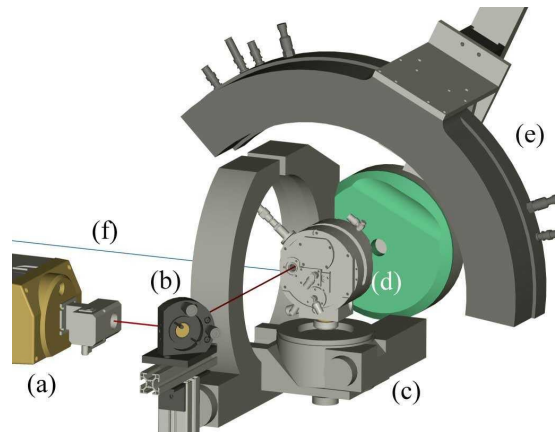


FIGURE 3.2 – Vue schématique du montage expérimentale sur la ligne H10. Laser (a), Miroir (b), Goniomètre (c), Chambre haute température (d), Détecteur courbe (e), Faisceau des rayons X (f).

déplacé sur une large gamme angulaire, soit en utilisant un détecteur courbe de 120° , permettant d'enregistrer directement l'intensité diffractée. Cette chambre permettait d'étudier des solides à haute températures [48], mais elle était surtout adaptée à l'étude des liquides [43].

La figure 3.3 présente le premier montage développé pour effectuer de la diffusion des neutrons. Il fonctionnait sur le même principe que le précédent et utilisait une buse en nitrure de bore. Le faisceau laser arrivant par le haut était focalisé sur l'échantillon latéralement à l'aide d'un miroir sphérique placé sur le coté. Ceci permettait un chauffage plus homogène de la bille car durant la lévitation celle-ci tourne selon un axe de rotation vertical.

3.3 Montages expérimentaux utilisés.

Nous présentons ici les deux montages expérimentaux utilisés dans ce travail. Le premier, installé sur l'instrument D4c à l'ILL en 2002, nous a permis d'effectuer les expériences de diffraction des neutrons [49]. Des expériences complémentaires de diffraction des rayons X ont été réalisées sur la ligne ID11 de l'ESRF.

3.3.1 Montage pour la diffraction des neutrons.

La figure 3.4 est un schéma du montage expérimental intégré dans la chambre à vide de l'instrument D4C à l'ILL qui est décrit en annexe A.2. Une vue plus détaillée du dispositif de lévitation est aussi présenté dans la même figure 3.4.

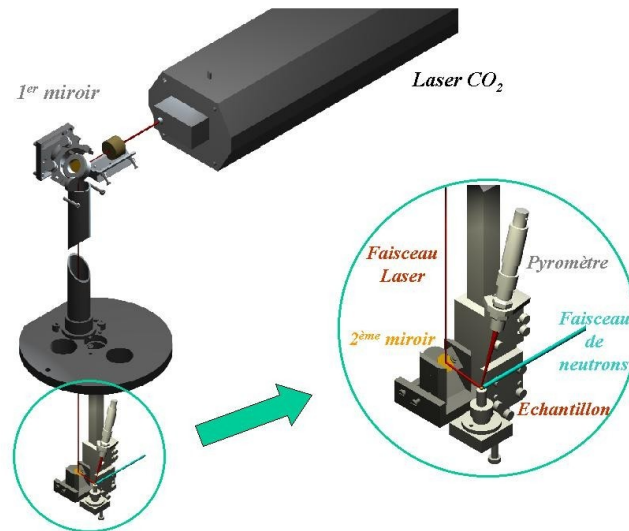


FIGURE 3.3 – Vue schématique du dispositif de lévitation développé à ISIS.

Les échantillons sont chauffés à la température désirée à l'aide de deux lasers CO₂ de 125 W (Synrad 60-1) fonctionnant à une longueur d'onde de 10.6 μm . Les faisceaux ont un diamètre de 5 mm à la sortie des lasers et sont focalisés sur l'échantillon à l'aide de miroirs sphériques (c) placés à deux angles différents afin d'obtenir une distribution homogène de la température. Les rayons de courbure des miroirs sont calculés de façon à avoir un diamètre d'environ 1 mm au niveau de l'échantillon. Les lasers pénètrent dans la chambre à vide par l'intermédiaire de fenêtres en NaCl (d), transparentes à la longueur d'onde de travail.

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

La température est mesurée par un petit pyromètre optique AOIP 7010E (j). Il fonctionne à une longueur d'onde de 0.85 μm et permet de mesurer des températures dans la gamme 800-3000°C avec une précision de $\pm 1\%$. Il est placé directement dans la chambre à vide afin d'éviter d'effectuer des corrections d'absorption liées à l'utilisation de fenêtres.

Une caméra vidéo placée verticalement (e) permet d'obtenir en continue, des images précises de l'échantillon afin de contrôler la lévitation pendant le chauffage. Une petite caméra vidéo horizontale (i) placée à l'intérieur de la chambre permet de contrôler la stabilité verticale et de déterminer la position de l'échantillon dans le lévitateur. La figure 3.5 présente des images enregistrées pendant une expérience sur un aluminat d'yttrium fondu à 2100°C. Environ 2/3 de l'échantillon se trouve à l'extérieur de la buse pendant l'expérience. La position du lévitateur dans le faisceau

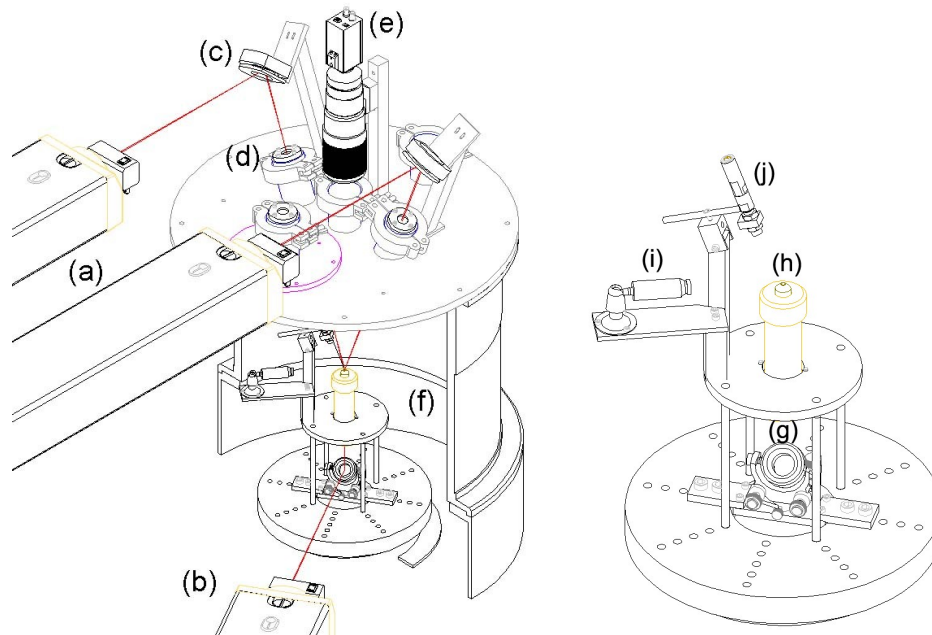


FIGURE 3.4 – La vue de gauche montre le montage expérimental installé sur l'instrument D4C de l'ILL : lasers (a-b), miroirs sphériques (c), fenêtres NaCl (d), caméra vidéo verticale (e). La vue de droite montre les détails du dispositif de lévitation (f) : Miroir inférieur (g), Levitateur (h), Caméra vidéo horizontal (i), Pyromètre (j).

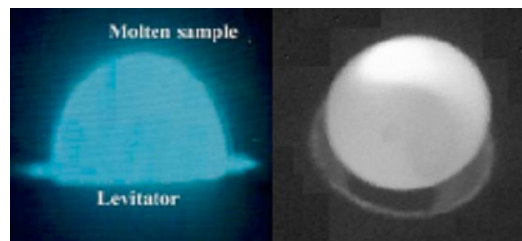


FIGURE 3.5 – Images d'une bille liquide prises par les caméras horizontale (gauche) et verticale (droite).

des neutrons est ajustée verticalement par un système de vis. Un ensemble de fentes verticales et horizontales en $^{10}\text{B}_4\text{C}$ permet d'obtenir un faisceau des neutrons rectangulaire au niveau de l'échantillon avec des dimensions verticale autour de 5 mm et horizontale de 10 mm. Les fentes verticales ont été placées très près de la buse. En particulier, la plaque inférieure est positionnée de manière à masquer la quasi-totalité de la buse et de limiter ainsi sa diffusion.

Pendant l'expérience le levitateur est refroidi par une circulation d'eau à une température

constante de 20°C. La forme des buses utilisées est présentée sur la figure 3.6. Pour les rayons X, elles sont fabriquées entièrement en aluminium. Avec les neutrons, la partie supérieure de la buse contenant le cône de lévitation, est fabriqué avec du vanadium. Celui-ci a une faible longueur de diffusion cohérente, ce qui permet de soustraire facilement sa contribution. Néanmoins, comme elle est en grande partie masquée, le signal provenant de la buse est assez faible. La partie inférieure de la buse reste en aluminium afin de compenser la faible conductivité thermique du vanadium et d'augmenter l'efficacité du refroidissement.

Après avoir mis l'échantillon dans le lévitateur, la chambre est initialement pompée jusqu'à une pression d'environ 10^{-4} mbar, puis remplie avec le gaz de lévitation jusqu'à la pression atmosphérique. Le gaz de lévitation utilisé est un mélange d'argon avec 3% d'oxygène. L'ensemble du dispositif est géré par un ordinateur, ce qui permet un contrôle total des équipements à l'extérieur de la zone expérimentale qui est inaccessible pendant les mesures avec les neutrons.

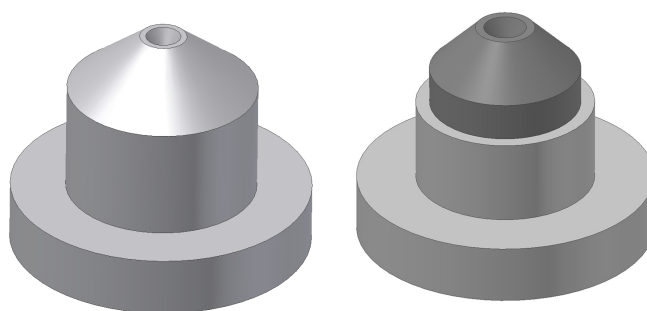


FIGURE 3.6 – Vue schématique des buses utilisées avec les rayons X (à gauche) et les neutrons (à droite). On peut voir la forme du "chapeau" en vanadium.

3.3.2 Montage pour la diffraction des rayons X.

La figure 3.7 présente le montage expérimental installé sur la ligne ID11 de l'ESRF (décrite en annexe A.3). On utilise ici des buses en aluminium (figure 3.6) posé sur un support en laiton refroidi par un circuit d'eau. Le chauffage est effectué par le dessus et par le dessous à l'aide de deux lasers CO₂ de 125 W focalisés sur l'échantillon à l'aide d'un jeu de miroirs plans et sphériques.

La température est mesurée dans la gamme 450-2500°C avec un pyromètre IGA5 (IMPAC) fonctionnant dans la gamme de longueur d'onde 1.45-1.80 μm . Sa précision est de $\pm 0.1\%$.

La chambre haute température a une forme cylindrique. Sur un des cotés, une ouverture circulaire en Kapton de 15 mm permet l'entrée des rayons X dans la chambre. En sortie, la détection se fait à

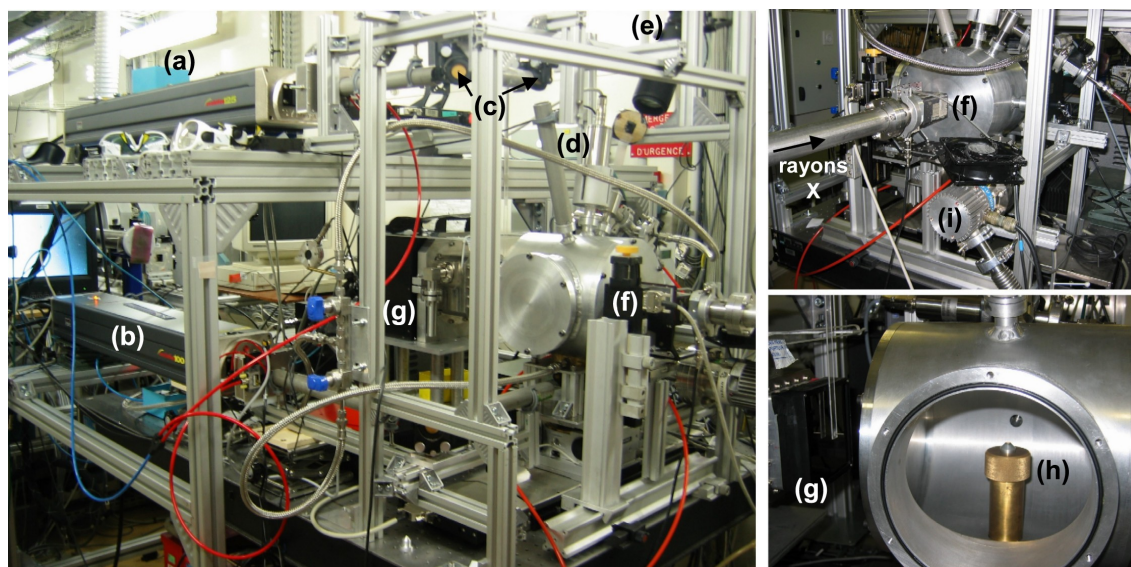


FIGURE 3.7 – Montage installé sur la ligne ID11 de l'ESRF : Lasers (a,b), Miroirs (c), Pyromètre (d), Caméra (e), Fentes (f), Détecteur (g), Lévitateur (h), Pompe (i).

travers une bride en aluminium amincie (1 mm) en utilisant le détecteur Frelon fabriqué à l'ESRF (c.f. annexe A.3). Ce détecteur a une fenêtre carrée de 10 cm.

Cette configuration de l'expérience permettait d'effectuer des mesures en temps réel en plus des mesures à températures fixes. Pour ces dernières, l'utilisation d'un détecteur de type Image plate comme le MAR345 (annexe A.3) est plus intéressante car la fenêtre de détection fait 345 mm et la gamme angulaire obtenue est donc plus importante.

Comme précédemment, plusieurs caméras permettent de visualiser l'échantillon durant l'expérience.

L'ensemble est posé sur une table XYZ motorisée permettant le réglage de la position de la chambre par rapport au faisceau. Des fentes verticales et horizontales placées devant la chambre permettent de définir une taille de faisceau de l'ordre de $0.2 \times 0.2 \text{ mm}^2$. Comme avec les neutrons, un système de pompage permet d'évacuer la chambre avant de la remplir avec le gaz de lévitation (argon avec 3% d'oxygène).

Avec ce montage, les mesures de diffraction des rayons X sont très rapides. Le temps de comptage utilisé est de 1 minute, ce qui permet de réaliser des mesures à plusieurs températures sur le même échantillon. Avec les neutrons, pour obtenir une statistique raisonnable, la durée minimale des expériences est de l'ordre de 1h30. Ceci exige donc une très bonne stabilité de l'échantillon

durant toute cette période.

4

Les méthodes de simulation

L'évolution des technologies demande de plus en plus le support d'outils numériques pour décrire des objets très petits (qui doivent forcément être modélisés avec des approches basées sur des lois fondamentales) dans un environnement complexe (qui se couple à des objets typiques du monde macroscopique) mettant en jeu des dimensions et des phénomènes physiques d'échelles différentes qu'il faut néanmoins prendre en compte dans leur globalité. Grâce aux progrès des ordinateurs guidés par la fameuse loi de Moore, la simulation de systèmes de plusieurs centaines voire milliers d'atomes devient accessible.

La simulation atomistique a permis, en quelques années, d'appliquer l'équation de Schrödinger à un nombre de systèmes très vaste :

- les molécules de plusieurs centaines d'atomes,
- les matériaux massifs périodiques, leurs structures et leurs propriétés,
- les liquides ainsi que la transition liquide-solide,
- les interfaces avec ou sans défauts.

Grâce à la puissance des ordinateurs et à l'amélioration des algorithmes, on commence à simuler des propriétés électroniques (constantes élastiques, spectre d'excitations électroniques, transport) qui n'étaient pas abordables il y a seulement une dizaine d'années. La simulation a ainsi permis de tester des théories de façon intensive et de les comparer finement aux expériences. La théorie est alors appliquée à des systèmes réels et non plus idéalisés. De même, les expériences qui deviennent de plus en plus précises ont de plus en plus besoin de la simulation pour comprendre et enrichir les résultats obtenus.

4.1 Dynamique moléculaire *ab-initio*

La dynamique moléculaire *ab-initio* (AIMD), largement décrite dans la littérature [50, 51, 52], est une importante méthode de simulation, dans laquelle les forces nécessaires pour effectuer une

étude de la dynamique du système sont déterminées pour chaque configuration au moyen de calculs de structure électronique. Aujourd'hui, leur application représente la méthode la plus réaliste pour l'analyse des propriétés physico-chimiques déterminées expérimentalement.

Dans ce chapitre, nous expliquons comment la méthode de la dynamique moléculaire *ab-initio* traite le calcul de la structure électronique dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT pour l'anglais *density-functional theory*) et de la dynamique moléculaire, qui permet d'obtenir la solution des équations classiques du mouvement pour des atomes et des molécules et, par conséquent, de suivre l'évolution du système dans le temps.

Obtenir les forces à partir des premiers principes (de la mécanique quantique) permet de dépasser une des limites principales de la dynamique moléculaire classique où les interactions intermoléculaires sont approchées par des potentiels semi-empiriques. En effet, les méthodes *ab-initio* ne nécessitent aucun paramètre ajustable lié au potentiel. En revanche, cette approche peut être seulement appliquée à des systèmes limités à quelques centaines d'atomes et l'échelle de temps est limitée à quelques dizaines de picosecondes.

La DFT s'est imposée comme une méthode de choix pour étudier les systèmes électroniques. Elle présente l'avantage d'introduire de façon simple et efficace les effets électroniques à N -corps. Elle est décrite en détail dans la suite. Pour une description extensive de cet argument on peut voir l'article de revue de Payne *et al.* [51].

4.2 La théorie de la fonctionnelle de la densité

Les lois fondamentales de la mécanique quantique ont désormais montré leur puissance pour l'analyse des interactions à l'échelle atomique. Pour cette raison, une étude basée sur des lois fondamentales d'un système de plusieurs atomes doit forcément se baser sur les axiomes de la mécanique quantique. Malheureusement, appliquer l'équation de Schrödinger à un système de plusieurs atomes est un problème très difficile, et des approximations sont nécessaires.

L'approximation la plus commune est celle dite de " Born - Oppenheimer ", où la dynamique des électrons à traiter avec une approche quantique, est découplée de la dynamique des noyaux atomiques, beaucoup plus lourds que les électrons et qui peuvent donc être traités avec un approche classique. L'énergie du système devient :

$$E = E_{\text{noyaux}} [\{\mathbf{R}_a\}] + E_{\text{électrons}} [\{\mathbf{R}_a\}] , \quad (4.1)$$

et dépend de façon explicite des positions atomiques $\{\mathbf{R}_a\}$. L'énergie d'un système à N électrons est représentée par la solution de l'état fondamental de l'équation de Schrödinger

$$H [\{R\}] \psi = E\psi , \quad (4.2)$$

et les propriétés électroniques du système sont décrites par la fonction d'onde de l'état fondamental $\psi(r_1, \dots, r_N)$, anti-symétrique par rapport à l'échange de deux particules grâce au principe d'exclusion de Pauli. L'hamiltonien H d'un système à N électrons contient, au delà du terme cinétique et d'un opérateur à deux corps modélisant l'interaction coulombienne, un potentiel extérieur V_{ext} , représentant l'interaction des électrons avec les noyaux :

$$H = \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 + V_{\text{ext}}(r_i, \{R\}) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} . \quad (4.3)$$

Malheureusement, l'équation de Schrödinger d'un tel système quantique est très difficile à résoudre pour plus de deux électrons. Il est donc impératif de chercher des approximations qui permettent de réduire la complexité de ce problème.

Les méthodes d'approche peuvent être réparties en deux classes. La première contient la majorité des méthodes issues de la chimie quantique qui utilisent l'hamiltonien exacte H et restreignent la classe des fonctions d'onde antisymétriques. C'est le cas de la méthode d'Hartree – Fock qui considère un déterminant de Slater défini par N fonctions d'onde à un corps, ou des méthodes des interactions de configuration et du cluster couplé (coupled-cluster), ou des méthodes de type *Monte-Carlo* quantique qui utilisent de nombreux déterminants de Slater.

La deuxième classe de méthodes quantiques, comme celles basées sur les équations de Kohn – Sham ou les méthodes de perturbation à N -corps, va au contraire considérer des fonctions d'onde plus simples, c'est-à-dire à un corps. Dans ce cas, on considère un hamiltonien approché non exact. La théorie de la fonctionnelle de la densité fait partie de cette catégorie.

La théorie de la fonctionnelle de la densité exprime simplement le fait que la connaissance de la densité électronique suffit à déterminer l'énergie de l'état fondamental d'un système d'électrons en interaction. L'énergie de l'état fondamental d'un système d'électrons dans un potentiel extérieur est une fonctionnelle de la densité. Le théorème fondamental à la base de cette théorie a été formulé par Hohenberg et Kohn en 1964 [53] :

Théorème de Hohenberg – Kohn. *La densité électronique de l'état fondamental d'un système quantique détermine uniquement (à une constante additive près) le potentiel extérieur de son hamiltonien.*

Grâce à ce théorème, il y a donc une correspondance biunivoque entre le potentiel extérieur d'un système et sa densité électronique $\rho(r)$ à l'état fondamentale. La forme du potentiel extérieur est suffisante pour déterminer $\rho(r)$.

Sachant que

$$\rho(r) = N \int dr_2 \cdots dr_N \psi^*(r, r_2, \dots, r_N) \psi(r, r_2, \dots, r_N) , \quad (4.4)$$

l'énergie du système électronique peut s'écrire sous la forme :

$$E = \min_{\psi^* \psi = \rho} \left\{ \int dr_2 \cdots dr_N \psi^*(r, r_2, \cdots, r_N) \times \right. \\ \left. \times \left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_{r_i}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} \right] \psi(r, r_2, \cdots, r_N) \right\} + \int dr V_{\text{ext}}(r) \rho(r) = E[\rho]. \quad (4.5)$$

On peut voir que l'énergie est donc *une fonctionnelle de la densité électronique* et cette considération est à la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Si on pouvait calculer la densité de charge de l'état fondamental d'un système à plusieurs électrons on aurait assez d'information pour pouvoir en calculer l'énergie et donc pour résoudre son équation de Schrödinger. Ceci dit, cette fonctionnelle est en générale inconnue, à cause de l'expression compliquée dans la première ligne de l'équation (4.5). Pour rendre accessible cette approche d'un point de vue computationnel on utilise un deuxième théorème, formulé en 1965 [54] :

Théorème de Kohn – Sham. *Toute densité électronique qui est l'état fondamental d'un système d'électrons interagissant est aussi solution d'un système d'électrons non interagissant soumis à un potentiel effectif dit de Kohn – Sham.*

Ceci permet d'avoir un système d'équations beaucoup plus simple en champ moyen et de n'avoir à manipuler que des fonctions à une particule. La difficulté du problème est malheureusement repoussée dans la détermination du potentiel de Kohn – Sham.

Le formalisme de Kohn – Sham consiste à trouver un ensemble de $N/2$ fonctions¹ orthonormées $\psi_i(r)$ qui minimise la fonctionnelle d'énergie suivante :

$$E = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N/2} \int \psi_i^*(r) \nabla^2 \psi_i(r) dr + \frac{1}{2} \int \rho(r) V_{\text{H}}(r) dr + \int V_{\text{ext}}(r) \rho(r) dr + E_{\text{xc}}[\rho(r)], \quad (4.6)$$

où ρ est la densité électronique d'un système de particules non interagissant, $V_{\text{ext}}(r)$ est un potentiel effectif dit potentiel d'échange - corrélation et le potentiel $V_{\text{H}}(r)$ dit potentiel d'Hartree, représente l'interaction coulombienne de ce système de particules :

$$\rho(r) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \Psi_i^*(r) \Psi_i(r) \quad \nabla^2 V_{\text{H}}(r) = -4\pi \rho(r). \quad (4.7)$$

1. Pour illustrer le formalisme on considère un système non polarisé en spin, pour lequel on a deux électrons par orbitale. La généralisation du formalisme à un système spin-polarisé est immédiate.

4.2.1 La fonctionnelle d'échange – corrélation

Grâce aux théorèmes de Hohenberg – Kohn et de Kohn – Sham, le problème de la solution de l'équation de Schrödinger d'un système à N électrons est donc exprimé en terme d'un système de N particules indépendantes soumises à un potentiel effectif dit potentiel d'échange - corrélation qui est la fonctionnelle de la densité de charge de ce système. La définition formelle de ce potentiel effectif est donnée par l'équation :

$$\begin{aligned}
 E_{xc}[\rho(r)] &= \int dr V_{xc}(r)\rho(r) = \\
 &= \min_{\psi^*\psi=\rho} \left\{ \int dr_2 \cdots dr_N \psi^*(r, r_2, \dots, r_N) \left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_{r_i}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} \right] \times \right. \\
 &\quad \left. \times \psi(r, r_2, \dots, r_N) \right\} - \left\{ -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N/2} \int \psi_i^*(r) \nabla^2 \psi_i(r) dr + \frac{1}{2} \int \rho(r) V_H(r) dr \right\}. \quad (4.8)
 \end{aligned}$$

Autrement dit, il exprime la différence entre le système d'électrons interagissant et le système non interagissant qui contient l'information sur le fait que les électrons sont corrélés et qu'ils satisfont le principe d'exclusion de Pauli, c'est à dire que la fonction d'onde du système électronique est antisymétrique par un échange de deux particules. C'est pour ces raisons que le potentiel issu de ce formalisme est dit potentiel d'échange et corrélation.

Les fonctions d'onde de Kohn et Sham doivent donc être les premières $N/2$ fonctions propres d'énergie de l'équation de Schrödinger suivante :

$$H_{KS}\psi_i = \epsilon_i\psi_i \quad (4.9)$$

$$H_{KS} = \left(\frac{1}{2} \nabla^2 + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext} \right). \quad (4.10)$$

L'énergie totale du système sera donc donnée par

$$E = \sum_{i=1}^{N/2} \epsilon_i - \frac{1}{2} \int dr V_H(r)\rho(r) + E_{xc}[\rho] - \int dr V_{xc}(r)\rho(r). \quad (4.11)$$

Il faut remarquer que, si on connaît la forme complète du potentiel d'échange – corrélation, la solution du problème de Kohn – Sham donnera *exactement* l'énergie du système électronique, la densité ρ correspondra *exactement* à la densité électronique du système, mais les fonctions d'onde de Kohn – Sham ψ_i ne seront associées à aucune quantité physique. Elles doivent être considérées comme des fonctions auxiliaires fournissant une autre approche au problème. Malheureusement, la forme explicite de la fonctionnelle d'échange – corrélation n'est pas connue.

Il y a différentes approximations pour l'énergie d'échange – corrélation $E_{xc}[\rho(r)]$ dont la plus connue est la LDA (local density approximation, approximation de la densité locale). Cette approximation consiste à considérer l'énergie d'échange – corrélation d'un gaz homogène d'électrons de densité $\rho(r)$ en chaque point de l'espace. Malgré le fait d'être très grossière, cette approximation décrit très bien les propriétés physiques de beaucoup de systèmes.

Une autre classe d'approximations possible, très utilisée dans les dernières années, est représentée par des extensions dénommées GGA (Generalized Gradient Approximation), où la fonctionnelle d'échange – corrélation dépend aussi des valeurs du gradient de la densité électronique. Entre les différents GGA existants, celle connue comme PBE (Perdew, Burke et Ernzerhof) [55] est très utilisée.

D'autres types de fonctionnelles existent, on signale parmi les autres celles dites hybrides, parce qu'elles calculent exactement la contribution du terme d'échange, et ajoutent une fraction des fonctionnelles LDA et GGA afin de modéliser la corrélation. Ce type de fonctionnelle est utilisé dans des applications sur les molécules.

4.2.2 L'approximation des pseudo-potentiels

Les électrons sensibles à l'environnement autour de l'atome et donc participant à la liaison chimique sont les électrons les plus périphériques et sont pour cela appelés les électrons de valence. Les autres, nommés électrons de cœur, sont peu sensibles à l'environnement de l'atome. Une approximation très utilisée consiste donc à ne prendre en compte que les électrons de valence. On considère alors que la configuration des électrons de cœur est "gelée" c'est-à-dire qu'elle n'est pas sensible à l'environnement. Ceci réduit donc considérablement le nombre d'orbitales à considérer au prix de la non prise en compte de l'influence des électrons de cœur sur les électrons de valence en plus du potentiel de l'atome nu.

Afin de modéliser cela, on rajoute alors à l'hamiltonien de Kohn et Sham un potentiel, dit pseudopotentiel, qui prend en compte de façon efficace l'influence des électrons de cœur sur le système. Ce potentiel n'est plus local car l'influence des électrons de cœur sur les électrons de valence est celle d'un potentiel diffusant à symétrie sphérique. Une approximation de ce genre est très raisonnable et permet de réduire considérablement la complexité du problème. De plus, l'approximation des pseudopotentiels est moins forte que l'approximation induite par la fonctionnelle d'échange – corrélation. Les pseudopotentiels permettent ainsi d'éliminer les variations rapides des fonctions d'onde des électrons de valence proches des noyaux qui sont imposées par les contraintes d'orthonormalisation avec les fonctions d'ondes des électrons de cœur. Ceci est critique dans le cas d'une implémentation numérique car on réduit ainsi considérablement la résolution numérique nécessaire pour bien exprimer les propriétés électroniques du système. En

effet, les variations rapides proches du noyau demandent l'utilisation de termes à haute résolution. D'autre part, l'utilisation des pseudo-potentiels est la façon la plus simple d'introduire des effets relativistes dans un calcul non relativiste.

Différents types de pseudopotentiels existent, et ils peuvent être classifiés selon leurs propriétés. Si on exprime les fonctions d'onde de Kohn – Sham dans une base d'ondes planes, par exemple, un très grand nombre de fonctions de base est nécessaire pour exprimer les orbitales de cœur très localisées autour des noyaux, et pour exprimer les oscillations rapides des orbitales de valence dans la même région (figure 4.1).

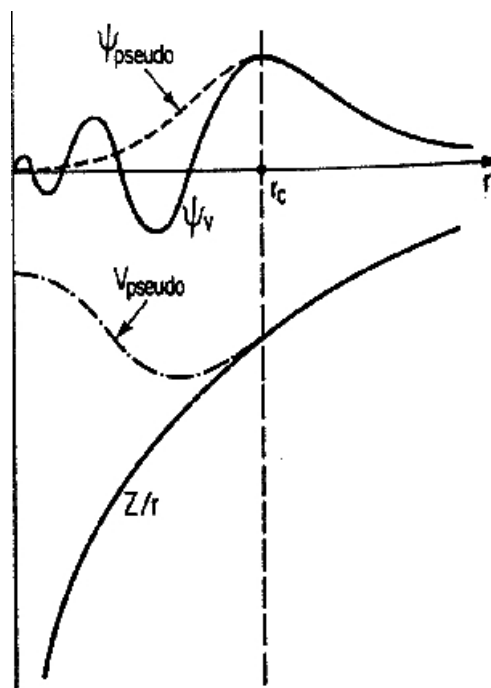


FIGURE 4.1 – Illustration schématique du potentiel et de la fonction d'onde à tout électrons (lignes solides), et des pseudopotentiel et pseudo-fonction d'onde correspondants (lignes tirées). r_c est le rayon pour lequel les deux courbes se joignent (d'après [51]).

L'approximation des pseudopotentiels permet d'exprimer les fonctions de valence avec moins de degrés de liberté, donc en utilisant un ensemble de fonctions de base plus petit. Dans un calcul ondes planes, les pseudopotentiels peuvent se classifier par rapport à leur "souplesse", c'est à dire en fonction du nombre d'ondes planes nécessaires pour décrire correctement les orbitales de valences autour d'un atome donné. Moins le nombre de fonctions de base requises est grand,

plus le pseudopotentiels se dit "souple". Entres autres, on peut signaler les pseudopotentiels dit "ultrasoft", qui réduisent considérablement le coût numérique des calculs.

Une autre classe existe, celle dite des pseudopotentiels à "norme conservée". Cette approche connecte la fonction d'onde à tout électrons $\Psi_{ac}(r)$ avec la pseudo-fonction d'onde $\Psi_{ps}(r)$ en préservant la charge

$$\int_0^{r_c} dr |\Psi_{ac}(r)|^2 = \int_0^{r_c} dr |\Psi_{ps}(r)|^2 \quad (4.12)$$

à l'intérieur d'un rayon de coupure r_c donné. Au-delà de ce rayon de coupure, on impose la contrainte que les deux fonctions d'onde soient identiques :

$$\Psi_{ac}(r) = \Psi_{ps}(r) \quad |r| > r_c . \quad (4.13)$$

Ce type de pseudopotentiels est normalement plus précis mais moins souple.

Depuis quelques années, une autre approche est utilisée, similaire à l'approximation de pseudo-potentiel, celle dite de PAW (Projected Augmented Waves). A la différence des pseudopotentiels, elle utilise le fait que les pseudo-fonctions d'onde, plus lisses, peuvent s'exprimer à l'aide d'une transformation linéaire des fonctions d'onde à tout électrons. En considérant ce type de transformation à l'intérieur du calcul, on peut donc exprimer les fonctions d'ondes des orbitales de valence dans l'approximation de cœur gelée avec un ensemble de fonctions de base plus petit. L'approche de type PAW est en générale plus rigoureuse que celles pseudopotentiels à norme conservée et comparable en souplesse à une approche de type ultrasoft.

4.2.3 Résolution numérique : les codes DFT

Le formalisme de Kohn – Sham permet de simplifier le problème du calcul de l'équation de Schrödinger pour un système polyatomique. Cependant, même si le problème est reconduit à l'utilisation d'une fonctionnelle d'échange - corrélation particulière, une résolution analytique de l'équation de Kohn – Sham est impossible. Un traitement numérique de ce problème s'impose, et plusieurs codes DFT existent. Vu que l'équation de Kohn – Sham est autocohérente, ces codes trouvent la densité du système à travers une boucle, que l'on peut schématiser comme il suit :

1. Choix initiale des fonctions d'ondes ψ_i et calcul de la densité ρ .
2. Calcul du potentiel d'Hartree $V_H[\rho]$ à travers la solution de l'équation de Poisson.
3. Solution de l'équation de Kohn – Sham $H_{KS}\psi_i = \epsilon_i\psi_i$ (éventuellement modifiée avec les pseudopotentiels).
4. Calcul de la nouvelle densité ρ en utilisant les fonctions propres de l'hamiltonien précédent.
5. Le calcul repart au point 2 jusqu'à obtenir la convergence.

Un code DFT se caractérise selon plusieurs aspects qui le rendent plus ou moins applicable à un système donné. Ses caractéristiques principales sont :

- Le choix des fonctions de base utilisées pour exprimer les orbitales de Kohn – Sham et la densité ;
- Les conditions aux limites (périodiques, isolés) utilisées dans la boîte de simulation ;
- Les différentes fonctionnelles d’échange – corrélation considérées ;
- Le type des pseudopotentiels utilisés ;
- L’algorithme utilisé pour arriver à la convergence ;
- Les différents fonctionnalités de post-traitement des résultats.

Dans notre travail nous avons utilisé le code *VASP* (*Vienna Ab-initio Simulation Program*) [56, 57, 58], qui est un code en ondes planes. Les simulations sont effectuées avec la fonctionnelle PBE dans l’approximation de PAW.

4.2.4 Les forces atomiques : le théorème de Feynman – Hellmann

Comme déjà évoqué, dans la simulation d’un système de plusieurs atomes l’approximation de Born – Oppenheimer permet de découpler la dynamique des ions de celle des électrons. Grâce à leur masse, beaucoup plus importante que celle de électrons, les ions peuvent être décrits avec une dynamique de nature classique.

Pour cela, un calcul des forces interatomiques est impératif. A part la contribution due à l’interaction électrostatique entre les ions, toutes les autres contributions des forces proviennent des liaisons chimiques créées par le nuage électronique. On a donc besoin d’extraire les forces interatomiques à partir du calcul quantique issu de la solution du problème de Kohn – Sham. Il est ici utile d’exprimer la force sur un atome comme le gradient de l’énergie électronique par rapport à la position de cet atome :

$$\mathbf{F}_a = \frac{dE}{d\mathbf{R}_a} . \quad (4.14)$$

D’après l’équation (4.11), l’énergie électronique est définie comme il suit :

$$E = \sum_{i=1}^{N/2} \langle \psi_i | H_{\text{KS}} | \psi_i \rangle - \frac{1}{2} \int dr V_{\text{H}}(r) \rho(r) + E_{\text{xc}}[\rho] - \int dr V_{\text{xc}}(r) \rho(r) , \quad (4.15)$$

la seule dépendance explicite de la position des atomes peut être trouvée dans l’hamiltonien de Kohn – Sham :

$$\mathbf{F}_a = \frac{d}{d\mathbf{R}_a} \langle \psi_i | H_{\text{KS}} | \psi_i \rangle . \quad (4.16)$$

Grâce à l'approximation de Born – Oppenheimer, les positions atomiques apparaissent en tant que paramètres extérieurs dans l'hamiltonien de Kohn–Sham. Les forces intéroatomiques peuvent donc être calculées en utilisant le théorème de Feynman – Hellmann.

Théorème de Feynman – Hellmann. *La dérivée de la valeur moyenne d'un opérateur A par rapport à un paramètre λ est égale à la valeur moyenne de la dérivée de l'opérateur A par rapport à ce paramètre :*

$$\frac{d}{d\lambda} \langle \psi_i | A(\lambda) | \psi_i \rangle = \langle \psi_i | \frac{\partial A(\lambda)}{\partial \lambda} | \psi_i \rangle \quad (4.17)$$

Démonstration. La démonstration, très simple, utilise seulement le fait que les fonctions propres de A sont normalisées :

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\lambda} \sum_i \langle \psi_i | A(\lambda) | \psi_i \rangle &= \sum_i \left\langle \frac{\partial}{\partial \lambda} \psi_i | \underbrace{A(\lambda)}_{=a_i | \psi_i} | \psi_i \right\rangle + \sum_i \left\langle \psi_i | \underbrace{A(\lambda)}_{= \langle \psi_i | a_i} \frac{\partial}{\partial \lambda} \psi_i \right\rangle + \sum_i \langle \psi_i | \frac{\partial A(\lambda)}{\partial \lambda} | \psi_i \rangle = \\ &= \sum_i a_i \frac{\partial}{\partial \lambda} \underbrace{\langle \psi_i | \psi_i \rangle}_{=1} + \sum_i \langle \psi_i | \frac{\partial A(\lambda)}{\partial \lambda} | \psi_i \rangle = \sum_i \langle \psi_i | \frac{\partial A(\lambda)}{\partial \lambda} | \psi_i \rangle. \end{aligned} \quad (4.18)$$

□

Dans l'hamiltonien de Kohn – Sham, les seuls termes qui dépendent des positions atomiques de façon explicite sont le potentiel extérieur $V_{\text{ext}}(r, \{\mathbf{R}_a\})$, ainsi que les termes du pseudopotentiel, s'il existe. Les forces atomiques deviennent donc :

$$\mathbf{F}_a = \langle \psi_i | \frac{\partial H_{\text{KS}}}{\partial \mathbf{R}_a} | \psi_i \rangle \langle \psi_i | \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_a} (V_{\text{ext}} + V_{\text{pseudo}}) | \psi_i \rangle. \quad (4.19)$$

Dans une base de développement qui ne dépend pas des positions atomiques, ces termes sont en général faciles à calculer.

4.3 Dynamique moléculaire sur les atomes

Pour étudier l'évolution du système dans le temps, on considère la dynamique moléculaire appliquée seulement aux ions. En mécanique classique la forme la plus commune pour les équations du mouvement est exprimée par la deuxième loi de Newton qui exprime le lien entre le mouvement d'un atome et la force exercée :

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{F}_i \quad (4.20)$$

où m_i est la masse de l'atome et l'accélération est donnée par la dérivé seconde par rapport au temps de la position \mathbf{r}_i de l'atome.

Avec l'équation 4.19, on peut calculer la force agissant sur chaque atome. Comme les positions initiales et les vitesses sont connues, la trajectoire des atomes peut être alors être déterminée.

4.4 Structure globale d'une simulation AIMD

Pour commencer une série de simulations AIMD d'un système, nous devons commencer par une configuration pour laquelle les positions et les vitesses des atomes sont indiquées. Pour un liquide, cette première configuration peut être produite en plaçant des atomes au hasard et en fixant la densité du liquide connu dans la boîte de simulation.

Pour éviter des superpositions entre les atomes qui peuvent causer des instabilités dans la solution, il est avantageux d'optimiser la géométrie du système. Cette étape est effectuée en utilisant le programme de dynamique moléculaire *Cerius*.

Dans une simulation de dynamique moléculaire un système sera dans un état caractérisé par une certaine densité, la température et la pression. Ensuite nous devons fixer quelques paramètres du système afin de mettre dans l'état souhaité. Dans un calcul standard, la densité est fixée par le choix du volume V de la boîte et du nombre d'atomes dans cette boîte. En générale le système est confiné dans une boîte cubique avec des conditions périodiques aux limites. La cellule est ensuite répliquée à l'infini dans les trois dimensions spatiales.

Pendant la simulation, si un atome se déplace dans la boîte originale, chacune de ses images périodiques dans les répliques se déplace de la même manière. Si un atome sort depuis la boîte principale vers la cellule supérieure par exemple, une de ses reproductions entre à sa place par le dessous de la boîte. Il n'y a aucun mur à la frontière de la boîte principale, et par conséquent il n'y a pas d'atome à la surface. Ainsi, la densité fixée pour la cellule principale, et donc des répliques est conservée.

La figure 4.2 décrit l'algorithme utilisé dans les simulations de dynamique moléculaire *ab-initio* en utilisant l'approximation de Born – Oppenheimer. Au début on introduit les positions des atomes et on initialise les fonctions d'onde qui dépendent du code DFT choisi. Pour ces fonctions d'onde, on calcule la densité de charge (équation 4.4) et les équations de Kohn – Sham (équations 4.2) sont résolues de façon autocohérente. Ensuite, quand le test de convergence est favorable, les fonctions d'onde de Kohn – Sham (section 4.2.1) sont déterminées avec une tolérance donnée et les forces agissant sur les ions sont calculées avec le théorème de Feynman – Hellmann (section 4.2.4). Enfin les ions sont déplacés vers une nouvelle position l'algorithme recommence avec la détermination du nouvel état du système.

Quand l'équilibre est atteint et que l'énergie totale est constante, la trajectoire des atomes obtenue est utilisée pour calculer les propriétés structurales du système, avec la détermination des fonctions de distribution de paires et des facteurs de structure statiques $g(r)$ et $S(Q)$ ou dynamiques $g(r, t)$ et $S(Q, \omega)$.

Dans notre travail, cette trajectoire a été analysée avec le programme *nMoldyn* [59].

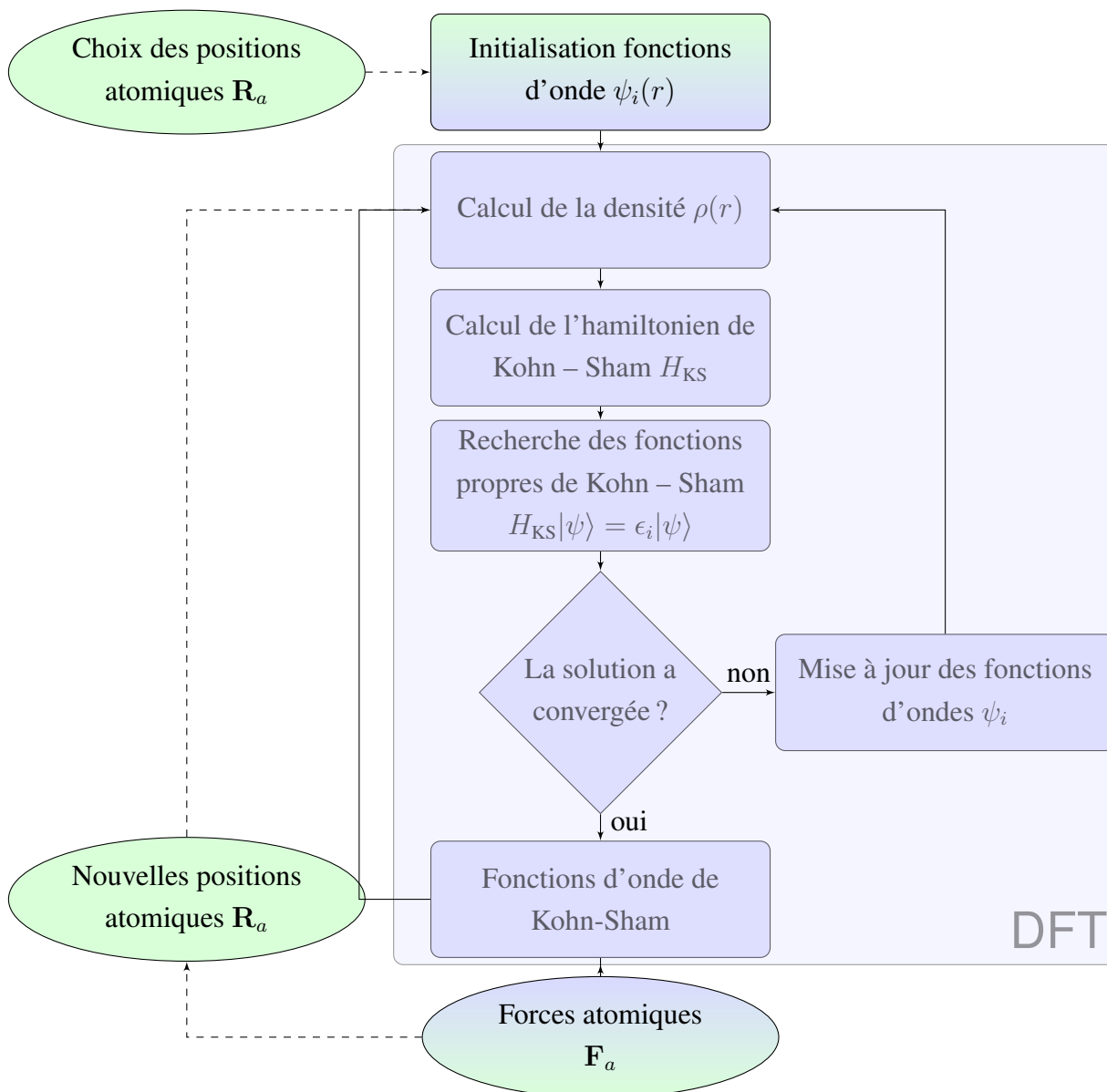


FIGURE 4.2 – Illustration de la structure globale d’une simulation AIMD dans l’approximation Born – Oppenheimer. La partie en transparence met en évidence les procédés qui concerne la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Deuxième partie

Études structurales de divers aluminates

Introduction

L'étude des oxydes fondus à hautes températures est un axe de recherche important du CEMHTI. Les recherches portent en particulier sur la caractérisation de la structure et de la dynamique de ces liquides jusqu'à leur solidification par vitrification ou par cristallisation.

Dans cette partie, nous présentons des résultats obtenus sur divers composés des systèmes $Y_2O_3-Al_2O_3$, $CaO-Al_2O_3$ et $MgO-Al_2O_3$. Leurs points de fusion étant relativement élevés, il est alors nécessaire d'utiliser des techniques de lévitation afin d'étudier le liquide fondu.

Pour chacun de ces systèmes, nous présentons d'abord une étude expérimentale effectuée par diffusion des rayons X et des neutrons. Dans un deuxième temps, nous présentons des résultats obtenues par des simulations de dynamique moléculaire *ab initio*.

5

Étude du système $Y_2O_3-Al_2O_3$

Les aluminates d'yttrium $(Y_2O_3)_x(Al_2O_3)_{1-x}$, où x représente la proportion d'oxyde d'yttrium dans le composé, sont des matériaux très intéressants d'un point de vue fondamental et ont aussi des applications technologiques très importantes.

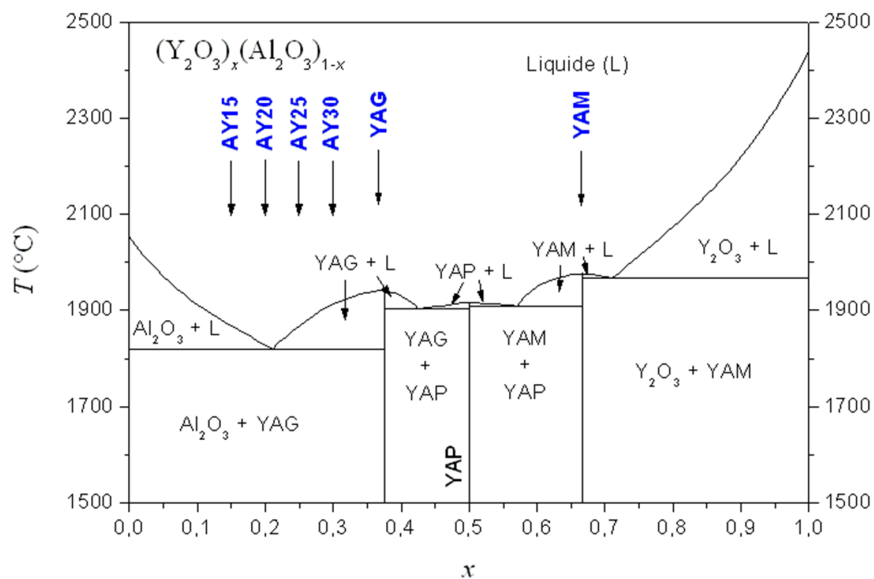


FIGURE 5.1 – Diagramme de phase du système $(Y_2O_3)_x(Al_2O_3)_{1-x}$.

La figure 5.1 présente le diagramme de phase de ce système. On peut voir qu'en fonction de la proportion d'oxyde d'yttrium, il est possible de produire plusieurs phases cristallines avec des propriétés physiques remarquables. En particulier la structure grenat $Y_3Al_5O_{12}$ (ou YAG, $x = 0.375$),

la structure pérovskite $YAlO_3$ (ou YAP, $x = 0.5$) et la phase monoclinique $Y_4Al_2O_9$ (ou YAM, $x = 0.667$).

Le YAG, comme le YAP, a de multiples applications industrielles. En particulier, les monocristaux de YAG dopés avec des terres rares comme le néodyme (Nd) ou l'ytterbium (Yb) sont très utilisés dans la fabrication de lasers pompés [60] ou dans les scintillateurs [61]. Leurs rayons ioniques étant très proches, le dopant se substitue à l'yttrium dans la structure cristallographique.

La croissance de ces cristaux s'effectue à partir du matériau fondu en utilisant généralement la méthode de Czochralski [62] et cette procédure nécessite un contrôle précis de la croissance. En particulier, des études ont montré que le YAG a un comportement surprenant pendant le refroidissement avec deux chemins de solidification [63, 64]. Selon la température atteinte à l'état fondu, le matériau peut cristalliser soit avec la structure grenat attendue, soit comme un mélange de YAP et d' Al_2O_3 .

Afin d'optimiser et d'améliorer les procédés de fabrication industriels, il est donc important de bien connaître les propriétés structurales et thermophysiques de la phase liquide.

Lorsque la vitesse de refroidissement est suffisante, il est aussi possible d'obtenir des phases vitreuses. Dans la littérature, on peut trouver des études sur des verres dans une large gamme de composition x allant de 0 à 0.4.

Des travaux récents sur des verres de composition $x = 0.15$ et 0.25 (AY15 et AY25) ont mis en évidence l'existence d'une transition de phase liquide-liquide entre une forme amorphe haute densité (HDA) et une phase de plus faible densité (LDA) [65, 66, 67].

Ces deux formes ont été observées en employant la microscopie électronique à balayage après l'obtention du verre. Elles ont la même composition chimique, mais leur densité diffère d'environ de 4%.

Ces phases HDA et LDA devraient donc être présentes pendant la surfusion de l'échantillon. Diverses mesures par diffusion des rayons X et des neutrons [68, 69] ainsi que des simulations de dynamique moléculaire [70] ont été faites pour essayer d'expliquer ce comportement.

Pour toutes ces raisons, la structure cristalline de ces matériaux est bien connue et les phases vitreuses ont fait l'objet de nombreux travaux. A cause des températures de fusion élevées, seules quelques études structurales ont été effectuées sur le YAG à l'état fondu en utilisant la lévitation aérodynamique. Ces expériences ont été faites par RMN [71, 72], diffusion [73] et absorption [74] des rayons X.

Les études par RMN ont été effectuées en regardant les noyaux ^{25}Al et ^{17}O . Du fait de sa faible sensibilité, l'étude du noyau ^{89}Y demande des temps d'acquisition très longs [75], ce qui exclut toutes expériences dans l'état liquide.

Les mesures de diffusion des rayons X effectuées sur le YAG fondu à 2270 K sous argon donnent une distance Al-O de 1.75 Å dans la première sphère de coordination avec une coordinence de 4 pour l'aluminium. La plus courte distance Y-O est trouvée à 2.26 Å, avec 6 voisins oxygène. Pour l'aluminium, ces résultats sont en très bon accord avec les observations effectuées par RMN. Pour l'yttrium les résultats ne coïncident pas avec les résultats obtenus par absorption des rayons X. Cette étude par EXAFS au seuil K de l'yttrium donne une distance Y-O de 2.65 Å avec une coordinence de 7.2. Des simulations de dynamique moléculaire sur des verres de composition proche [70] donnent une distance Y-O de 2.32 Å confirmant plutôt les résultats de diffusion des rayons X.

Afin d'expliquer ces différences observées sur la coordinence de l'yttrium et aller plus loin dans la connaissance du système $(\text{Y}_2\text{O}_3)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$, nous avons étudiés diverses compositions x en combinant la diffraction des rayons X et des neutrons. Les résultats expérimentaux obtenus avec les neutrons ont été modélisés par des simulations de dynamique moléculaire dont l'aide est déterminante pour l'interprétation des données.

L'étude structurale des phases individuelles Y_2O_3 et Al_2O_3 peut aussi aider à l'interprétation. Pour l'oxyde d'aluminium, la structure du liquide a été étudiée en détail par diffusion des rayons X [76] et des neutrons [47] ainsi que par des simulations de dynamique moléculaire [77]. Pour l'oxyde d'yttrium fondu, si des travaux effectués par diffusion des rayons X existent [78, 79], rien n'a été fait avec les neutrons. Nous présentons donc, pour commencer, une étude de la structure de Y_2O_3 liquide par diffusion des neutrons.

5.1 Étude de Y_2O_3 liquide

L'étude structurale de Y_2O_3 liquide à 2500 K a été effectuée par diffusion des neutrons sur l'instrument D4C de l'ILL (voir annexe A.2) en utilisant le montage présenté dans le chapitre I. Nous avons utilisé une longueur d'onde de 0.7 \AA (monochromateur Cu [200]) et effectué la mesure sur une gamme angulaire de $1.3-135^\circ$, ce qui correspond à une gamme de vecteurs de diffusion Q de $0.2-16.5 \text{ \AA}^{-1}$.

La figure 5.2 montre le facteur de structure total $S^N(Q)$ obtenu. Comme on peut le voir, la mesure est assez bruitée.

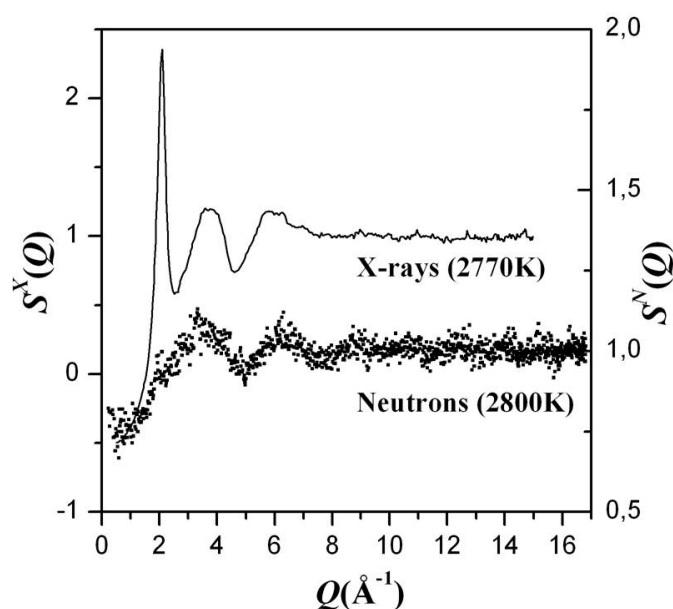


FIGURE 5.2 – Facteurs de structure totaux $S^N(Q)$ et $S^X(Q)$ obtenus par diffusion des neutrons et des rayons X sur Y_2O_3 liquide. La courbe des rayons X est décalée de +1 pour clarté.

L'intensité diffusée étant assez faible du fait de la petite taille de l'échantillon (50 mg), des problèmes pendant les mesures ne nous ont pas permis d'augmenter la statistique par des acquisitions plus longues.

Afin d'effectuer une comparaison, nous avons aussi reporté sur la même figure, le facteur de structure $S^X(Q)$ mesuré par diffusion des rayons X [79]. Si on calcule les poids des facteurs de structure

partiels (à $Q = 0$ pour les rayons X), les facteurs de structure $S^X(Q)$ et $S^N(Q)$ s'écrivent :

$$\begin{aligned} S^X(Q) &= 0.375S_{Y-O}(Q) + 0.56S_{Y-Y}(Q) + 0.07S_{O-O}(Q) , \\ S^N(Q) &= 0.50S_{Y-O}(Q) + 0.22S_{Y-Y}(Q) + 0.28S_{O-O}(Q) . \end{aligned} \quad (5.1)$$

La mesure effectuée avec les rayons X montre un premier pic très intense à 2.07 Å, qui se trouve à la même position mais avec une intensité beaucoup plus faible dans le cas des neutrons.

D'après l'équation 5.1, on peut conclure que ce pic est principalement dû aux corrélations Y-Y dont le poids W_{Y-Y} est plus faible avec les neutrons. On peut remarquer aussi que le pic dans $S^X(Q)$ est assez étroit. En particulier, cela implique un haut degré d'ordre chimique dans le liquide.

Les fonctions de distribution de paires correspondantes $g^N(r)$ et $g^X(r)$ sont présentées sur la figure 5.3. On peut voir qu'avec les neutrons on obtient une meilleure résolution, même avec une statistique relativement faible comparé aux rayons X.

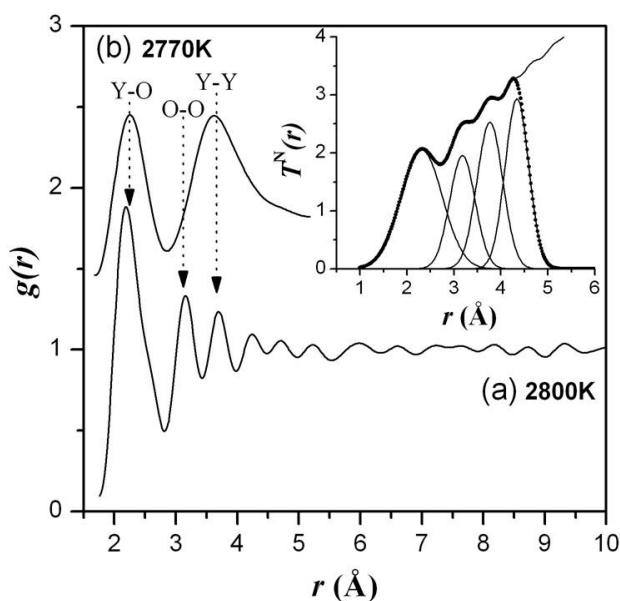


FIGURE 5.3 – Fonctions de corrélation de paires $g^N(r)$ des neutrons (a) et $g^X(r)$ des rayons X (b) pour le Y_2O_3 liquide. La courbe des rayons X est décalée de +1 pour une meilleure clarté et tronquée pour montrer seulement les deux premiers pics. L'insert de la figure montre l'ajustement Gaussien de la fonction de corrélation totale $T^N(r)$.

La position des trois premiers pics peut être déterminée avec un ajustement de la fonction de corrélation totale $T^N(r)$ avec un ensemble de fonctions Gaussiennes (insert de la figure 5.3). En accord avec l'étude effectuée par rayons X, le premier pic à 2.22 ± 0.05 Å correspond à la distance entre

premiers voisins Y-O, le deuxième, 3.16 ± 0.05 Å, est dû aux corrélations O-O, et le troisième, à 3.74 ± 0.05 Å est attribué à la distance Y-Y. Comme on peut le voir dans l'équation 5.1, le poids correspondant aux corrélations O-O est plus important avec les neutrons (0.28) qu'avec les rayons X (0.07). Ceci se traduit par un pic plus intense dans la fonction de distribution de paires qui permet de le distinguer plus facilement du pic correspondant aux liaisons Y-Y (voir la figure 5.3). Si on calcule par intégration, la surface sous les deux premiers pics de la $T(r)$, on trouve des nombres de coordination pour Y-O et Y-Y de 6.3 ± 0.5 et 11.8 ± 0.5 respectivement. On peut aussi estimer la valeur du nombre de coordination pour O-O à 9.0 ± 0.5 .

Tous ces paramètres sont résumés dans le tableau 5.1 et sont en bon accord avec les résultats de la littérature obtenus par diffusion et absorption des rayons X que l'on a aussi reportés dans le tableau. Les coordinences obtenues pour Y-Y et Y-O, un peu inférieur à 7 et 12, implique que le liquide préserve la structure locale de la phase hexagonale de type H à haute température, confirmant ainsi les observations effectuées par diffusion anormal des rayons X [79].

$T(K)$	Y-O		O-O		Y-Y		Ref.
	$r[\text{Å}]$ (± 0.03)	CN (± 0.5)	$r[\text{Å}]$ (± 0.03)	CN (± 0.5)	$r[\text{Å}]$ (± 0.03)	CN (± 0.5)	
2800	2.23	6.3	3.18	9.0	3.77	11.8	ce travail
2700	2.28	6.4	-	-	-	-	XAS [80]
2650	2.25	6.4	3.70	-	3.70	-	XRS [78]
2770	2.26	6.3	3.06	-	3.74	11.8	AXRS [79]

TABLE 5.1 – Résultats des mesures structurales sur Y_2O_3 liquide. Comparaison avec les données de la littérature obtenues par spectroscopie d'absorption à rayons X (XAS), diffusion et diffusion anormale des rayons X (XRS et AXRS).

5.2 Étude du système $(Y_2O_3)_x(Al_2O_3)_{1-x}$

5.2.1 Résultats expérimentaux

Les expériences de diffusion des neutrons ont été faites sur l'instrument D4C à l'ILL avec le même montage que pour l'oxyde d'yttrium. Les mesures ont été effectuées sur une plage angulaire de $1.3-140^\circ$ et nous avons étudié trois compositions : $x = 0.15$ (AY15), $x = 0.25$ (AY25) et $x = 0.375$ (YAG). Pour les deux premières, l'intensité diffractée a été mesurée à la longueur d'onde $\lambda = 0.7 \text{ \AA}$ (0.69594 \AA après correction), donnant une gamme de vecteur de diffusion Q de $0.2-16 \text{ \AA}^{-1}$. Dans le cas du YAG, la mesure a été faite à la longueur d'onde $\lambda = 0.5 \text{ \AA}$ (0.50223 \AA après correction), correspondant à une gamme de valeurs de Q de $0.3-23 \text{ \AA}^{-1}$.

Les expériences de diffusion des rayons X ont été faites sur la ligne ID11 de l'ESRF en utilisant le montage présenté dans l'annexe I. Les mesures ont été effectuées à une énergie de 79.723 keV ($\lambda=0.155 \text{ \AA}$) sur une gamme angulaire de $0.9-27^\circ$ donnant une gamme de vecteur d'onde Q de $0.6-19 \text{ \AA}^{-1}$. Néanmoins, le signal au bord du détecteur n'étant pas correct, nous avons utilisé les données jusqu'à une valeur de Q de 16 \AA^{-1} .

Nous avons étudié 5 compositions : $x = 0.2$ (AY20), $x = 0.25$ (AY25), $x = 0.3$ (AY30), $x = 0.375$ (YAG) et $x = 0.6667$ (YAM).

La figure 5.4 montre les facteurs de structure totaux obtenus par diffusion des neutrons sur les liquides AY15, AY25 et YAG à une température de 2100°C .

Comme on peut le voir, toutes les courbes sont très similaires et montrent plusieurs pics jusqu'à 16 \AA^{-1} . Pour $x = 0.150$ (courbe a), le pic principal se trouve à une valeur de Q de 2.75 \AA^{-1} . Cette position se décale vers des valeurs de Q plus élevées quand la quantité d'oxyde d'yttrium augmente : 2.79 \AA^{-1} pour $x = 0.250$ (b) et 2.84 \AA^{-1} pour $x = 0.375$ (c1).

D'après les simulations de dynamique moléculaire de Wilson et McMillan [70] sur des verres d'aluminate d'yttrium, ce pic est dominé par la contribution du facteur de structure partiel $S_{O-O}(Q)$. Selon ces simulations, on peut aussi expliquer le décalage vers les valeurs de Q plus grandes par l'augmentation de la contribution du facteur de structure partiel $S_{Y-O}(Q)$ (voir les poids des partiels en annexe A.1).

Sur la gauche du pic principal, il y a un petit pic à 1.98 \AA^{-1} qui est attribué aux corrélations $S_{Al-Y}(Q)$ et $S_{Y-Y}(Q)$. Dans le cas du YAG, nous avons également reporté sur la figure 5.4, le facteur de structure mesuré avec les rayons X à la même température (courbe c2). Dans ce cas, le premier pic est beaucoup plus intense. Ceci est dû aux poids W_{Al-Y} et W_{Y-Y} qui passent respectivement de 0.066 et 0.045 avec les neutrons à 0.197 et 0.177 avec les rayons X (voir annexe A.1). Quand la proportion d' Y_2O_3 augmente, ce pic est également décalé vers les valeurs de Q plus élevées où il fini par former un épaulement au pic principal. Cet effet est dû à une contribution

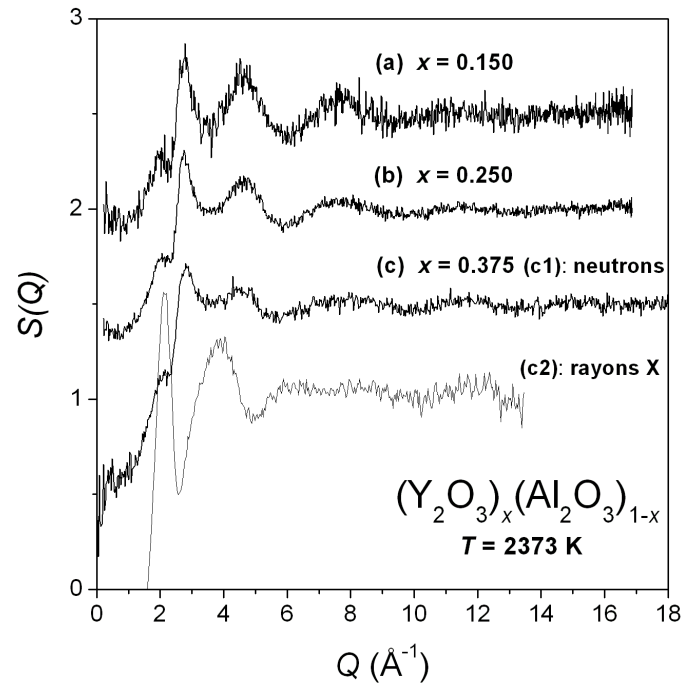


FIGURE 5.4 – Facteurs de structure totale $S^N(Q)$ pour les aluminates d'yttrium liquides $(Y_2O_3)_x(Al_2O_3)_{1-x}$ obtenus avec les compositions : $x = 0.150$ (a), $x = 0.250$ (b) et $x = 0.375$ (c). Les courbes sont décalées vers le haut par 0.5 pour une meilleure clarté. Le facteur de structure total $S^N(Q)$ du YAG (c1) est comparé avec la courbe $S^X(Q)$ obtenue avec les rayons X (c2).

plus importante des facteurs de structure partiels Y-Y et Y-Al.

La figure 5.5 présente les fonctions de distribution de paires obtenues par transformée de Fourier des facteurs de structure de la figure 5.4.

Comme pour $S(Q)$, la fonction $g(r)$ est dominée par les fonctions partielles Al-O, Y-O et O-O pour lesquelles la somme des coefficients $W_{\alpha\beta}^N$ est environ 0.9 (voir l'annexe A.1). Comme précédemment, nous avons aussi reporté sur la figure, la fonction de distribution de paires pour le YAG obtenues par diffusion des rayons X (courbe c2).

Afin de déterminer les distances et les nombres de coordination pour les paires Al-O et Y-O, nous avons effectué un ajustement des fonctions de corrélation totales $T(r)$ par des Gaussiennes.

Sur toutes les courbes de la figure 5.5, le premier pic correspond à la distance des plus proches voisins Al-O. Sa position est trouvée à 1.81 Å pour AY15 (courbe a), 1.79 Å pour AY25 (b) et

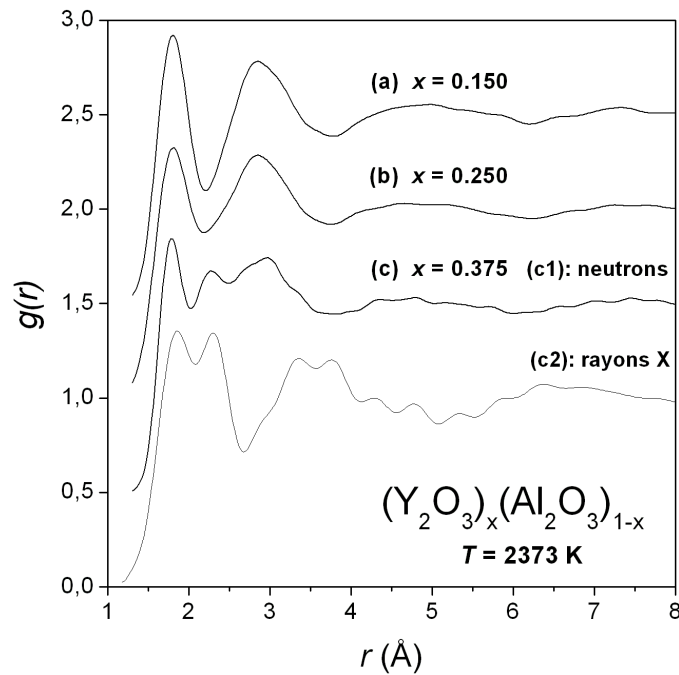


FIGURE 5.5 – Fonctions de distribution de paires totales $g(r)$ pour les aluminates d'yttrium liquides $(Y_2O_3)_x(Al_2O_3)_{1-x}$ obtenues avec les compositions : $x = 0.150$ (a), $x = 0.250$ (b) et $x = 0.375$ (c). Les courbes sont décalées vers le haut par 0.5 pour une meilleure clarté. La fonction de distribution de paires $g^N(r)$ du YAG (c1) est comparé avec la courbe $g^X(r)$ obtenue avec les rayons X (c2).

elle diminue jusqu'à 1.78 Å pour le YAG (c1). Ces valeurs sont en bon accord avec des études par diffusion des neutrons, sur des verres de mêmes compositions [69] et les études existantes sur le YAG liquide utilisant la diffusion des rayons X [73, 49].

Le deuxième pic est dû aux corrélations Y-O et se trouve autour de 2.28 Å dans le cas du YAG. Pour AY25 le pic apparaît comme un épaulement à gauche du 3^{ème} pic et n'est plus visible avec l'échantillon AY15. A partir du fit, nous avons estimé la distance Y-O à 2.30 Å pour ces deux composés.

L'interprétation des pics suivants est plus difficile puisque toutes les autres corrélations (O-O et cation-cation) sont impliquées.

Pour les 3 compositions, l'aire sous le premier pic donne un nombre de coordination pour Al-O d'environ 4.4, en bon accord avec les mesures effectuées par RMN [71] et par diffusion des neutrons [69]. Cette valeur est également cohérente avec les distances Al-O déterminées précédemment. En effet, la somme des rayons ioniques Al^{3+} et O^{2-} donne des distances Al-O respectives autour de 1.75 Å et 1.90 Å pour les sites tétraédriques et octaédriques.

Dans le cas du YAG liquide, l'aire sous le deuxième pic donne un nombre de coordination Y-O autour de 5.5. Cette valeur a été obtenue en supposant que le pic correspondant à Y-O est symétrique, mais comme on le verra plus tard, elle est sous-estimée.

Des coordinences similaires ont été trouvées pour les autres compositions, mais les calculs n'étaient pas faciles puisque les pics correspondant à Y-O ne sont pas très bien résolus. Les valeurs obtenues ont donc des barres d'erreur plus grandes. Néanmoins elles sont en bon accord avec le travail précédent de Weber *et al.* [73] sur le YAG liquide (rayons X) et très proches de celles déterminées sur les verres par diffusion des neutrons (Wilding *et al.* [69]).

Tous les résultats expérimentaux sont récapitulés dans le tableau 5.2.

	T [K]	r_{Al-O} [Å]	r_{Y-O} [Å]	CN_{AlO}	CN_{YO}
AY15 ($x = 0.15$)	2000	1.81 ± 0.02	2.30 ± 0.10	4.3 ± 0.5	5.5 ± 0.5
AY25 ($x = 0.25$)	2300	1.79 ± 0.02	2.30 ± 0.08	4.5 ± 0.5	5.6 ± 0.8
YAG ($x = 0.375$)	2170	1.78 ± 0.02	2.28 ± 0.04	4.4 ± 0.5	5.5 ± 1.0

TABLE 5.2 – Paramètres structuraux déterminés expérimentalement par diffusion des neutrons.

La figure 5.6 montre les données obtenues par diffusion des rayons X sur différentes compositions. Comme avec les neutrons, nous avons déterminé les distances Al-O et Y-O et estimé les nombres de coordination. Les résultats sont résumés dans le tableau 5.3. Contrairement aux mesures effectuées avec les neutrons, la résolution dans l'espace réel est moins bonne et on a plus de mal à séparer les corrélations Al-O et Y-O. Néanmoins un fit par des Gaussiennes nous a permis de calculer des valeurs en bon accord avec les mesures de diffusion des neutrons.

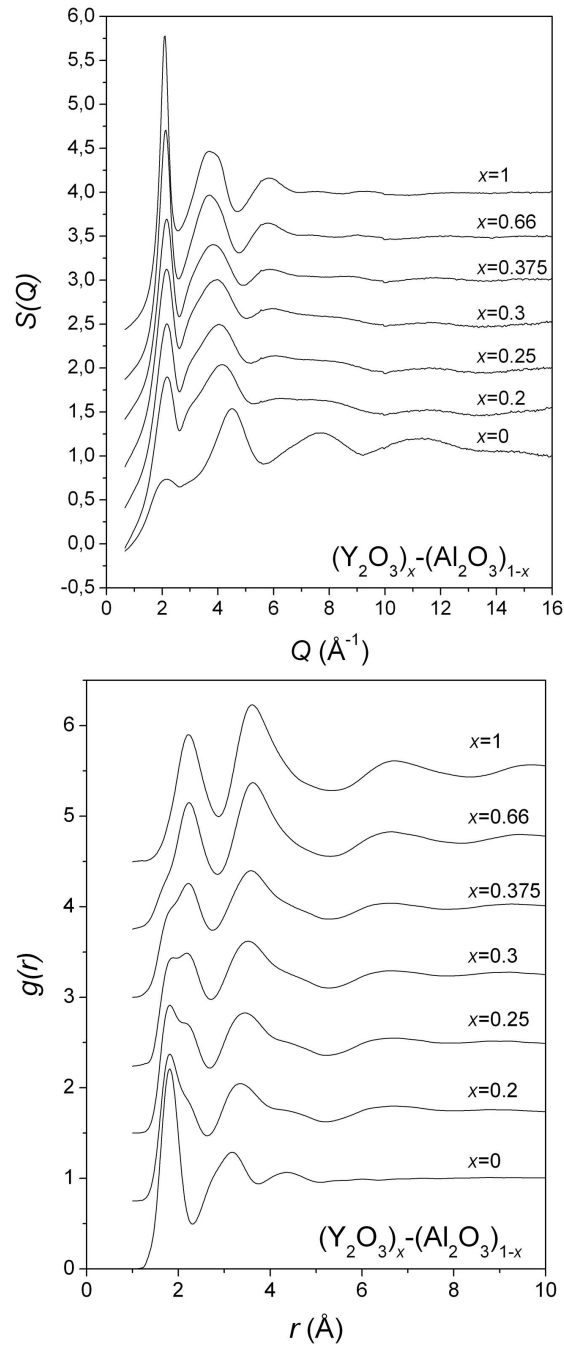


FIGURE 5.6 – Facteurs de structure $S(Q)$ et fonctions de distribution de paires $g(r)$ pour les aluminates d'yttrium liquides $(Y_2O_3)_x(Al_2O_3)_{1-x}$ obtenus avec les rayons X.

	T [K]	r_{Al-O} [Å]	r_{Y-O} [Å]	CN_{AlO}	CN_{YO}
Al_2O_3 ($x = 0.0$)	2100	1.78 ± 0.03	-	4.4 ± 0.5	-
AY20 ($x = 0.20$)	2030	1.78 ± 0.03	2.20 ± 0.06	4.3 ± 0.5	5.6 ± 1
AY25 ($x = 0.25$)	2020	1.77 ± 0.03	2.20 ± 0.06	4.2 ± 0.5	5.4 ± 1
AY30 ($x = 0.30$)	2000	1.77 ± 0.03	2.21 ± 0.06	4.4 ± 0.5	5.6 ± 1
YAG ($x = 0.375$)	2250	1.78 ± 0.03	2.26 ± 0.06	4.1 ± 0.5	6.2 ± 1
YAM ($x = 0.667$)	2200	1.78 ± 0.03	2.27 ± 0.06	4.2 ± 0.5	6.8 ± 1
Y_2O_3 ($x = 1.0$)	2500	-	2.26 ± 0.03	-	6.3 ± 0.5

TABLE 5.3 – Paramètres structuraux déterminés expérimentalement par diffusion des rayons X.

5.2.2 Simulation de dynamique moléculaire *ab-initio*

Afin de comprendre plus clairement nos données expérimentales nous avons fait des simulations de dynamique moléculaire *ab-initio* (AIMD) sur ces systèmes. Les calculs ont été effectués avec le code VASP basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) décrite dans la section 4.2.3. Le principe général des simulations est expliqué dans la section 4.4.

Les calculs ont été faits pour quatre échantillons : AY15, AY20, AY25 et YAG. Les paramètres utilisés sont donnés dans le tableau 5.4. Les atomes ont été confinés dans une boîte cubique dans un ensemble de type *NVT*. Pendant le calcul la température a des variations de ± 50 K. Le pas pour la simulation a été fixé à 2 fs avec une durée totale de simulation de 14 ps. Pour le YAG, nous avons utilisé une durée totale de simulation de 20 ps.

Échantillon	T [K]	Taille de boîte [Å]	Nombre d'atomes		
			O	Al	Y
AY15	2000	13.17	90	51	9
AY20	2150	13.04	90	48	12
AY25	2300	12.93	90	45	15
YAG	2170	12.99	96	40	24

TABLE 5.4 – Caractéristiques des échantillons simulés par AIMD.

À partir des simulations AIMD, on obtient les fonctions de corrélation de paires partielles $g_{\alpha\beta}(r)$. Les résultats des calculs pour les quatre compositions sont présentés sur les figures 5.7 à 5.10. Dans l'insert de chacune des figures, nous avons superposé les facteurs de structure totaux calculés $S(Q)$ avec les données expérimentales de diffraction des neutrons, excepté pour l'échantillon

AY20 pour lequel on n'a pas de données expérimentales. Les courbes ont des formes très similaires et dans le cas du YAG, l'accord entre les fonctions calculée et expérimentale est relativement bon (figure 5.10). Pour YA15 et YA25, on peut remarquer quelques différences dans la taille des pic (figures 5.7 et 5.9).

Dans tous les cas, le pre-pic qui apparaît comme un épaulement à 2.18 \AA^{-1} provient des corrélations Al-Y et Y-Y, comme nous l'avons expliqué dans la partie expérimentale. Le pic principal autour de 2.8 \AA^{-1} est dû essentiellement aux corrélations O-O. Il est suivi d'un autre pic vers 4.6 \AA^{-1} .

Les figures 5.7 à 5.10 montrent aussi les fonctions de distribution de paires $g_{\alpha\beta}(r)$ calculées. Bien qu'il y ait quelques différences, en particulier autour de la contribution Y-O, nous avons dans tous les cas un accord raisonnable entre les données expérimentales et calculées.

Ces fonctions de distribution de paires partielles permettent de déterminer précisément la contribution des différentes corrélations pour chacun des pics. Ceci est très utile pour l'interprétation de données. Les distances et les nombres de coordination que nous avons calculés sont récapitulés dans le tableau 5.5.

Echantillon	$r_{AlO} [\text{Å}]$ (± 0.03)	$r_{YO} [\text{Å}]$ (± 0.03)	$r_{OO}[\text{Å}]$ (± 0.1)	CN _{AlO}	CN _{YO}
AY15	1.81	$r_1=2.20$ $r_2=2.46$	$r_1=2.8$ $r_2=3.1$	4.2 ± 0.3	6.1 ± 1.1
AY20	1.81	$r_1=2.20$ $r_2=2.50$	$r_1=2.8$ $r_2=3.2$	4.2 ± 0.3	6.1 ± 1.0
AY25	1.81	$r_1=2.21$ $r_2=2.51$	$r_1=2.8$ $r_2=3.2$	4.2 ± 0.3	6.4 ± 1.0
YAG	1.81	$r_1=2.22$ $r_2=2.53$	$r_1=2.8$ $r_2=3.2$	4.3 ± 0.4	6.8 ± 1.1

TABLE 5.5 – Distances interatomiques et nombres de coordination des liaisons Al-O et Y-O pour les échantillons AY15, AY20, AY25 et YAG obtenus avec les simulations de AIMD.

Nous avons calculé une distance interatomique Al-O de 1.81 \AA , identique pour tous les échantillons. Dans le cas du YAG, le premier pic dans la fonction de distribution de paires partielle $g_{Y-O}(r)$, qui correspond à la distance entre premiers voisins Y-O, présente un épaulement sur le côté droit. Ceci est aussi vrai pour toutes les autres compositions. La forme de ce pic peut s'expliquer par l'existence de deux distances Y-O dans l'état liquide comme c'est le cas dans la phase cristalline où, comme le montre la figure 5.11, l'yttrium est entouré par 8 oxygènes, la moitié se

trouvant à une distance de 2.30 Å et l'autre à une distance de 2.44 Å.

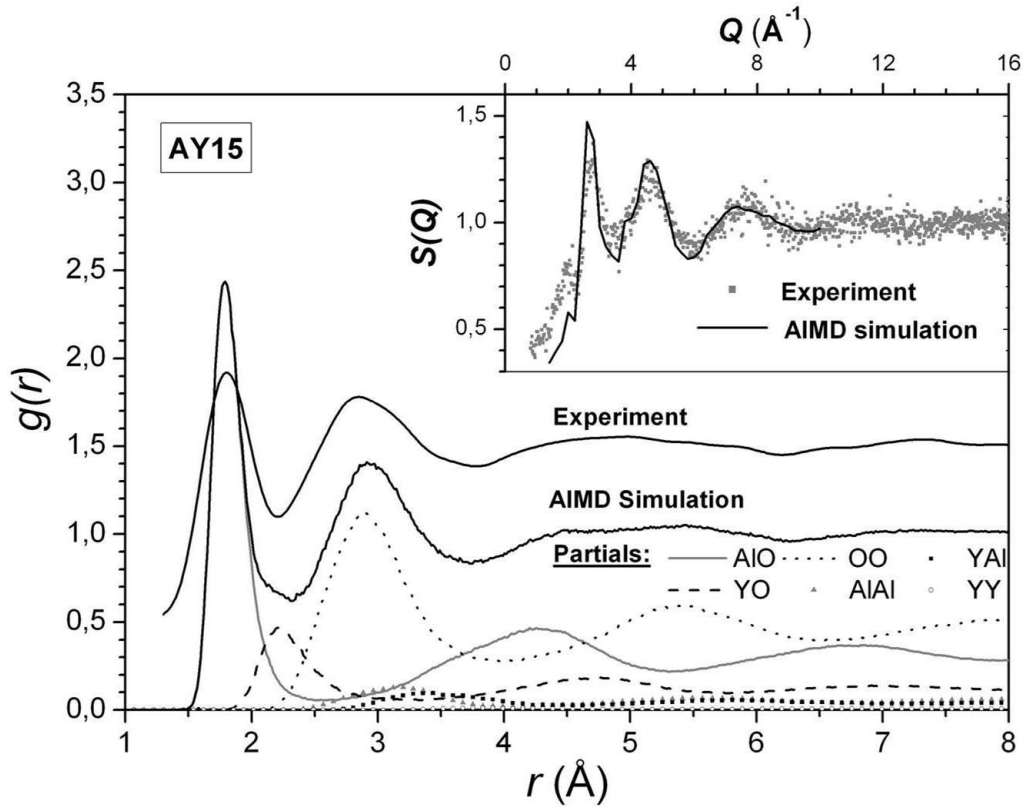


FIGURE 5.7 – Comparaison de la fonction de corrélation de paires totale $g(r)$ pour l'échantillon AY15 à 2000 K avec les simulations AIMD (la courbe expérimentale est décalée vers le haut par 0.5). Les six $g(r)$ partielles obtenues à partir des simulations sont également montrées. L'insert présente une comparaison des facteurs de structure $S(Q)$ expérimental et calculé.

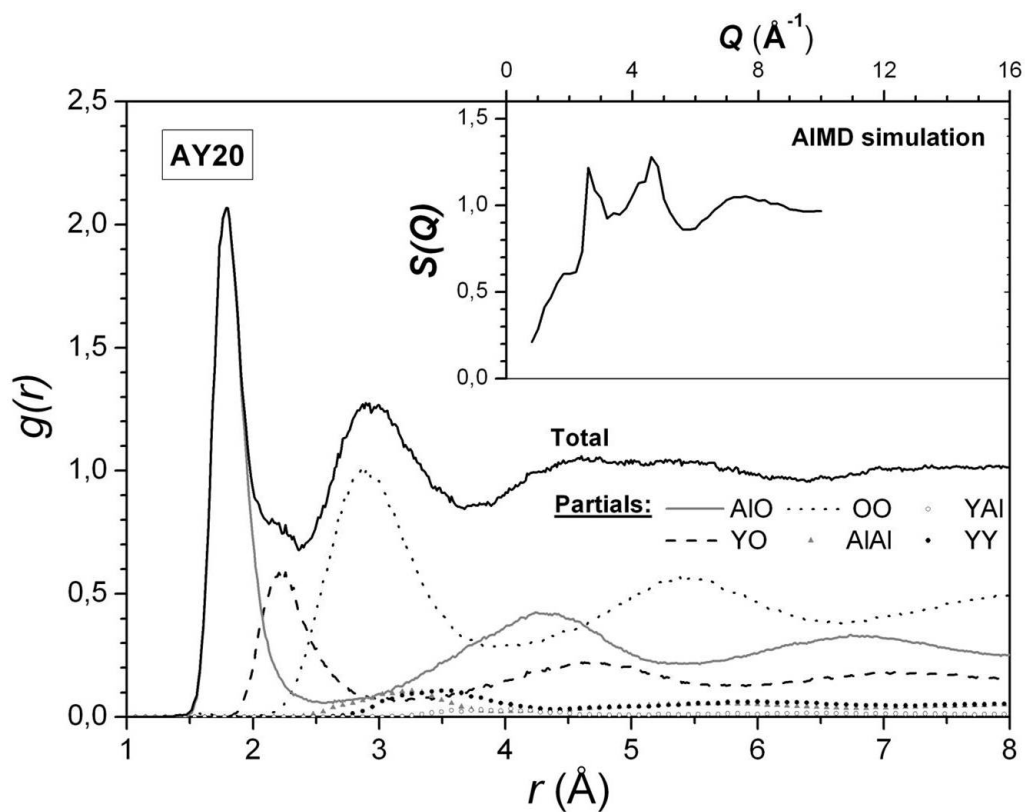


FIGURE 5.8 – Fonction de corrélation de paires totale $g(r)$ pour l'échantillon AY20 à 2150 K obtenue par les simulations AIMD. Les six fonctions de distribution de paires partielles sont également montrées. L'insert présente le facteur de structure $S(Q)$ calculé.

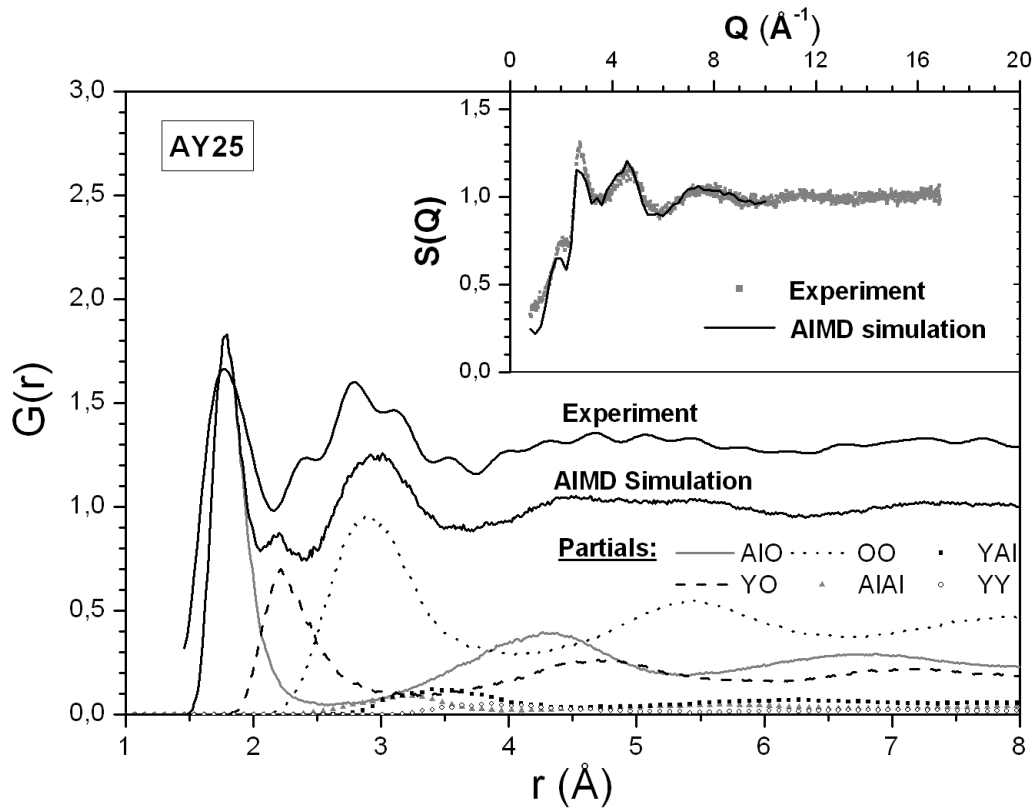


FIGURE 5.9 – Comparaison de la fonction de corrélation de paires totale $g(r)$ pour l'échantillon AY25 à 2300 K avec les simulations AIMD (la courbe expérimentale est décalée vers le haut de 0.3). Les six fonctions de distribution de paires partielles obtenues à partir des simulations sont également montrées. L'insert présente une comparaison des facteurs de structure $S(Q)$ expérimental et calculé.

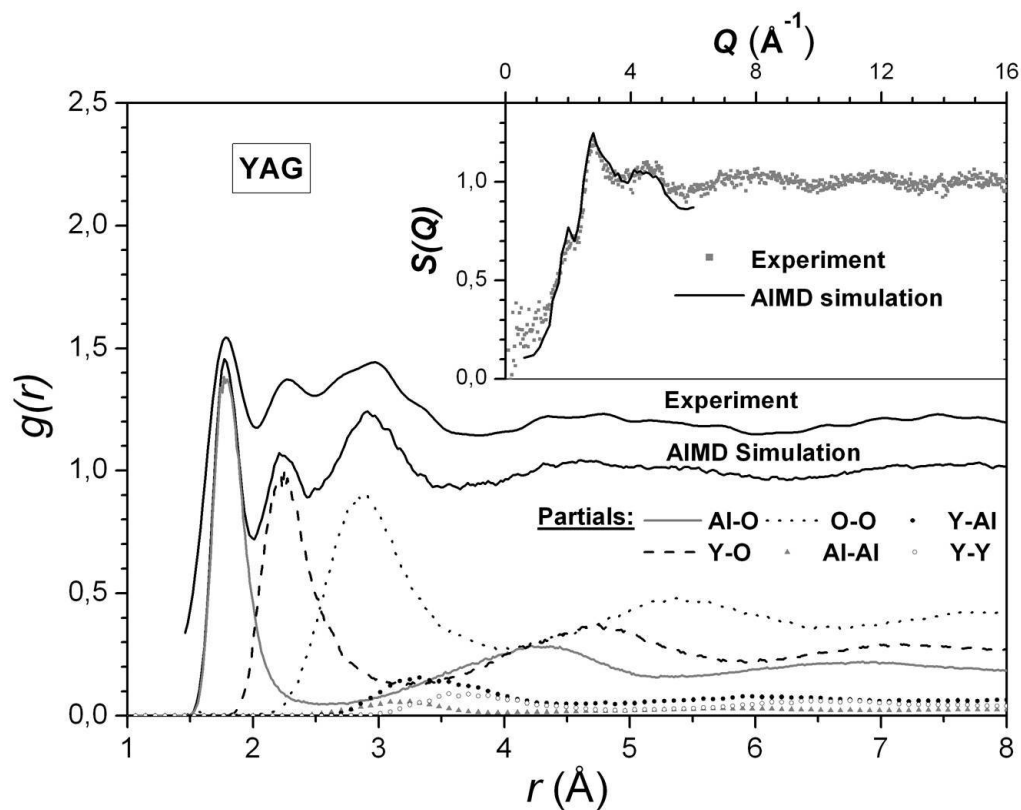


FIGURE 5.10 – Comparaison de la fonction de corrélation de paires totale $g(r)$ pour le YAG à 2170 K avec les simulations AIMD (la courbe expérimentale est décalée vers le haut de 0.2). Les six fonctions de distribution de paires partielles obtenues à partir des simulations sont également montrées. L'insert présente une comparaison des facteurs de structure $S(Q)$ expérimental et calculé.

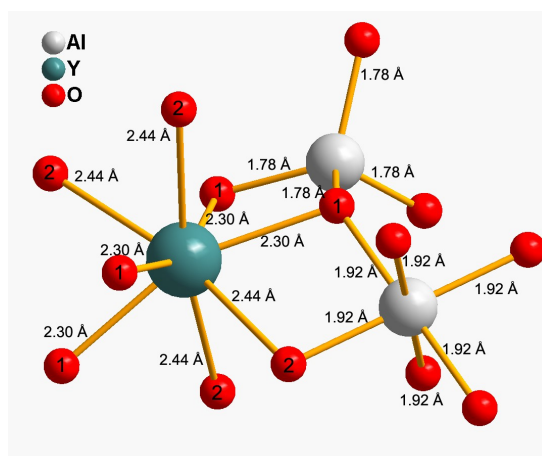


FIGURE 5.11 – Représentation schématique de l’environnement local autour des atomes d’aluminium et d’yttrium dans le YAG solide.

La figure 5.12 montre les fonctions de corrélation partielles $T_{Y-O}(r)$ pour AY15 et l’ajustement du premier pic par deux Gaussiennes. Nous avons trouvé deux distances Y-O autour de 2.2 Å et de 2.5 Å. Les distances obtenues avec les autres échantillons ne changent pas de manière significative et sont récapitulées dans le tableau 5.5. Le troisième pic dans la $g(r)$ est principalement due à la contribution des corrélations O-O et la fonction de corrélation partielle $T_{O-O}(r)$ présentée sur la figure 5.12 dans le cas de YA15, peut être également modélisée par un double pic.

Le premier est situé autour de 2.8 Å. Cette valeur est très proche de la distance O-O trouvée dans le liquide Al_2O_3 [16] et pourrait correspondre à la distance entre les atomes d’oxygène autour de Al. Si l’aluminium est en site tétraédrique, comme le suggèrent les résultats précédents, alors la plus courte distance O-O peut être calculée et est égale à $r_{Al-O} \times 1.633 = 2.9$ Å, peu différent de la valeur que l’on a déterminée.

Le deuxième pic est trouvée à environ 3.2 Å, pas très loin de la distance interatomique O-O dans Y_2O_3 liquide, estimée à 3.06 Å par diffusion des rayons X [79] et à 3.16 Å par diffusion des neutrons dans ce travail (paragraphe 5.1). Cette valeur pourrait correspondre ici à la distance entre les atomes d’oxygène autour de l’Yttrium. Si Y est en site octaédrique comme nous l’avons vu expérimentalement, alors la distance calculée O-O la plus courte est $r_{O-O} \times \sqrt{2} = 3.3$ Å.

Les mêmes calculs ont été faits pour tous les autres échantillons et les résultats sont récapitulés dans le tableau 5.5.

La figure 5.13 présente les distributions des coordinences pour les liaisons Al-O et Y-O déterminées par les simulations. Pour la liaison Al-O, la distribution est similaire pour toutes les compositions avec une coordinence moyenne de l’ordre de 4.2 en plein accord avec les valeurs expéri-

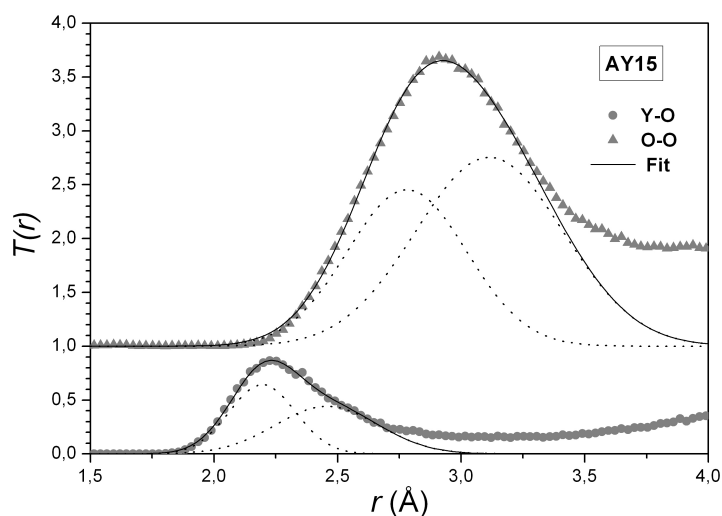


FIGURE 5.12 – Fonctions de corrélation de Y-O et O-O après les simulations de AIMD. Les deux courbes sont ajustées avec deux Gaussiens correspondant à deux distances pour les liaisons de Y-O et O-O.

mentales avec environ 1% de coordinence 6, 24% de 5, 70% de 4 et 5% de 3. On peut noter que dans le solide l'aluminium occupe deux types de sites :

- 60% sont en site tétraédriques avec une distance Al-O de 1.78 Å
- 40% sont en site octaédriques avec une distance Al-O de 1.92 Å.

Pour Y-O, la distribution va de 3 à 8 et on dénote une légère augmentation des nombres de coordination 7 et 8 quand la composition x augmente. Cela donne une augmentation des coordinences moyenne avec des valeurs allant de 6.1 pour YA15 jusqu'à 6.8 pour le YAG (tableau 5.5). En particulier, cette dernière est très proche de la valeur 7.3 trouvée pour le YAG liquide en utilisant la spectroscopie d'absorption des rayons X [74]. Il est intéressant d'étudier aussi la distribution angulaire des liaisons O-Al-O et O-Y-O et de regarder leur évolution en fonction du nombre de coordination des ions Al^{3+} et Y^{3+} .

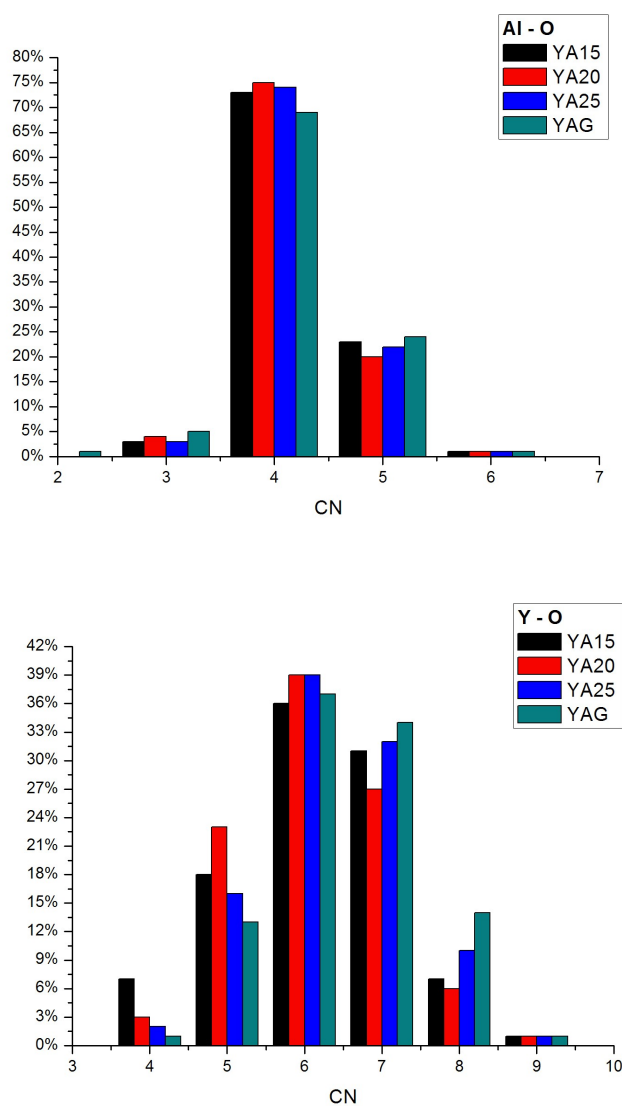


FIGURE 5.13 – Distribution des coordinences pour les liaisons Al-O (à gauche) et Y-O (à droite) pour les 4 compositions étudiés.

La figure 5.14(a) présente la distribution angulaire O-Al-O moyenne du YAG qui se caractérise par un pic centré autour de 101° . Si on regarde de plus près la contribution des différents polyèdres en fonction du nombre de coordination, on peut voir que pour la coordination 4, la distribution angulaire est centrée autour de 105° , très proche de la valeur de l'angle pour un tétraèdre parfait (109.5°). La largeur à mi-hauteur de 38° montre que ces tétraèdres Al-O sont un peu déformés. Pour la coordination 3, la distribution angulaire est très similaire. Les atomes sont donc aussi orga-

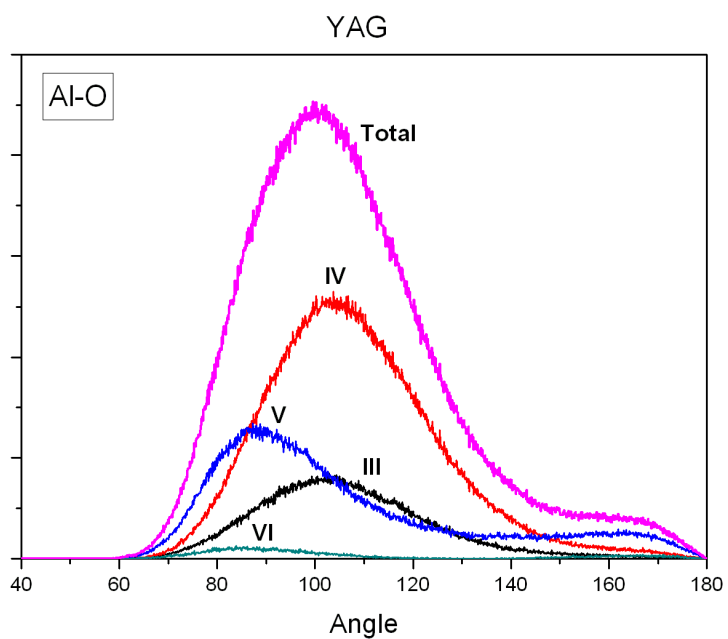
nisés avec une symétrie tétraédrique mais avec une vacance d'oxygène. Pour la coordinence 6, la distribution angulaire est centrée autour de 90° , ce qui correspond bien à une symétrie octaédrique. Pour la coordinence 5, elle est centrée autour de 88° et dans ce cas on a toujours un octaèdre mais avec un atome d'oxygène en moins comme précédemment. La structure locale autour des atomes d'aluminium est donc constituée par un réseau de tétraèdres et d'octaèdres comme c'est le cas dans le solide.

La figure 5.14(b) présente la distribution angulaire O-Y-O du YAG. Cette distribution est assez large, démarrant de 45° et allant jusqu'à 180° . Nous avons reporté sur la figure la position des angles correspondant au YAG solide. On peut voir que cette distribution rend compte assez bien de ce que l'on observe dans le liquide. On peut donc conclure que l'environnement local des atomes d'yttrium à haute température est très proche de celui du solide (c.f. figure 5.11). Comme nous l'avons dit, la coordination moyenne de l'yttrium dans le YAG liquide est d'environ 6.8 avec une distribution de coordinences entre 3 et 8 (c.f. figure 5.14(b)). Les distributions angulaires correspondantes sont présentées dans l'insert de la figure 5.14(b). Pour les coordinences 6 à 8, les distributions angulaires sont assez similaires. Ce qui laisse penser que l'environnement autour de l'yttrium reste identique avec l'apparition de lacunes d'oxygène.

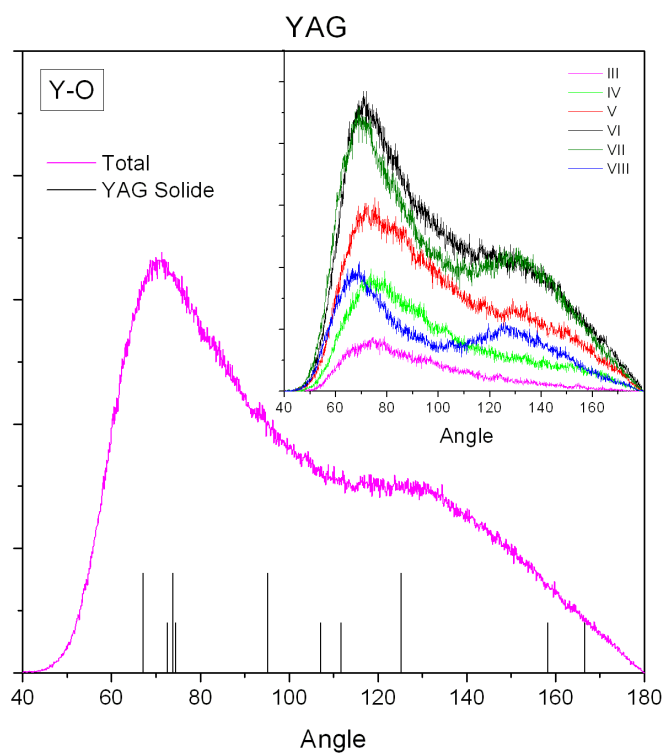
De la coordinence 5 à la coordinence 3, la distribution semble évoluer. Le premier pic à l'air de se déplacer vers un angle de 75° plutôt caractéristique d'une symétrie cubique. Néanmoins il est difficile de conclure. Tous ces résultats semblent montrer que le YAG à une structure très similaire à la structure du solide. Afin d'étudier l'évolution en fonction de la composition, nous avons reporté sur la figure 5.15(a) les différentes distributions angulaires moyennes. On peut remarquer que le premier pic s'affine de plus en plus lorsque l'on baisse la composition. De plus, il y a aussi apparition progressive d'un pic autour de 100° . Ceci pourrait correspondre à la présence de sites octaédriques dans la structure. La figure 5.15(b) montre l'évolution de la distribution angulaire en fonction du nombre de coordination pour l'échantillon AY15. D'après cette figure, les polyèdres YO8 et YO7 semblent identiques. Pour les coordinences 5 et 6, il apparaît en plus un pic autour de 100° correspondant à des octaèdres. Pour les coordinences 3 et 4, en plus des sites octaédriques, il y a un pic autour de 110° correspondant à des sites tétraédriques.

En conclusion, on peut dire que la structure plutôt composée de polyèdres de type YO8 avec le YAG contient en plus des octaèdres YO6 et des tétraèdres YO4 quand on baisse la composition x . Tous les calculs ont été faits en utilisant les mesures effectuées avec les neutrons. Afin de comparer avec nos mesures effectuées par rayons X, nous avons utilisé les fonctions de distribution de paires partielles obtenues numériquement et appliqué les poids des partiels pour les rayons X que l'on peut trouver dans l'annexe A.1. La figure 5.16 présente les résultats obtenus avec l'échantillon de

YAG liquide. On peut voir que l'accord est raisonnable. Les différences autour des 2 premiers pics sont liés à une résolution moins bonne avec les rayons X.

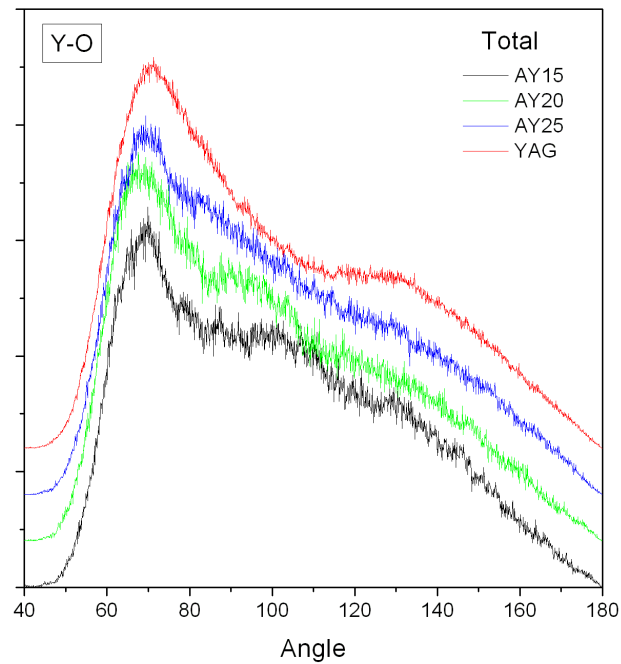


(a)

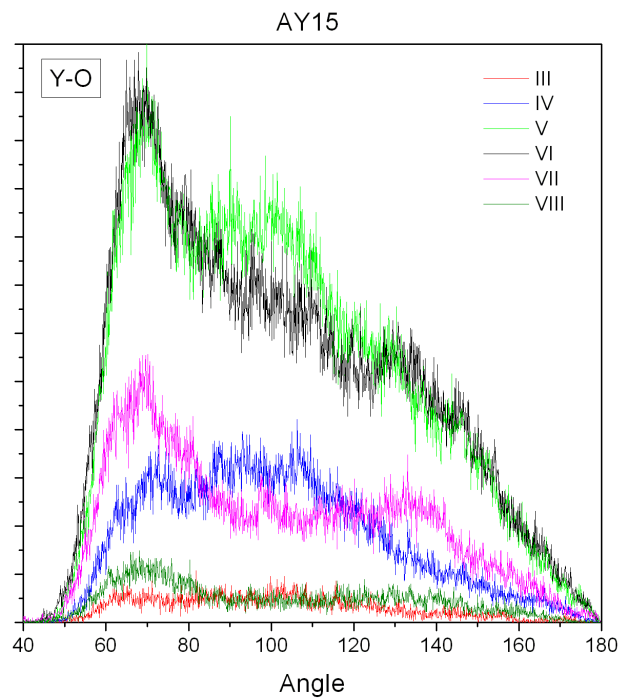


(b)

FIGURE 5.14 – Distributions angulaires moyennes pour les liaisons O-Al-O (a) et O-Y-O (b).



(a)



(b)

FIGURE 5.15 – Distributions angulaires moyennes pour les liaisons O-Y-O en fonction de la composition (a) et pour la composition AY15 en fonction du nombre de coordination

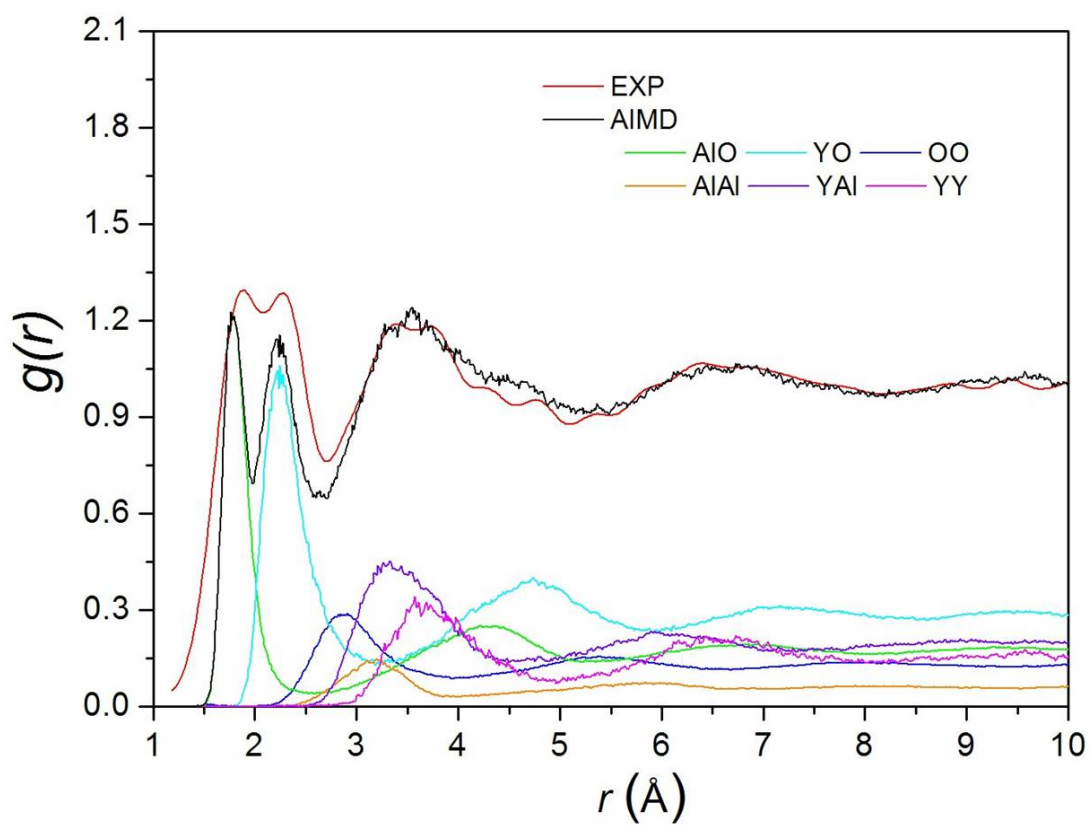


FIGURE 5.16 – Modélisation de la fonction de distribution de paires du YAG obtenue avec les rayons X en utilisant la modélisation effectuée pour les neutrons.

6

Étude du système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$

En utilisant des méthodes de chauffage et de refroidissement conventionnelles, les aluminates de calcium, de formule générale $(\text{CaO})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$, peuvent vitrifier et donner des verres transparents dans une gamme de composition relativement étroite ($0.6 \leq x \leq 0.7$) mol% CaO [81]. Outre leurs propriétés mécaniques intéressantes [82], ces verres présentent des propriétés optiques remarquables avec en particulier, une excellente transparence dans l'infrarouge moyen jusqu'à environ $6 \mu\text{m}$ [83].

Il y a quelques années, ces verres ont fait l'objet de nombreuses études en vue des les utiliser dans des applications technologiques comme les guides d'onde pour les lasers infrarouges [84].

A cause de leurs points de fusion assez élevés (environ 1700 K pour la composition $x = 0.65$) ses verres sont relativement difficiles à préparer et demandent en particulier des vitesses de trempe assez rapides. Il semblerait aussi que ces verres ont une tendance à la dévitrification, limitant leur utilisation dans les systèmes optiques.

Enfin la difficulté de fabriquer ces verres en grande quantité, a considérablement réduit leur intérêt industriel.

Une bonne partie de ces problèmes peut être surmontée avec l'addition d'une petite proportion de silice (SiO_2), ce qui permet d'étendre la région de vitrification et d'abaisser la température du liquidus [85]. Néanmoins, les propriétés macroscopiques sont modifiées avec l'introduction de silice [86], suggérant des modifications structurales de ces verres.

Un autre moyen de pour élargir le domaine de vitrification des aluminates de calcium est d'utiliser les méthodes de lévitation qui permettent d'éviter les nucléations hétérogènes. En particulier, avec la lévitation aérodynamique, il est possible d'étendre le domaine de vitrification à des compositions x (en CaO) comprises entre 0.37 et 0.75 [87].

Si l'on regarde le diagramme de phase du système $(\text{CaO})-(\text{Al}_2\text{O}_3)$ présenté sur la figure 6.1, ce domaine se situe entre les compositions CA2 (CaAl_4O_7) avec $x = 0.333$ et C3A ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$) avec

$x = 0.75$. Il est alors possible de vitrifier le composé équimolaire ($x = 0.5$) : CaAl₂O₄ (CA).

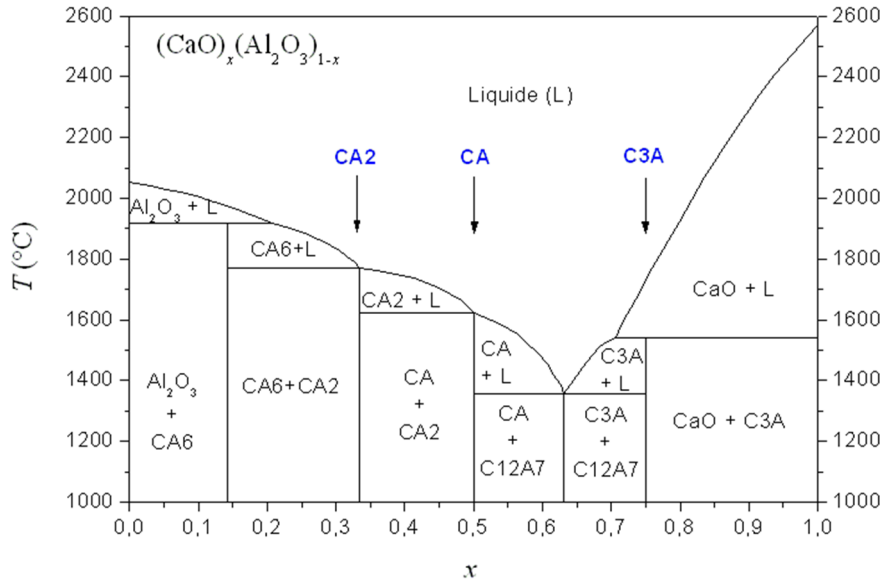


FIGURE 6.1 – Diagramme de phase du système CaO-Al₂O₃.

Du fait de la difficulté pour les fabriquer par les méthodes classiques, un petit nombre d'études a été effectué sur les verres CA à température ambiante. Ces travaux utilisent différentes techniques expérimentales comme la RMN [88, 89, 90, 91], et la diffusion des rayons X et des neutrons [92, 93]. Ces études montrent en particulier que la coordinence Al-O dans le verre est de 4.

À l'état liquide, seuls quelques travaux ont été effectués par spectroscopies RMN [94] et Raman [95] ainsi que par diffraction des neutrons [96]. Tous ces travaux indiquent que la coordinence moyenne Al-O est autour de 4.5 avec principalement des sites en coordinences 4 et 5 et une petite quantité de sites en coordinence 6.

Dans cette partie, nous présentons une étude structurale des trois compositions C3A, CA et CA2 à l'état liquide par diffusion des neutrons. Ces résultats sont comparés avec des mesures de diffusion des rayons X. D'autre part, la modélisation des résultats obtenus avec les neutrons par des simulations de dynamique moléculaire *ab-initio* vont nous aider à bien comprendre les observations expérimentales.

6.1 Résultats expérimentaux

Les expériences de diffusion des neutrons ont été effectuées en utilisant le diffractomètre D4C de l'ILL. Nous avons utilisée une longueur d'onde de 0.5 \AA et l'intensité diffusée a été mesurée dans une gamme de vecteur de diffusion Q de $0-22.5 \text{ \AA}^{-1}$. Les mesures par diffusion des rayons X ont été réalisées sur la ligne ID11 de l'ESRF, à une longueur d'onde de 0.155 \AA (79.723 keV) et en utilisant le détecteur Frelon qui donne une valeur maximale en Q utilisable de 16 \AA^{-1} . Les températures utilisées pendant les mesures avec les rayons X et les neutrons sont indiquées dans le tableau 6.1. Nous y avons aussi reporté la densité des trois compositions étudiées mise en évidence dans le diagramme de phase (c.f. figure 6.1).

Échantillons		T [K] - neutrons	T [K] - rayons X	ρ (g/cm ³)
CA2	CaAl ₄ O ₇	2170	2000	2.755
CA	CaAl ₂ O ₄	1900	2000	2.74
C3A	Ca ₃ Al ₂ O ₆	2170	2000	2.87

TABLE 6.1 – Températures utilisées pour les expériences et densités des échantillons étudiés

Les facteurs de structure $S^N(Q)$ et $S^X(Q)$ obtenus expérimentalement pour les trois compositions sont comparés sur la figure 6.2.

Afin d'étudier l'évolution de ces courbes en fonction de la composition on a aussi reporté sur la figure les facteurs de structure de Al₂O₃ liquide à 2100 K ($x = 0$). La mesure par rayons X a été réalisé sur la ligne ID11 en même temps que les 3 autres compositions. Le facteur de structure neutronique a été obtenu en 2001 à ISIS par Landron *et al.* [47].

Dans le cas de la composition équimolaire CA, le premier pic de $S^X(Q)$, trouvé à environ 2.15 \AA^{-1} , est relativement intense alors qu'il n'est qu'un épaulement à gauche du pic principal dans le facteur de structure neutronique $S^N(Q)$. Comme précédemment dans le cas du système (Y₂O₃)-(Al₂O₃), ce pic pourrait être dû aux corrélations Ca-Ca, Ca-Al et Al-Al dont les poids des facteurs de structure partiels ne représentent qu'environ 11% du facteur de structure total $S^N(Q)$ contre 35% avec les rayons X (voir tableau en annexe A.2).

Au contraire, le deuxième pic du facteur de structure $S^N(Q)$, qui n'apparaît pas avec les rayons X, pourrait être dû aux corrélations O-O.

Dans le cas des rayons X, le premier pic relativement large pour la composition $x = 0$ s'affine de plus en plus et devient plus intense lorsque la composition x augment. On peut donc penser qu'il y a un accroissement de l'ordre à moyenne distance lorsque la composition en CaO augmente.

La figure 6.3 représente les fonctions de corrélation de paires obtenues par transformation de

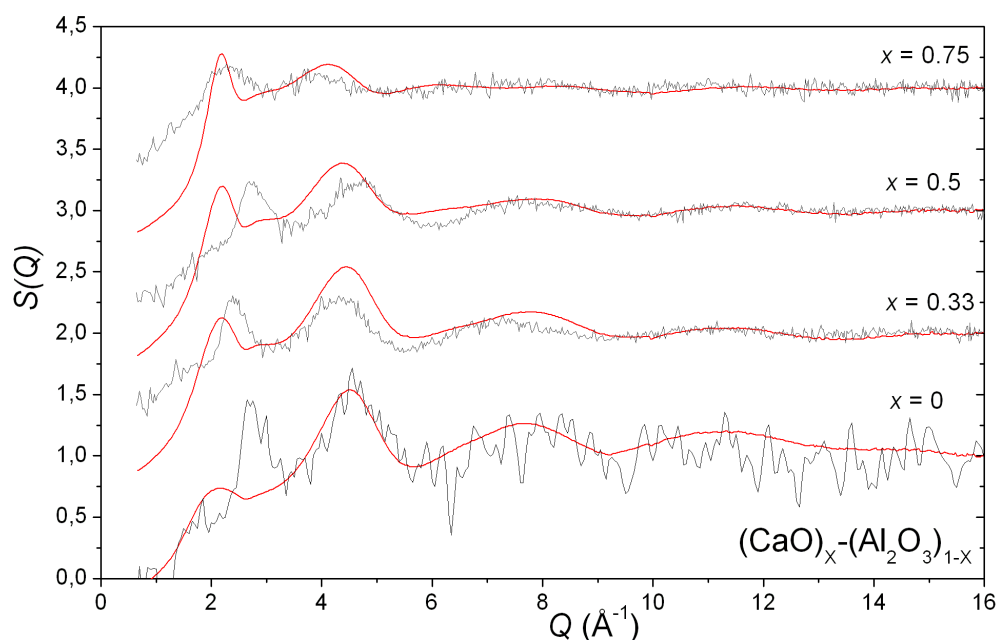


FIGURE 6.2 – Facteurs de structure totale $S^N(Q)$ et $S^X(Q)$ obtenus avec les neutrons (en noir) et les rayons X (en rouge) pour les 3 compositions étudiés : $x = 0.333$ (CA2), $x = 0.5$ (CA) et $x = 0.75$ (C3A). Nous avons aussi reporté les courbes correspondant à Al_2O_3 ($x = 0$). Les courbes sont décalées vers le haut par 1 pour une meilleure clarté.

Fourier des facteurs de structure présentés précédemment. Plusieurs pics sont visibles.

Le premier pic est trouvé à une position autour de 1.8 \AA avec les rayons X et les neutrons, quelque soit la composition. Ce pic correspond à la distance Al-O dans la première sphère de coordination. Le deuxième pic, à environ 2.3 \AA , bien visible avec la composition C3A où la proportion de CaO est la plus élevée, n'est pas très visible dans le cas de CA et CA2. Ce pic est dû aux paires Ca-O. Pour les pics suivants il est difficile de donner une attribution car toutes les corrélations sont présentes. Il y a en particulier la superposition des corrélations dues aux paires O-O et aux différentes liaisons cation-cation.

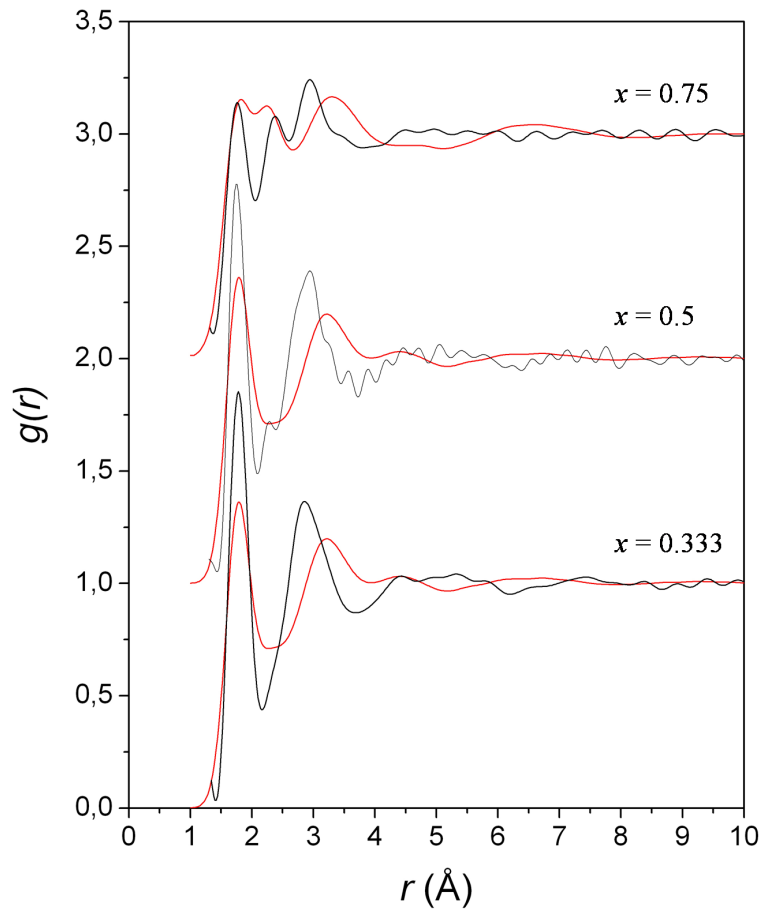


FIGURE 6.3 – Fonction de distribution de paires $g^N(r)$ et $g^X(r)$ obtenus avec les neutrons (en noir) et les rayons X (en rouge) pour les 3 compositions étudiés : $x = 0.333$ (CA2), $x = 0.5$ (CA) et $x = 0.75$ (C3A). Les courbes sont décalées pour une meilleure clarté.

Pour déterminer les coordinences pour Al-O et Ca-O on prend l'air des deux premiers pics de la fonction $T(r)$, préalablement modélisés par des Gaussiennes.

Les résultats obtenus pour les rayons X et les neutrons sont détaillés dans le tableau 6.2.

Pour les paires Al-O, les coordinences calculées avec les neutrons sont en bon accord avec celles obtenues avec les rayons X. On observe une légère augmentation de la coordinence de 4.1 pour CA2 jusqu'à 4.5 pour C3A. Cette augmentation n'est pas significative car elle entre dans la barre d'erreur sur ces coordinences qui est de ± 0.5 et n'est pas observée avec les rayons X.

	Q_1 [Å ⁻¹]		Q_2 [Å ⁻¹]		$r_{\text{Al-O}}$ [Å]		CN_{AlO}		$r_{\text{Ca-O}}$ [Å]		CN_{CaO}	
	(±0.05)	(±0.05)	(±0.05)	(±0.05)	(±0.03)	(±0.03)	(±0.5)	(±0.5)	(±0.03)	(±0.03)	(±0.5)	(±0.5)
	n	x	n	x	n	x	n	x	n	x	n	x
CA2	1.7	2.1	2.4	2.9	1.8	1.78	4.1	4.5	2.3	2.27	5.4	5.7
CA	2	2.1	2.7	2.9	1.82	1.8	4.4	4.3	2.32	2.32	5.4	5.5
C3A	-	2.1	2.2	2.9	1.82	1.78	4.5	4.2	2.3	2.28	5.7	5.5

TABLE 6.2 – Sommaire des paramètres structuraux déterminés expérimentalement par diffusion des neutrons (indiqués par ‘n’) et des rayons X (indiqués par ‘x’) : valeurs de Q , distances interatomiques r et coordinations $\text{CN}_{\alpha\beta}$ pour les paires Al-O et Ca-O.

La position et la coordinence Al-O sont en bon accord avec les mesures effectuées par RMN [95] et par diffusion des neutrons [96].

Le calcul de la valeur de la coordinence pour les paires Ca-O n’est pas évident car dans certains cas le pic à modéliser n’apparaît pas clairement, ni avec les neutrons ni avec les rayons X.

Le seul cas où on trouve un peu plus d’informations sur ce pic est le cas de l’échantillon C3A, car il y a plus de CaO dans la composition et le pic est relativement bien défini. En utilisant cette position pour toutes les compositions, on trouve des nombres de coordination entre environ 5.4 et 6 à une position $r = 2.3$ Å (voir tableau 6.2).

On a dans tous les cas un bon accord entre les résultats des neutrons et des rayons X. Il faut noter cependant qu’à part pour C3A, l’erreur sur les coordinences est relativement large avec une valeur de ± 1 . Dans le cas du CA, la coordinence Ca-O obtenue est quasiment identique à la valeur 5.5 obtenues sur un verre de même composition par Benmore et coll. [92, 93].

6.2 Simulation de dynamique moléculaire *ab-initio*

Comme précédemment avec le système $(Y_2O_3)-(Al_2O_3)$, nous avons effectué des simulations de dynamique moléculaire *ab-initio* (AIMD) sur ces 3 aluminates de calcium. Les calculs ont été également effectués avec le code VASP décrit dans le chapitre 4.

Les paramètres utilisés pour les calculs sont résumés dans le tableau 6.3.

Echantillon	T [K]	Taille de boîte (Å)	Nombre d'atomes		
			O	Al	Ca
CA2	2000	13.59	112	64	16
CA	2150	12.82	88	44	22
C3A	2300	13.89	96	32	48

TABLE 6.3 – Paramètres utilisés pour les calculs AIMD.

Pour les 3 compositions, les atomes ont été confinés dans une boîte cubique et la simulation a été effectuée avec un ensemble *NVT*. Le pas pour les simulations a été fixé à 2 fs pour une durée totale de simulation de 14 ps avec CA2 et C3A. Dans le cas de la composition $x = 0.5$, le temps total de la simulation a été de 20 ps.

Les figures 6.4, 6.5 et 6.6 montrent les fonctions de distribution de paires $g(r)$ obtenues par les simulations AIMD. Elles sont comparées directement avec les données expérimentales obtenues avec les neutrons.

L'accord entre les courbes simulées et expérimentales est relativement bon. Les différences observées au niveau des premiers pics de chaque simulation sont dues à l'intervalle non infini utilisé expérimentalement dans la transformée de Fourier.

La résolution étant moins bonne, les pics sont élargis et moins intenses.

Un décalage au niveau du deuxième pic CaO est aussi visible sur la courbe correspondant à la composition C3A (c.f. figure 6.6). Ce décalage pourrait aussi être dû à la fenêtre d'intégration.

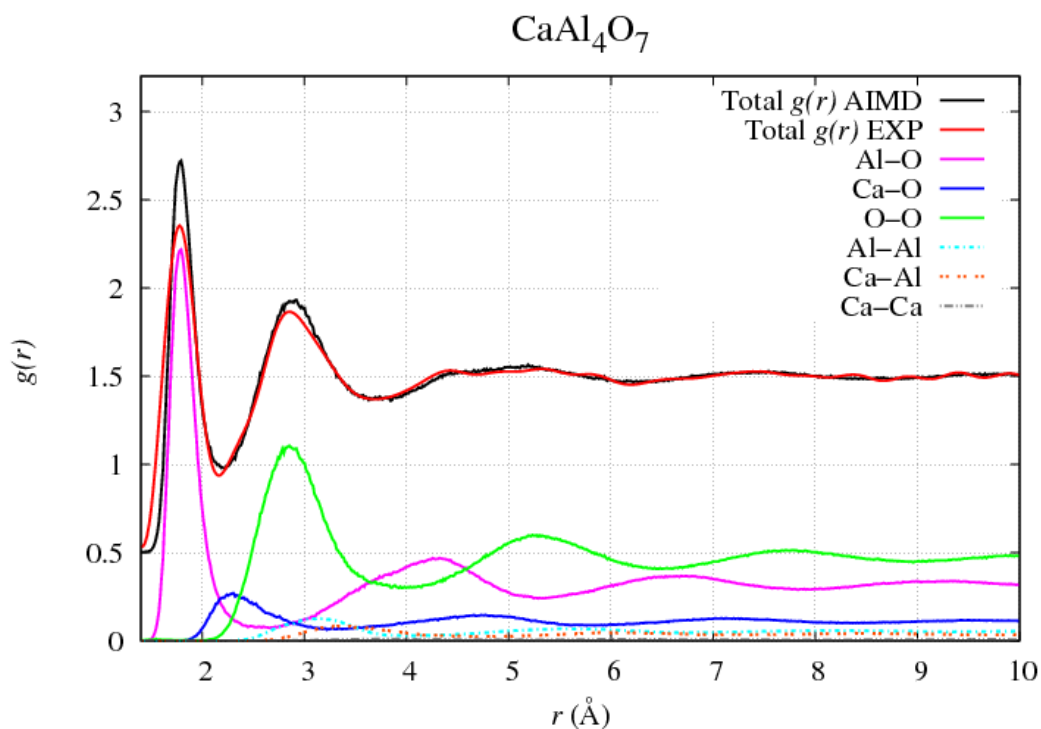


FIGURE 6.4 – Fonctions de distribution de paires totale $g(r)$ expérimentale et calculée de CaAl_4O_7 (CA2) liquide (les courbes calculé et expérimentale sont décalées vers le haut de 0.5). Les six fonctions de distribution de paires partielles obtenues à partir des simulations AIMD sont aussi représentées.

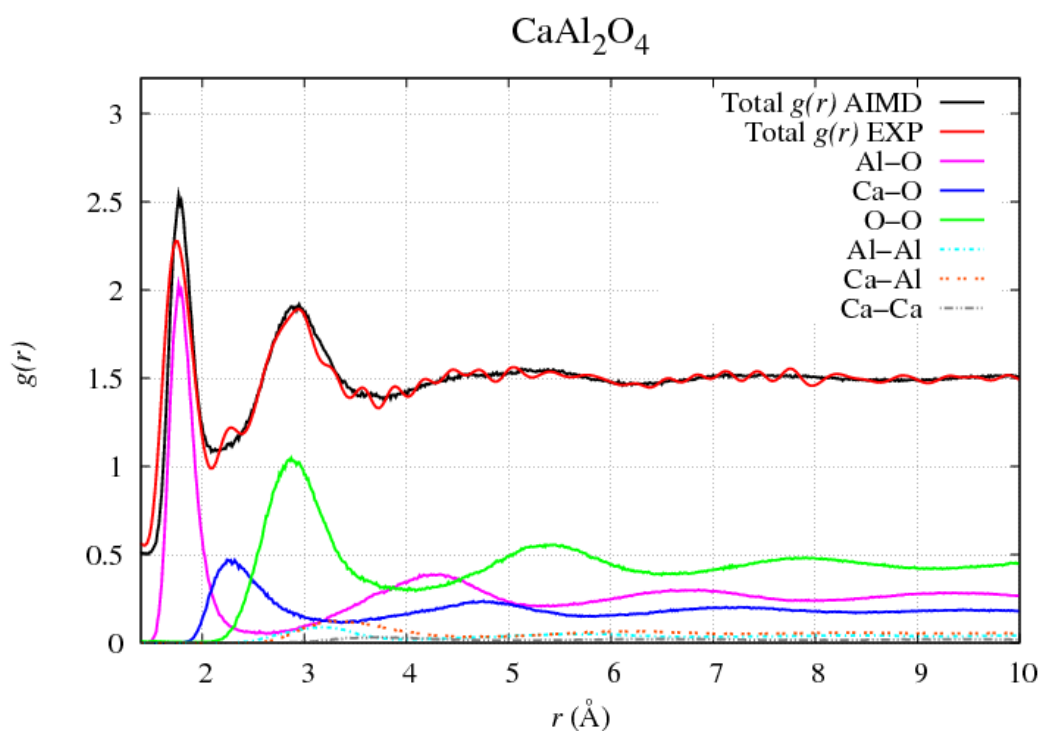


FIGURE 6.5 – Fonctions de distribution de paires totale $g(r)$ expérimentale et calculée de CaAl_2O_4 (CA) liquide (les courbes calculé et expérimentale sont décalées vers le haut de 0.5). Les six fonctions de distribution de paires partielles obtenues à partir des simulations AIMD sont aussi représentées.

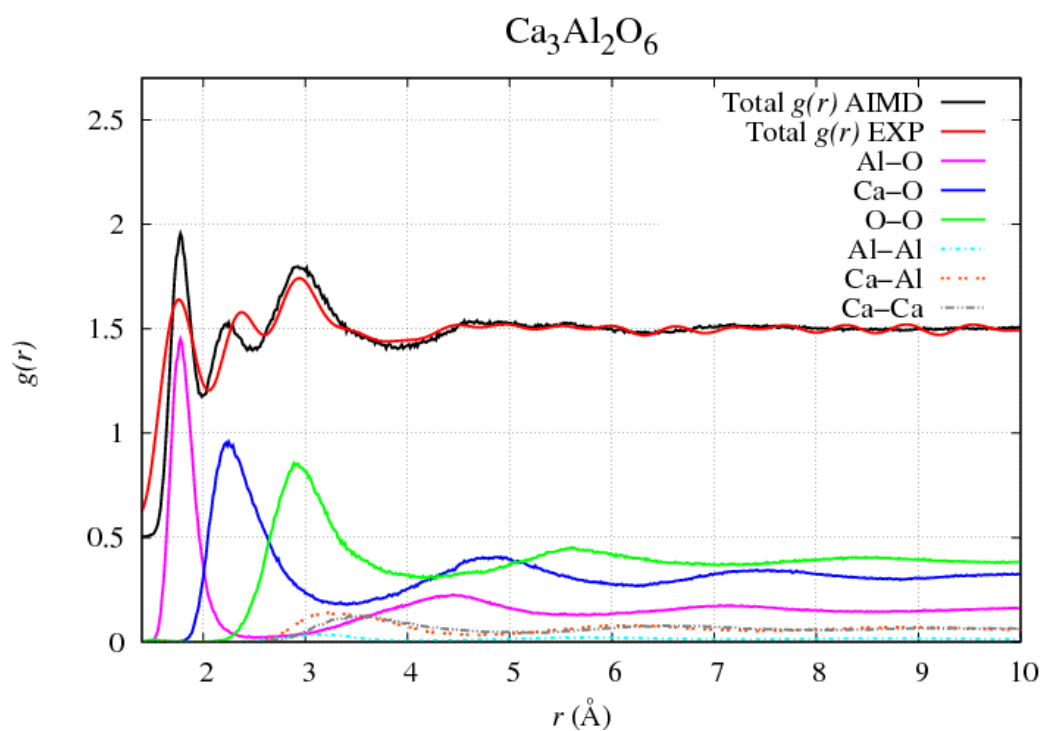


FIGURE 6.6 – Fonctions de distribution de paires totale $g(r)$ expérimentale et calculée de $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (C3A) liquide (les courbes calculé et expérimentale sont décalées vers le haut de 0.5). Les six fonctions de distribution de paires partielles obtenues à partir des simulations AIMD sont aussi représentées.

Pour valider notre modèle, en plus de cette comparaison effectuée sur les fonctions $g(r)$, il est aussi très instructif de comparer les facteurs de structure $S(Q)$ déterminés expérimentalement et ceux calculés à partir des fonctions $g(r)$ simulées.

En effet, la $S(Q)$ représente la mesure directe et n'est pas sujette à des artefacts comme ceux donnés par la transformée de Fourier dans le calcul de la $g(r)$ expérimentale.

La figure 6.7 montre les fonctions $S^N(Q)$ expérimentales et simulées.

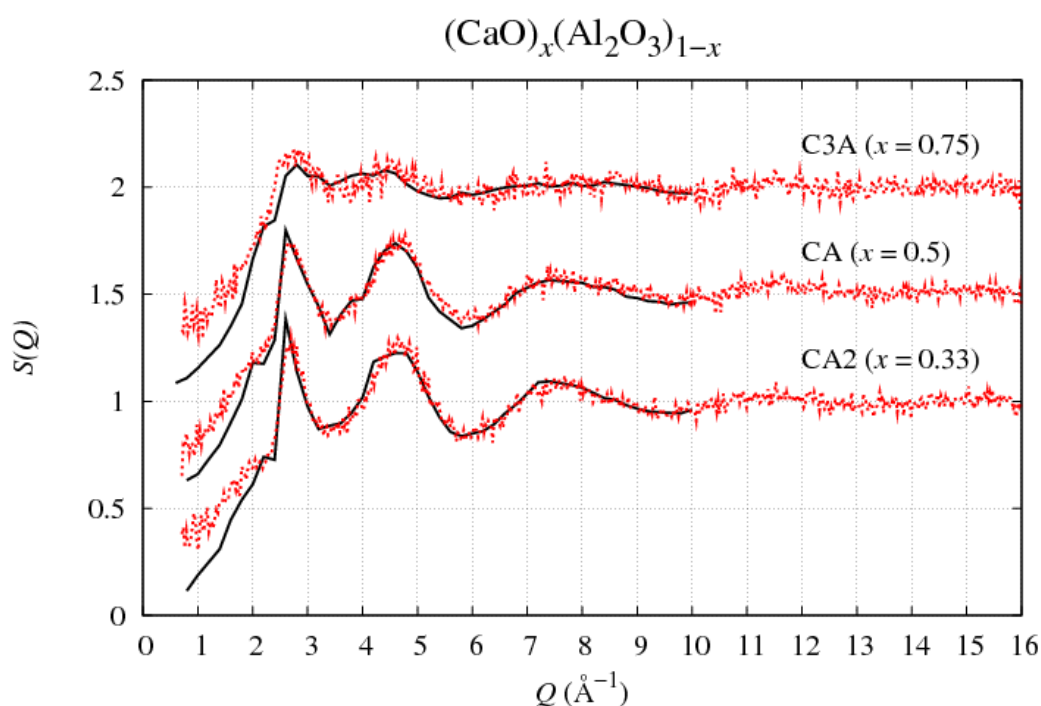


FIGURE 6.7 – Facteurs de structure $S(Q)$ expérimentaux (en rouge) et calculés (en noir) pour les 3 compositions CA2, CA et C3A. Les courbes sont décalées vers le haut par 0.5 pour une meilleure clarté.

On peut voir le très bon accord qui existe entre les simulations et les mesures pour les 3 compositions.

Comme dans la partie expérimentale, à partir de ces simulations il est possible de calculer les différents paramètres structuraux qui sont reportés dans le tableau 6.4.

	$r_{\text{Al-O}}$ (± 0.03)	CN_{AlO}	$r_{\text{Ca-O}}$ (± 0.03)	CN_{CaO}
CA2	1.80	4.3 ± 0.4	2.30	6.2 ± 1.2
CA	1.80	4.1 ± 0.3	2.30	6.2 ± 1.1
C3A	1.80	4.0 ± 0.3	2.20	5.6 ± 0.9

TABLE 6.4 – Paramètres structuraux déterminés par les simulations AIMD : distances interatomiques r et coordinences $\text{CN}_{\alpha\beta}$ ($\alpha\beta = \text{Al, Ca, O}$) pour les paires Al-O et Ca-O.

Pour toutes les compositions, le premier pic dans la $g(r)$ calculée est donné par la fonction partielle correspondant aux paires Al-O, comme nous l'avons interprété avec les données expérimentales (c.f. tableau 6.2). Le pic se trouve à la même position 1.8 Å pour les trois compositions en bon accord avec l'expérience.

Sur la figure 6.8 nous avons représenté les distributions des coordinences déterminées à partir des simulations pour les liaisons Al-O et Ca-O. Toutes ces valeurs sont reportées dans le tableau 6.5 avec les proportions correspondantes.

En moyenne, les nombres de coordination calculés pour Al-O varient entre 4 et 4.3 et sont en très bon accord avec ceux estimés avec mesures expérimentales obtenues avec les neutrons et les rayons X.

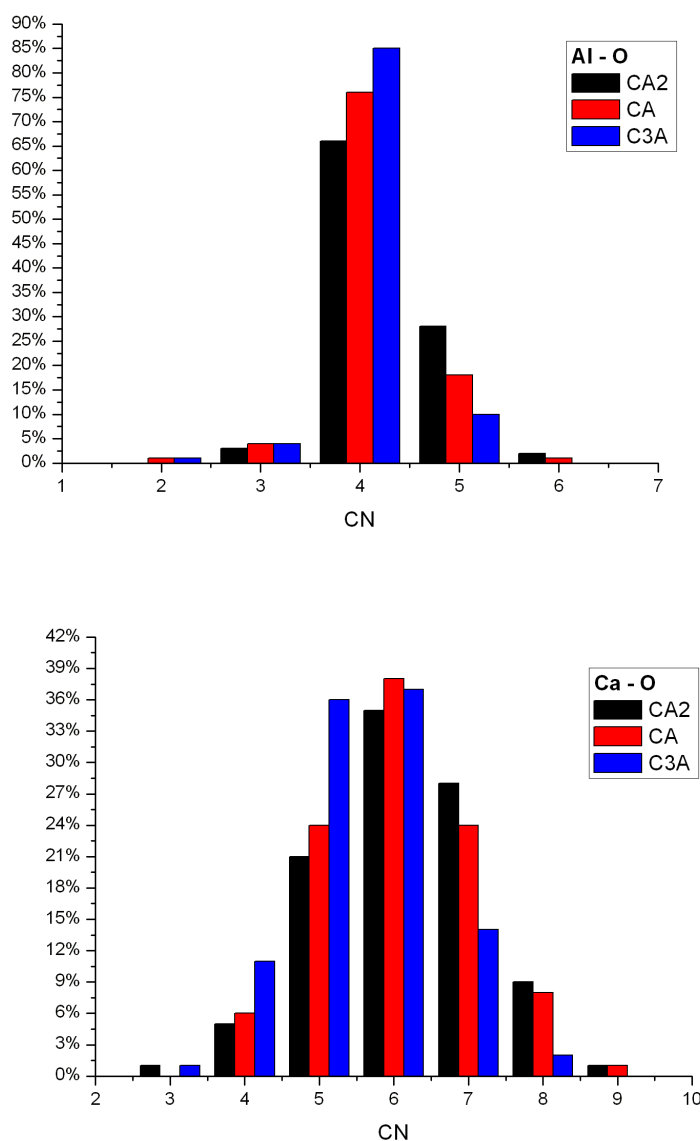


FIGURE 6.8 – Distribution des coordinences pour les liaisons Al-O (à gauche) et Ca-O (à droite).

Il est aussi possible d'avoir des informations structurales complémentaires à partir des distributions angulaires O-Al-O des composés CA2, CA et C3A. Celles-ci sont présentées sur les figures 6.9a, 6.10a et 6.11a.

Pour les 3 compositions, la contribution majeure est donnée par la coordinence IV, comme attendu d'après le calcul des nombres de coordination moyens. Cette distribution est centrée sur l'angle 105.5° pour le CA et C3A, et 107.1° pour le CA2 (voir tableau 6.5).

TABLE 6.5 – Pourcentage des coordinations autour des ions Al et Ca. Les valeurs des angles calculés à partir de les courbes totales O-Al-O et O-Ca-O sont aussi reportés. Il faut noter que les deux courbes O-Al-O et O-Ca-O sont caractérisées par deux pics correspondants à deux valeurs angulaires différentes.

	Al[III]	Al[IV]	Al[V]	Ca[V]	Ca[VI]	Ca[VII]	O-Al-O		O-Ca-O	
CA2	3%	66%	28%	21%	35%	28%	105.5°	162°	65°	99°
CA	4%	76%	18%	24%	38%	24%	105.5°	160°	64°	97°
C3A	4%	85%	10%	36%	37%	14%	107.1°	155.3°	67°	-

Ces valeurs, très proches de la valeur 109.5° confirme que les liaisons Al-O se trouvent principalement en sites tétraédriques. Les distributions angulaire correspondant aux coordinences III et II sont similaires ce qui montre que l'on a ici des tétraèdres avec des vacances d'oxygène.

Comme prévu, cela est dû principalement à une coordination IV. Les ions Al forment avec les oxygènes des structures tétraédriques, qui en phase cristalline sont généralement caractérisés par un angle centré à 109.5°.

La distribution angulaire totale correspondant à CA2 présente un épaulement sur sa partie gauche. Si on regarde les contributions partielles, on constate que celui-ci est dû à la contribution de la distribution angulaire correspondant à la coordinence V qui est centrée autour de 85°.

On trouve aussi un deuxième pic à environ 162° (c.f. tableau 6.5).

Pour la coordinence VI, on a une distribution similaire. On a donc dans les deux cas, une structure octaédrique (angles à 90° et 180°) avec une vacance d'oxygène dans le cas de la coordinence V. On constate que l'épaulement disparaît quand on augmente la concentration en CaO.

En fait, comme cela est bien visible sur les figures, la contribution due à la coordinence V diminue considérablement quand on passe de la composition CA2 à C3A. D'autre part, la contribution angulaire de la coordinence VI assez faible avec CA2 n'est plus visible pour C3A. En conclusion on peut dire que l'aluminium se trouve sur sites tétraédriques et octaédriques et que la proportion d'octaèdres diminue quand on augment la composition x . Cela confirme la baisse de la coordinence observée précédemment pour Al-O.

En ce qui concerne les liaisons Ca-O, en utilisant les fonctions de distribution de paires partielles $g_{\text{CaO}}(r)$ sur les figures 6.4 à 6.6, on peut maintenant mettre en évidence des changements en fonction de la composition, ce qui n'était pas évident expérimentalement.

Si la position du pic reste quasiment inchangée, son intensité devient de plus en plus grande avec l'augmentation du pourcentage de CaO dans la composition. La distance interatomique varie entre 2.2 et 2.3 Å (c.f. tableau 6.2). On note qu'il y a une petite baisse du nombre de coordination, qui passe de 6.2 (CA2) à 5.6 (C3A) (c.f. figure 6.8). Néanmoins, l'erreur associée est assez importante et il est hasardeux de parler d'une diminution significative.

De plus, en regardant les résultats expérimentaux (c.f. tableau 6.2) on ne peut pas apprécier cette diminution.

Les distributions angulaires O-Ca-O pour les trois compositions sont présentées sur les figures 6.9b, 6.10b et 6.11b. On peut déjà voir qu'elles sont assez larges.

Dans sa phase cristalline, à température ambiante, le composé CA a une structure monoclinique distordue [97]. L'aluminium a une structure contenant 6 sites aluminium en coordinence IV avec des distances Al-O de l'ordre de 1.75 Å. Il y a 3 sites octaédriques pour les calciums avec des distances Ca-O variant entre 2.3 et 2.9 Å.

Le composé CA2 [98] a aussi une structure monoclinique avec 2 sites tétraédriques pour l'aluminium avec des distance Al-O autour de 1.74 Å et un site Ca-O en coordinence 5. La distances Ca-O varie de 2.3 à 2.5 Å.

D'après Mondal et Jeffery [99], le CA3 contient 2 sites tétraédriques Al-O avec une distance Al-O moyenne de 1.74 Å et 6 sites Ca-O dont 5 octaédriques et un en coordinence 8. Les distances Ca-O moyennes varient entre 2.2 et 3.

Ces 3 composés ont donc des structures assez compliquées est les distributions angulaires observées dans le solide sont très similaires à celles que l'on observe dans le liquide. La coordinence moyenne du Ca-O dans le solide est 6 pour les 3 compositions et la structure est composée en grande partie d'octaèdres Ca-O irréguliers expliquant la forme de la distribution angulaire observée.

On voit clairement qu'il y a des changements lorsque l'on augmente la composition en CaO. En particulier, il y a une contribution non négligeable de sites en coordinence VII pour CA2 (28%) et CA (21% et 28%) (c.f. tableau 6.5). Elle diminue fortement pour C3A où elle est de 14%.

Pour les 3 compositions, il y a une prédominance de sites en coordinence VI (35 à 38%). La proportion de sites en coordinence V de 21 et 24% avec CA2 et CA augmente fortement avec C3A où elle atteint 36%.

Pour CA2, le pic intense vers 67° pourrait être la signature de sites en symétrie plutôt cubique (généralement défini par un angle autour de 70°).

Avec l'augmentation de la concentration en CaO, on a l'apparition d'un pic autour de 90° qui est responsable de l'élargissement observé dans la distribution angulaire totale de CA et C3A. Ce pic apparaît clairement pour les coordinences de III à VI. Ceci pourrait correspondre à l'apparition de structures octaédriques plus régulières avec plus ou moins de lacunes en oxygène.

D'après ces distributions angulaires et les nombres de coordinations on peut dire que l'environnement autour des atomes de Ca est très irrégulier et qui pourrait y avoir coexistence de sites proches d'une symétrie cubique et de sites octaédriques plus ou moins réguliers en fonction de la composition.

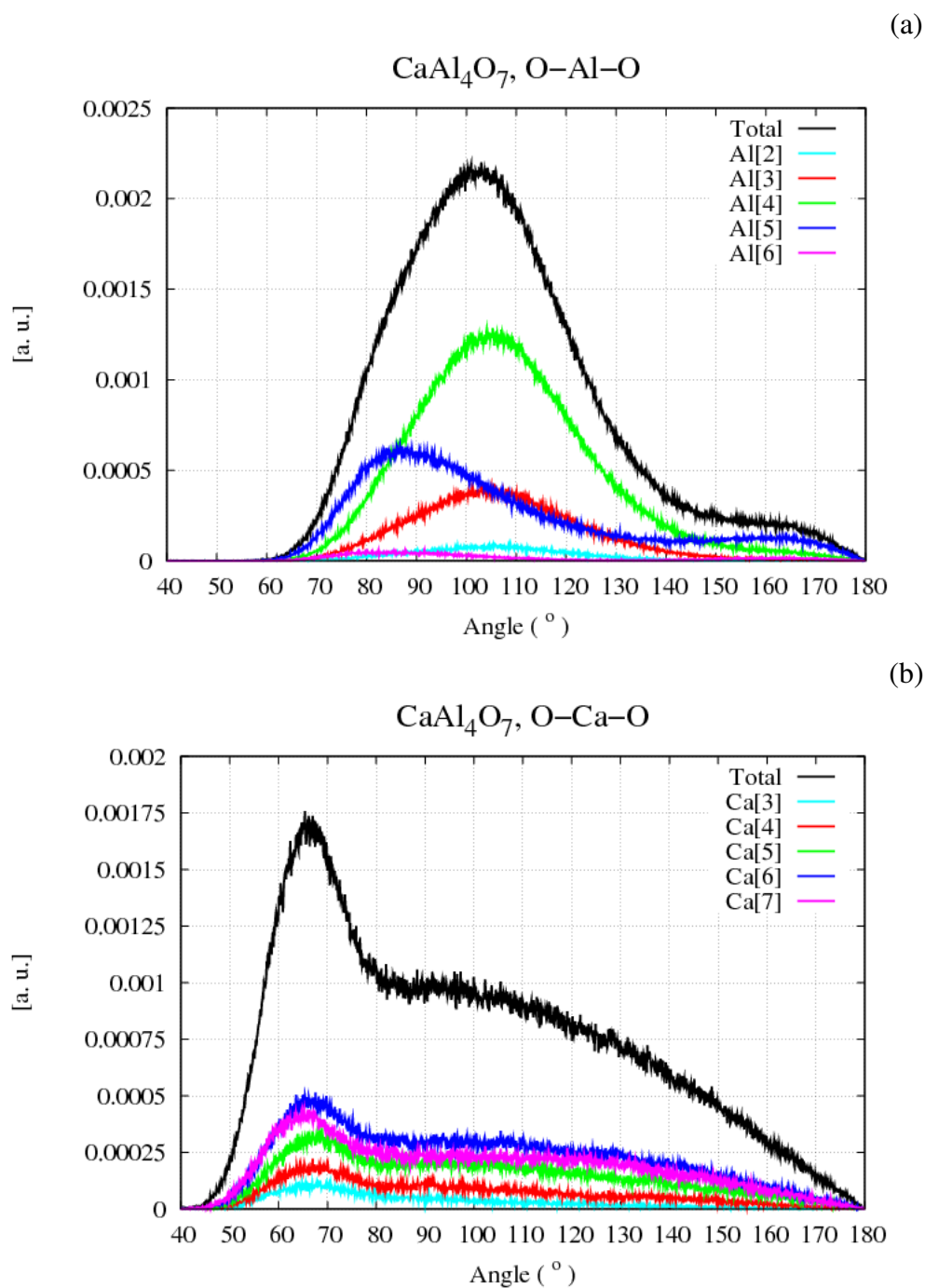


FIGURE 6.9 – Distributions angulaires totales O-Al-O (a) et O-Ca-O (b) pour le CaAl_4O_7 (CA2) liquide. Les contributions partielles liées à la coordination sont aussi reportées.

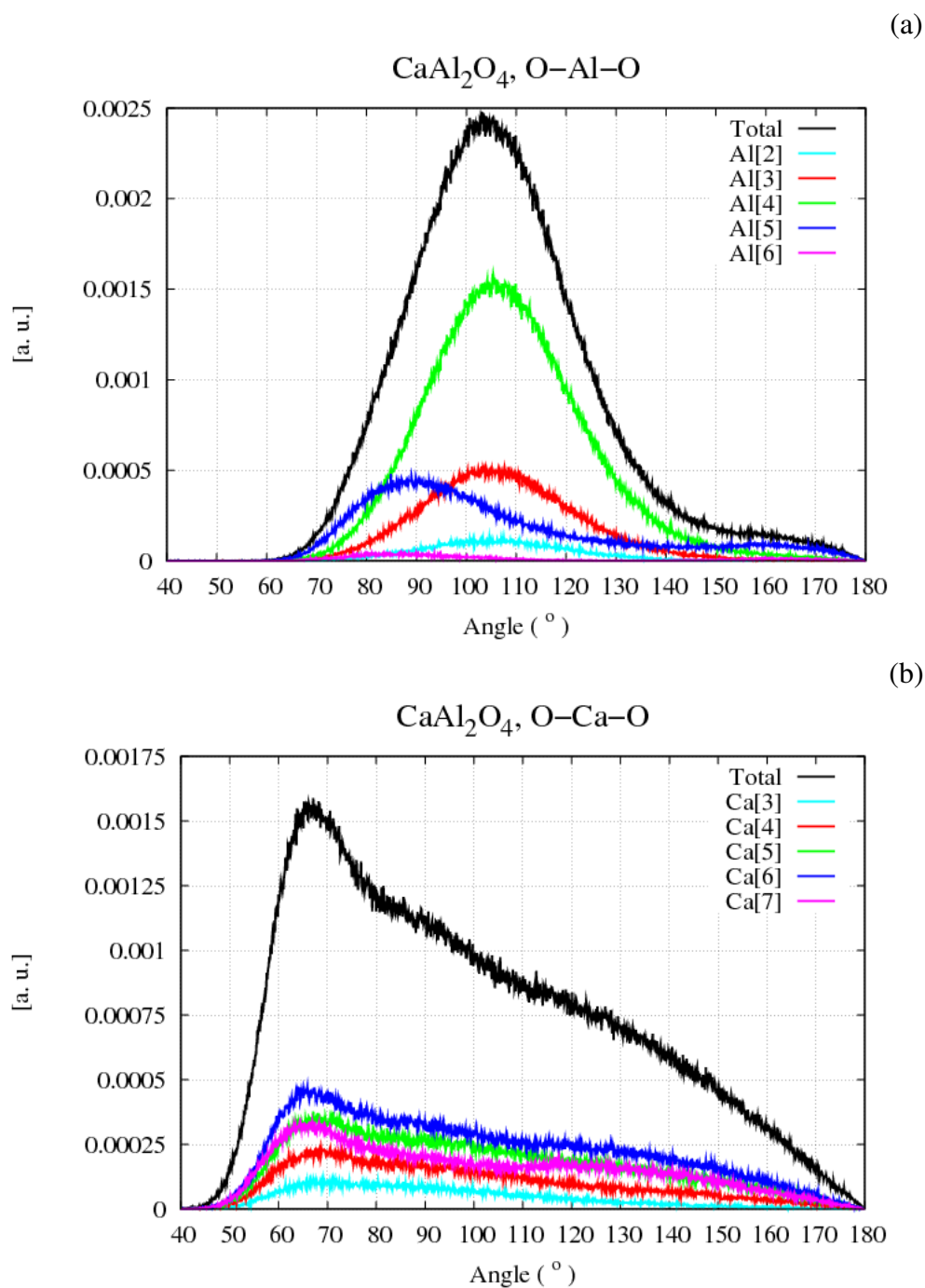


FIGURE 6.10 – Distributions angulaires totales O-Al-O (a) et O-Ca-O (b) pour le CaAl₂O₄ liquide. Les contributions partielles liées à la coordination sont aussi reportées.

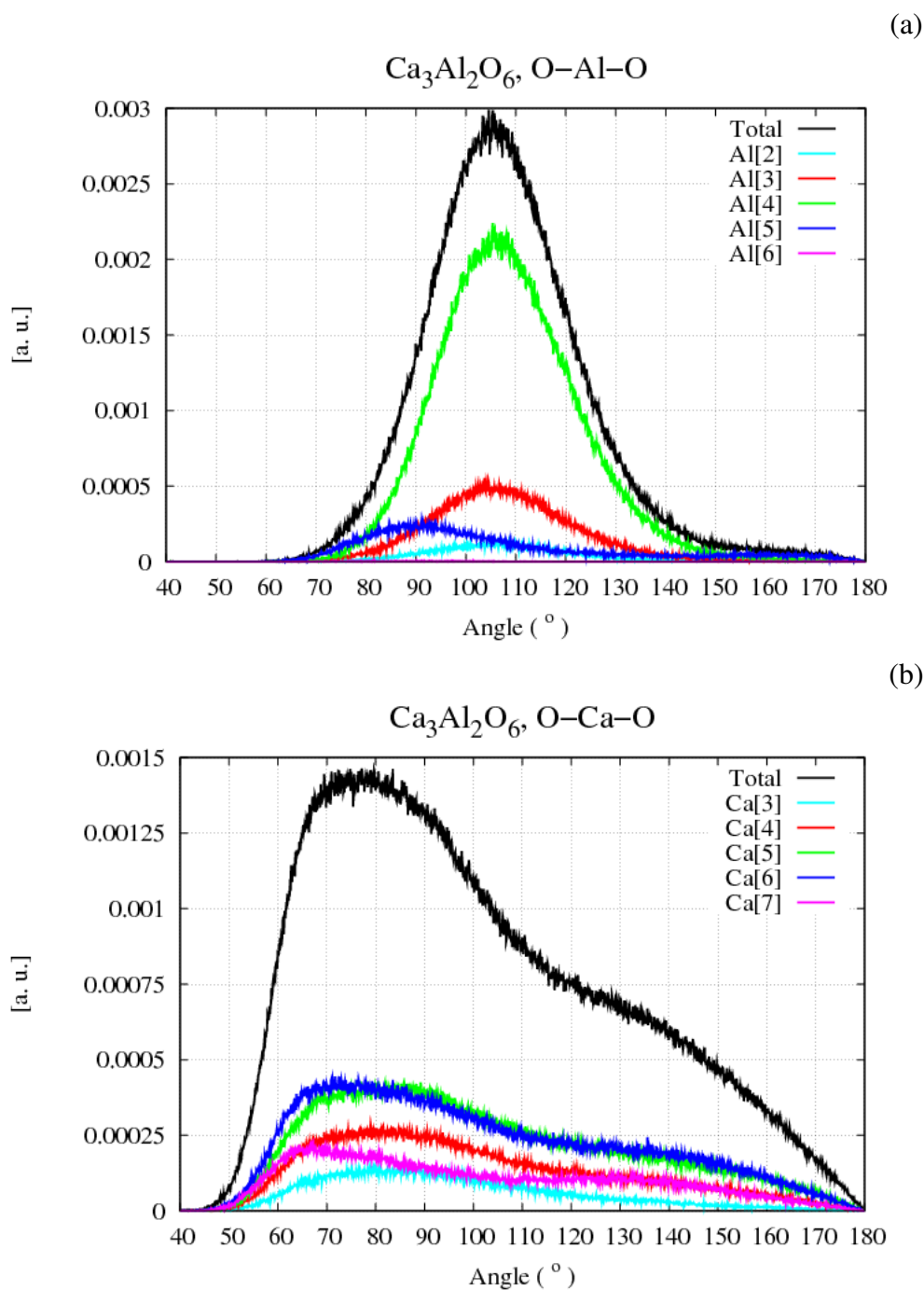


FIGURE 6.11 – Distributions angulaires totales O-Al-O (a) et O-Ca-O (b) pour le $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ liquide. Les contributions partielles liées à la coordination sont aussi reportées.

7

Étude du système $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$

Dans la famille des aluminates de magnésium $(\text{MgO})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$, le composé le plus connu est le spinelle MgAl_2O_4 qui est une céramique très intéressante d'un point de vue technologique. En particulier, son comportement sous irradiation [100], sa stabilité thermique [101] et sa rigidité sont des propriétés intéressantes, notamment pour son utilisation dans les réacteurs ou pour le stockage des déchets nucléaires.

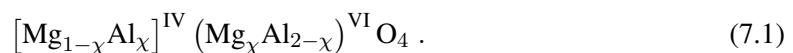
D'autre part, le spinelle MgAl_2O_4 est aujourd'hui largement utilisé dans la formulation des bétons réfractaires appliqués à la sidérurgie. L'addition d'agrégats de spinelle améliore en particulier la résistance du matériau face à la corrosion. Elles sont généralement incorporés dans le mélange sous forme synthétique.

Ce matériau présente aussi un grand intérêt en minéralogie et en géophysique, car il fait partie du groupe des roches semi-précieuses et c'est un élément du manteau terrestre.

À température ambiante, le spinelle MgAl_2O_4 a une structure cubique. Il a un paramètre de maille $a = 8.075 \text{ \AA}$ et une densité de 3.59 g/cm^3 [102]. Dans la structure à température ambiante, l'aluminium se trouve en site octaédrique avec une distance Al-O de 1.91 \AA et le magnésium est entouré de quatre atomes d'oxygène à une distance de 1.94 \AA .

À haute température, la structure est stabilisée par un désordre correspondant à un échange d'atomes de magnésium et d'aluminium entre les sites tétraédriques et octaédriques.

Le désordre dans la structure se caractérise alors par le degré d'inversion χ qui correspond à la fraction de sites tétraédriques occupés par les ions Al^{3+} . La formule générale du composé peut alors s'écrire [103] :



Les crochets correspondent aux sites tétraédriques et les parenthèses aux sites octaédriques. À température ambiante $\chi = 0$ et on retrouve la formule du spinelle.

La valeur $\chi = 1$ correspond à la structure spinelle inverse où les ions Al³⁺ et Mg²⁺ occupent des sites octaédriques en proportion égale. Le reste des atomes d'aluminium étant en site tétraédrique. Quand la température augmente, le paramètre d'inversion χ augmente aussi. Entre les deux phases extrêmes, il existe donc des phases intermédiaires avec une distribution aléatoire des cations.

Il y a très peu d'études structurales sur ce système à l'état liquide. Ceci est essentiellement dû au point de fusion relativement élevé autour de 2400 K.

Les seuls travaux existants ont été effectués par RMN de ²⁷Al [95].

Côté diffusion des neutrons et des rayons X, il n'y avait jusqu'à maintenant, aucun résultat publié dans la littérature. À haute température en dessous du point de fusion, des études ont été effectuées en particulier par diffraction des rayons X [104] et RMN [105].

À température ambiante, les mesures par RMN de la phase spinelle présentent 2 pics de résonance. Le premier, relativement intense avec un déplacement chimique de 14 ppm correspond à de l'aluminium en site octaédrique et un pic plus petit avec un déplacement chimique de 70 ppm est attribué à de l'aluminium en coordinence IV.

La présence de ces deux pics indique que le cristal a une petite proportion de structure spinelle inverse.

Dans le liquide, le déplacement chimique est proche de celui des sites tétraédriques dans la phase solide. Cela montre que la coordinence moyenne de l'aluminium dans le liquide est plus faible que dans le solide. Ceci est en accord avec l'augmentation du degré d'inversion χ observé à haute température [104].

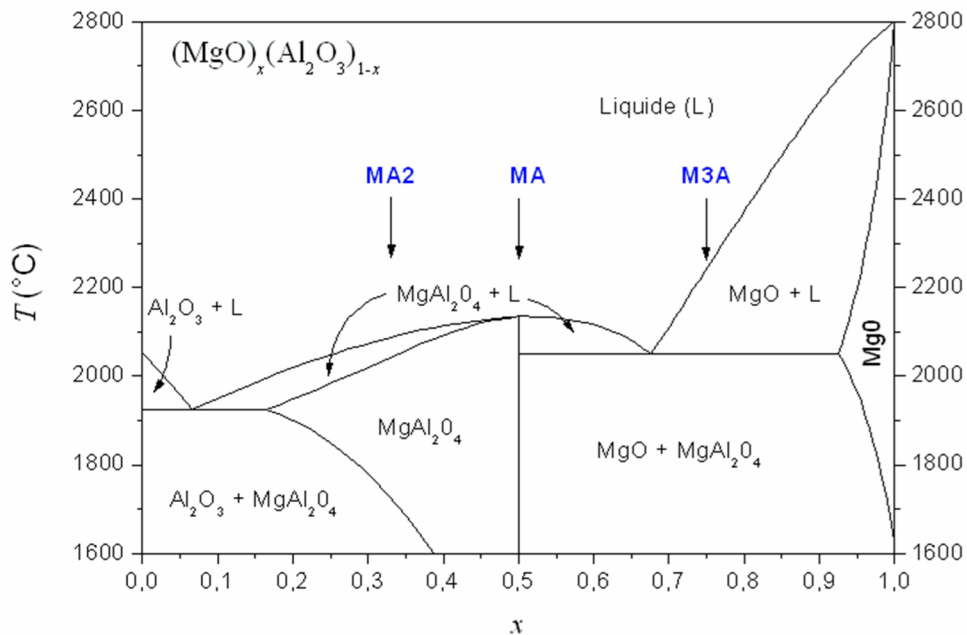


FIGURE 7.1 – Diagramme de phase du système $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$.

La figure 7.1 présente le diagramme de phase du système $(\text{MgO})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$. Vu la complexité de ce système en phase liquide, une analyse étendue à plusieurs compositions peut fournir une aide importante pour l'interprétation structurale finale.

Dans cette partie, nous présentons une description expérimentale de l'ordre local à courte distance pour trois compositions (reportées sur la figure 7.1) : $x = 0.33$ (MgAl_4O_7 ou MA2), $x = 0.5$ (MgAl_2O_4 ou MA), $x = 0.75$ ($\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ou M3A).

Dans un premier temps, nous présentons les mesures faites par diffusion des neutrons et des rayons X à des températures un peu au dessus du point de fusion. Dans une deuxième partie ces résultats sont comparés avec des simulations de dynamique moléculaire classique et *ab-initio*.

7.1 Résultats expérimentaux

Nous avons effectué des mesures par diffusion des neutrons en utilisant le diffractomètre D4C (ILL) et par diffusion des rayons X sur la ligne ID11 (ESRF) sur les trois composés MgO-Al₂O₃ au dessus du point de fusion. Les températures utilisées et la densité des échantillons sont indiqués dans le tableau 7.1.

Échantillon	MA2	MA	M3A
x	0.33	0.5	0.75
ρ (g/cm ³)	2.82	2.78	2.73
T [K]	2470	2520	2570

TABLE 7.1 – Densités et températures des échantillons étudiés.

L'intensité diffusée par les neutrons a été mesurée à une longueur d'onde de 0.5 Å dans une gamme de vecteurs de diffusion de 0.2-22.5 Å⁻¹. L'intensité diffusée par les rayons X a été mesurée à 79.723 keV (0.155 Å) dans une gamme de vecteur de diffusion Q de 0.6-16 Å⁻¹.

Les facteurs de structure $S^N(Q)$ et $S^X(Q)$ obtenus pour chaque composition sont présentés sur les figures 7.2 (rayons X) et 7.3 (neutrons).

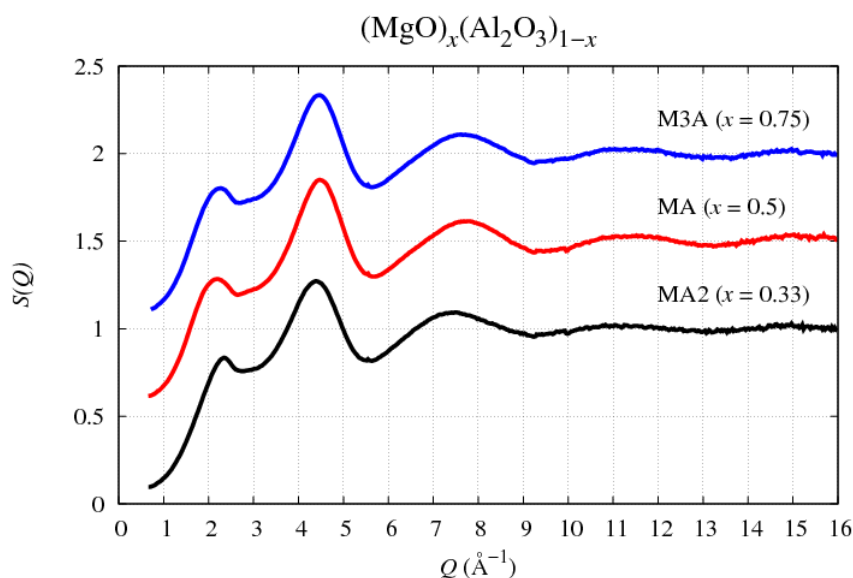


FIGURE 7.2 – Facteurs de structure $S^X(Q)$ obtenus par diffusion des rayons X pour les trois compositions $x = 0.33$ (MA2), $x = 0.5$ (MA), $x = 0.75$ (M3A).

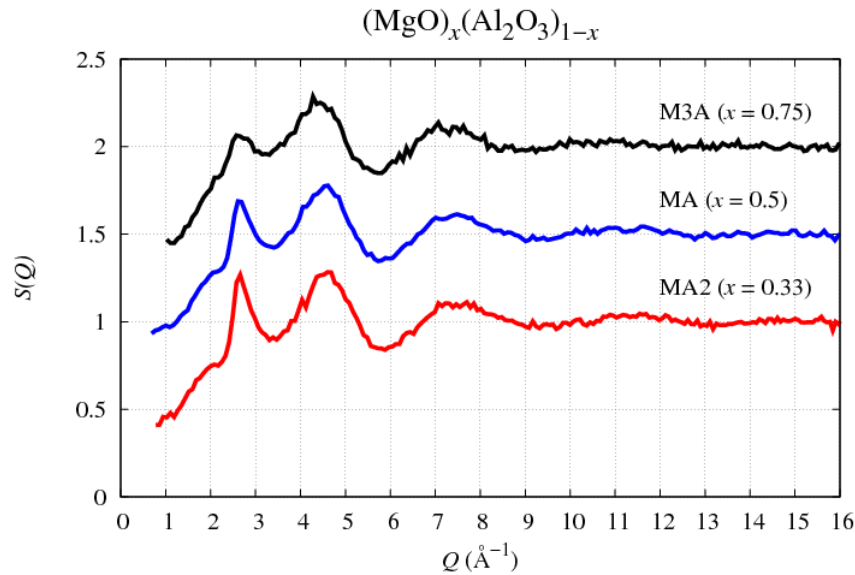


FIGURE 7.3 – Facteurs de structure $S^N(Q)$ obtenus par diffusion des neutrons pour les trois compositions $x = 0.33$ (MA2), $x = 0.5$ (MA), $x = 0.75$ (M3A).

Que ce soit avec les rayons X ou avec les neutrons, la forme des courbes $S^X(Q)$ est similaire quelque soit la composition.

Avec les rayons X, la position du premier pic est autour de 2.15 \AA^{-1} . Il se déplace et s'affine avec l'augmentation de la quantité de MgO. Sa position est trouvée autour de 2.2 \AA^{-1} avec MA et 2.3 \AA^{-1} avec M3A.

Comme dans le cas de l'alumine [76], ce pic est assez large et peu intense et caractérise un désordre relativement important dans la structure. Ceci est bien visible sur la fonction $g(r)$ (c.f. figure 7.4) qui met en évidence des corrélations à des distances allant jusqu'à seulement 6 \AA .

Avec les neutrons, ce pic autour de 2.2 \AA^{-1} est moins visible car il apparaît comme un épaulement du pic suivant. Il est donc difficile de définir précisément sa position.

Comme avec les rayons X, ce pic se déplace vers des valeurs plus grandes quand on augmente la concentration en MgO. Il s'insère alors de plus en plus dans le pic suivant. L'intensité de ce pic étant plus faible qu'avec les rayons X.

On peut donc supposer qu'il est dû à des corrélations qui ont des poids moins forts avec les neutrons qu'avec les rayons X.

Si on regarde le tableau A.3 dans les annexes qui donne les poids des partiels, ce premier pic pourrait être dû à des corrélations de type cation-cation.

Le pic suivant dans les facteurs de structures $S^N(Q)$ n'est pas visible avec les rayons X. Il est donc dû aux corrélations O-O qui ont des poids plus faibles avec les rayons X.

On peut remarquer aussi que l'intensité de ce pic diminue lorsque la proportion de MgO augmente. Ceci est dû au fait que le poids du facteur de structure partiel $S_{OO}^N(Q)$ diminue aussi. En particulier, il passe de 0.46 pour MA2 à 0.36 pour M3A.

La figure 7.4 présente les fonctions de corrélation de paires totales $g(r)$ obtenues avec les rayons X (a) et les neutrons (b).

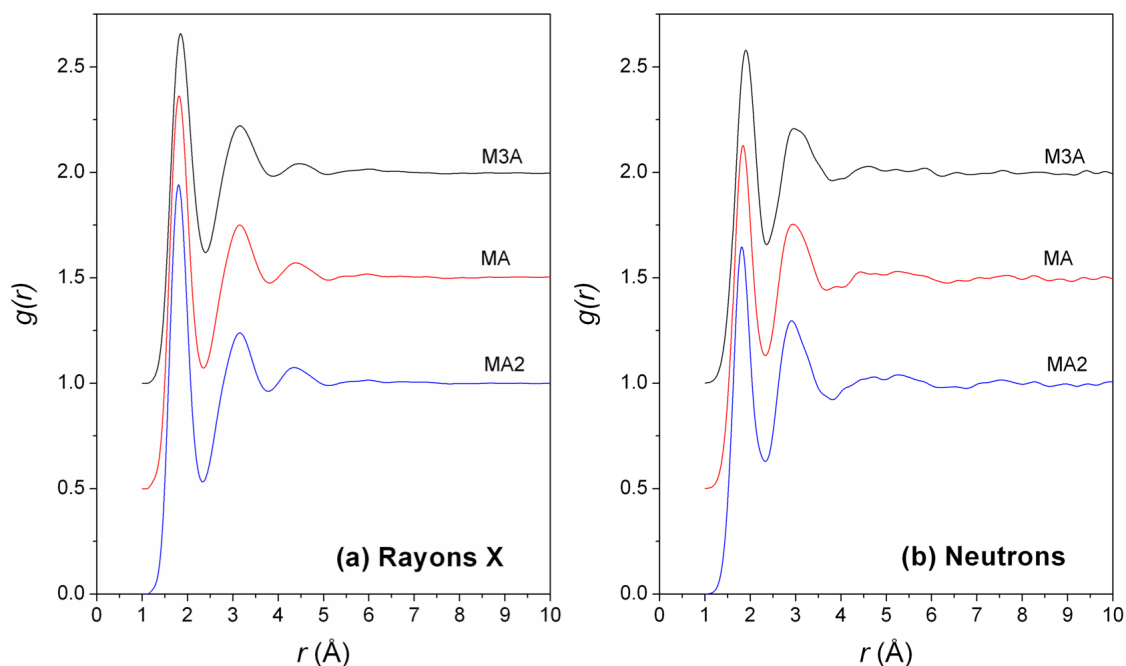


FIGURE 7.4 – Fonctions de corrélation de paires $g(r)$ obtenues par diffusion des rayons X (a) et des neutrons (b) pour les trois compositions MA2, MA et M3A. Les courbes MA et M3A sont décalées vers le haut de 0.5 et 1 respectivement.

Comme on peut le voir, ces courbes sont très similaires quelque soit la composition et la méthode utilisée.

Avec les rayons X, la position du premier pic est à environ 1.80 \AA pour MA2. Nous avons vu précédemment que dans le solide les distances Al-O et Mg-O sont très proches. Ce pic correspond donc à la superposition des corrélations dues aux deux paires Al-O et Mg-O et il est difficile de les séparer.

Lorsque la composition en MgO augmente, la position du pic devient 1.82 \AA pour MA et 1.85 \AA pour M3A. Ceci s'explique par le fait que le poids du partiel augmente avec la composition et le pic moyen se décale alors vers la position correspondant aux liaisons Mg-O.

On observe le même comportement avec les neutrons où les positions du premier pic sont respec-

tivement 1.82, 1.84 et 1.90 Å pour MA2, MA et M3A.

La petite différence avec les valeurs obtenues avec les rayons X, vient du fait que le rapport des poids des partiels $W_{\text{MgO}}/W_{\text{AlO}}$ est plus fort avec les neutrons. Par exemple, dans le cas de MA ces rapports sont 0.78 (neutrons) et 0.46 (rayons X).

Le second pic est une superposition des corrélations dues aux paires O-O et cations-cations. Avec les rayons X, la position est autour de 3.15 Å pour toute les compositions.

Avec les neutrons, comme nous l'avons vu avec les $S(Q)$, la contribution des paires O-O est très forte comparée à la contribution des liaisons cations-cations. La position du pic est donc dominée par la distance interatomique O-O. Les positions de ce second pic sont respectivement 2.93, 2.95 et 3.0 Å pour MA2, MA et M3A.

Pour aller plus loin dans l'étude et essayer de déterminer les coordinences Al-O et Mg-O, on va étudier maintenant la fonction de corrélation totale $T(r)$.

On va regarder en détail le cas de MA et la fonction $T^{\text{X}}(r)$ obtenue dans le cas des rayons X est présentée sur la figure 7.5.

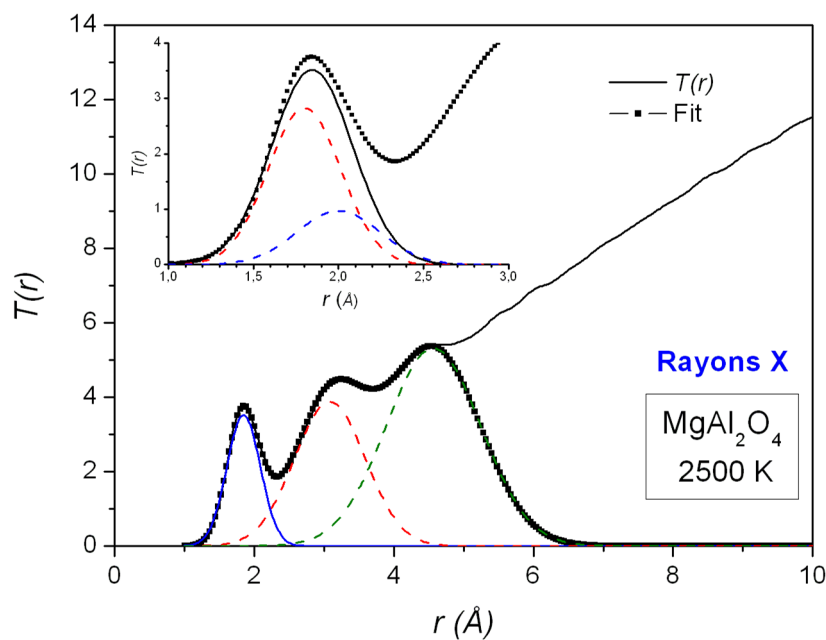


FIGURE 7.5 – Simulation par des Gaussiennes de la fonction $T(r)$ dans le cas des rayons X, pour le spinelle MgAl_2O_4 liquide à 2500 K. L'insert représente la décomposition du premier pic en 2 Gaussiennes.

Le fit de $T(r)$ par des Gaussiennes permet de calculer l'aire sous le premier pic.

On trouve alors 4.1 et cette aire correspond à la somme pondérée des coordinences

$$A^{\text{rayons X}} = 0.5943CN_{\text{AlO}} + 0.2742CN_{\text{MgO}} = 4.1 . \quad (7.2)$$

Les coefficients sont calculés en divisant le poids des partiels (tableau A.3 dans l'annexe) par la concentration atomique de l'oxygène (4/7 pour MA).

Si l'on utilise la coordinence $CN_{\text{AlO}} = 4.67$ déterminée par RMN [94], on trouve une coordinence C_{MgO} d'environ 4.8. En utilisant ces valeurs, on peut alors décomposer le premier pic en 2 Gaussiennes (insert de la figure 7.5).

On trouve alors des distances Al-O et Mg-O de 1.78 et 1.96 Å.

Si l'on fait la somme des rayons ioniques de Al^{3+} et Mg^{2+} en sites tétraédriques (respectivement 0.39 et 0.57 Å) avec celui de O^{2-} (1.36 Å), on trouve des distances Al-O et Mg-O de 1.75 et 1.93 Å en très bon accord avec les données expérimentales.

De la même façon, nous avons calculé la fonction de corrélation totale neutronique $T^{\text{N}}(r)$ pour MA et effectué un fit par des Gaussiennes. Le résultat est présenté sur la figure 7.6.

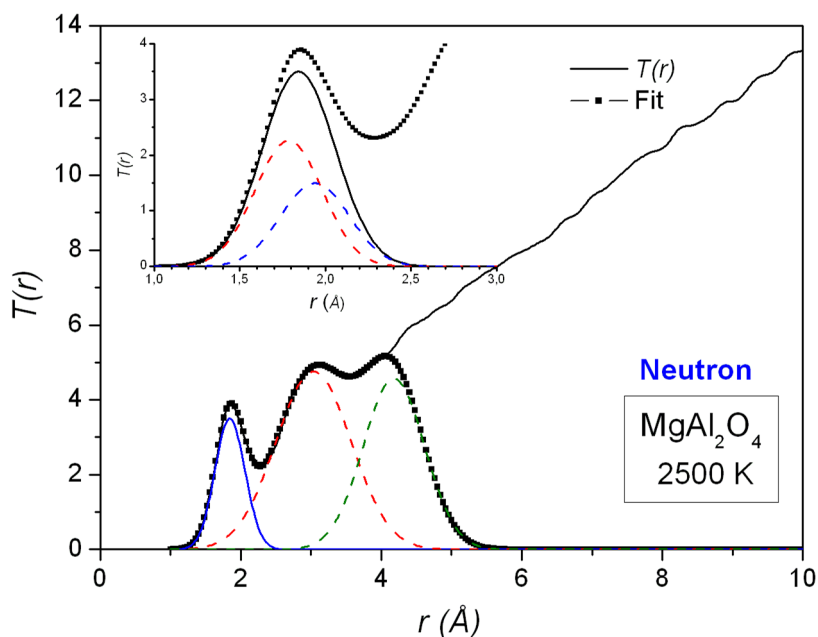


FIGURE 7.6 – Simulation par des Gaussiennes de la fonction $T(r)$ dans le cas des neutrons, pour le spinelle MgAl_2O_4 liquide à 2500 K. L'insert représente la décomposition du premier pic en 2 Gaussiennes.

Comme avec les rayons X, l'aire du premier pic est la somme pondérée des coordinences

$$A^{\text{neutron}} = 0.4451\text{CN}_{\text{AlO}} + 0.3468\text{CN}_{\text{MgO}} = 3.8 . \quad (7.3)$$

Le fit de $T(r)$ par des Gaussiennes permet de calculer une aire de 3.54 sous le premier pic. Si l'on utilise à nouveau la coordinence $\text{CN}_{\text{AlO}} = 4.67$ déterminée par RMN, on trouve une coordinence CN_{MgO} de 4.22.

Si comme précédemment, on fixe les coordinences dans la simulation du premier pic, on peut le décomposer en 2 Gaussiennes donnant des distances Al-O et Mg-O de 1.76 et 1.93 Å en bon accord avec les résultats obtenus avec les rayons X.

Une autre méthode pour déterminer les coordinences est de combiner les sommes pondérées pour les rayons X et les neutrons. On obtient alors un système d'équations à 2 inconnues.

En divisant l'équation 7.2 par 0.4451, l'équation 7.3 par 0.5943 et en faisant la différence, on trouve une coordinence pour Mg-O de 5.15. De la même façon, on trouve une coordinence pour Al-O de 4.52.

Pour Al-O, les mesures RMN permettent de décomposer cette coordinence en différentes symétries [94] :

- * Coordinance IV (41%)
- * Coordinance V (49%)
- * Coordinance VI (10%).

Le calcul des distances Al-O et Mg-O et des nombres de coordination pour les deux autres compositions, MA2 et M3A, est plus complexe car on n'a pas des données RMN à notre disposition. Il est donc indispensable de continuer l'interprétation des mesures à l'aide de calculs numériques.

7.2 Simulations de dynamique moléculaire classique

Nous venons de voir que les résultats expérimentaux sur les systèmes MgO-Al₂O₃ sont assez difficiles à interpréter. En particulier les courbes sont très peu différentes et déterminer les paramètres structuraux seulement à partir des données expérimentales est trop ambigu.

Il devient donc utile d'avoir des informations structurales supplémentaires à partir de la détermination des facteurs de structures et des fonctions de corrélation de paires partielles. C'est pourquoi, des simulations de dynamique moléculaire (MD) ont été réalisées par Jahn [106].

À la différence de la MD *ab-initio*, la dynamique moléculaire classique calcule les interactions intermoléculaires par des potentiels semi-empiristes. Ces potentiels sont obtenus par une interpolation des courbes expérimentales ou bien à partir de résultats de simulations *ab-initio*.

Les simulations qui ont été effectuées utilisent un modèle d'interaction *ab-initio* et de paramétrisation décrit par Madden *et coll.* [107] et Jahn et Madden [108].

Il tient compte de l'interaction de Coulomb entre les particules chargées, la répulsion à courte distance due à la possible superposition des densités de charge, la dispersion, les effets de polarisation ionique et les déformations de la forme d'ion.

Les calculs ont été effectués pour un ensemble *NVT*, à 2230°C avec des boîtes contenant 1296 atomes pour le système MA2, 1512 pour MA et 1892 pour M3A. Les pas des simulations ont été fixés à 1 fs avec une durée totale de simulation de 150 ps.

Sur la figure 7.7, nous avons superposé les facteurs de structures $S(Q)$ obtenus par les simulations MD avec les données expérimentales que nous avons obtenues avec les rayons X pour les trois compositions. L'accord entre les courbes est très bon.

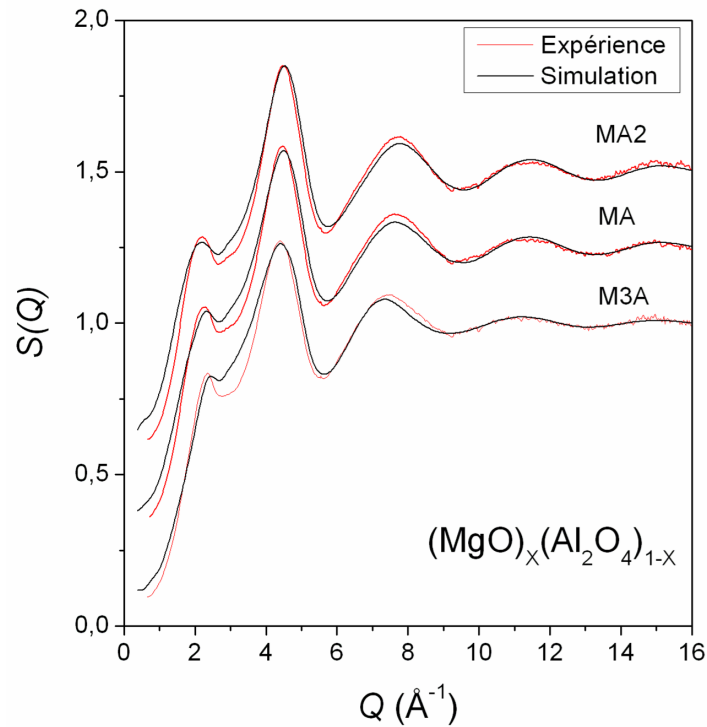


FIGURE 7.7 – Facteurs de structure $S^X(Q)$ expérimentaux obtenus avec les rayons X pour les 3 compositions MA2, MA et M3A (en rouge) en comparaison avec les simulation MD (en noir). Les courbes sont décalées vers le haut par 0.5 pour une meilleure clarté.

Dans le cas du MA, nous avons superposé les résultats obtenus avec les neutrons et les rayons X (figure 7.8).

Encore une fois, on a un remarquable accord des résultats obtenus avec les neutrons. En particulier, si on examine les six partielles $g_{\alpha\beta}(r)$ de MgAl_2O_4 , montrées sur la figure 7.9.

Comme attendu, la première distance est déterminée à 1.75 Å et correspond à la distance Al-O tandis que la distance Mg-O est trouvée à 1.98 Å. Ces distances sont essentiellement inchangées pour toutes les compositions. Toutes les autres distances montrent un accroissement continu avec l'augmentation de la composition en MgO.

Ceci est bien visible dans le cas de la partielle $g_{\text{OO}}(r)$ reportée dans l'insert de figure 7.9.

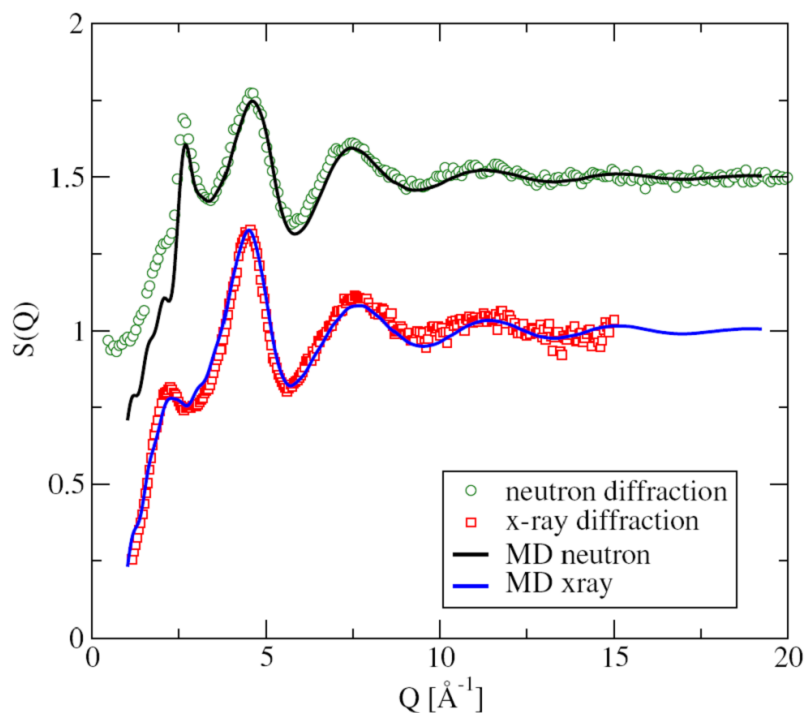


FIGURE 7.8 – Facteurs de structure $S^X(Q)$ (rayons X) et $S^N(Q)$ (neutrons) pour le système MgAl_2O_4 . Comparaison entre l'expérience (en rouge) et les simulations MD (en noir). Les courbes sont décalées vers le haut par 0.5 pour une meilleure clarté.

Comme pour les autres systèmes étudiés dans cette thèse, il est intéressant d'étudier les distributions angulaires des liaisons O-Al-O et O-Mg-O.

Les résultats ont été calculés dans le cas de MA à partir des simulations de dynamique moléculaire classique et détaillés sur les figures 7.10a et 7.10b.

Comme prévu, les ions Al^{3+} en coordinence IV sont caractérisés par une distribution centrée près de l'angle tétraédrique (109.5°).

Au contraire, les pics correspondants aux nombres de coordinence V et VI apparaissent à des angles caractéristiques des sites octaédriques. Ceci confirme l'idée que les atomes Al sont positionnés avec des symétries tétraédrique et octaédrique.

La coordinence moyenne des ions Mg^{2+} proche de cinq avec des proportions considérables de coordinence quatre et six (chacune avec un pourcentage d'environ 20 à 30 %) et une faible contri-

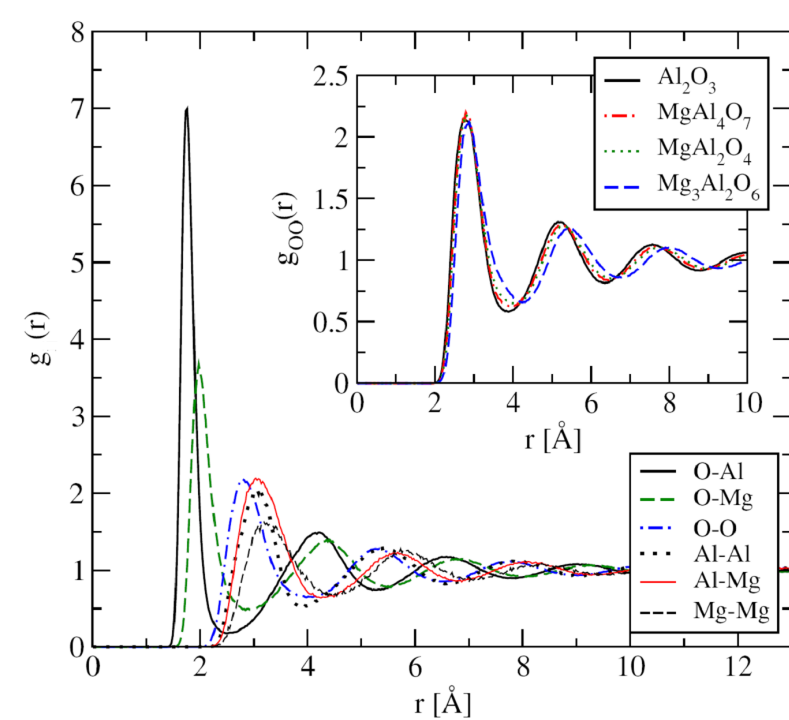


FIGURE 7.9 – Fonction de corrélation de paires totale $g(r)$ pour le MgAl_2O_4 liquide à 2500 K. L'insert montre les changements observés avec la fonction partielle $g_{\text{OO}}(r)$ en fonction de la composition. On a ajouté en plus, le cas de Al_2O_3 ($x = 0$). D'après Jahn [106].

bution de coordination sept (moins de 6 %).

Comme nous l'avons aussi remarqué avec les cations Y^{3+} et Ca^{2+} , la distribution angulaire O-Mg-O est beaucoup plus large que celle obtenue avec O-Al-O (cf. figure 7.10b).

La position du premier pic dans les contributions les plus importantes (> 5) est sensiblement plus petit que 90° . Il semblerait que l'on ait ici une symétrie de type cubique (70.5°) plutôt qu'une symétrie octaédrique.

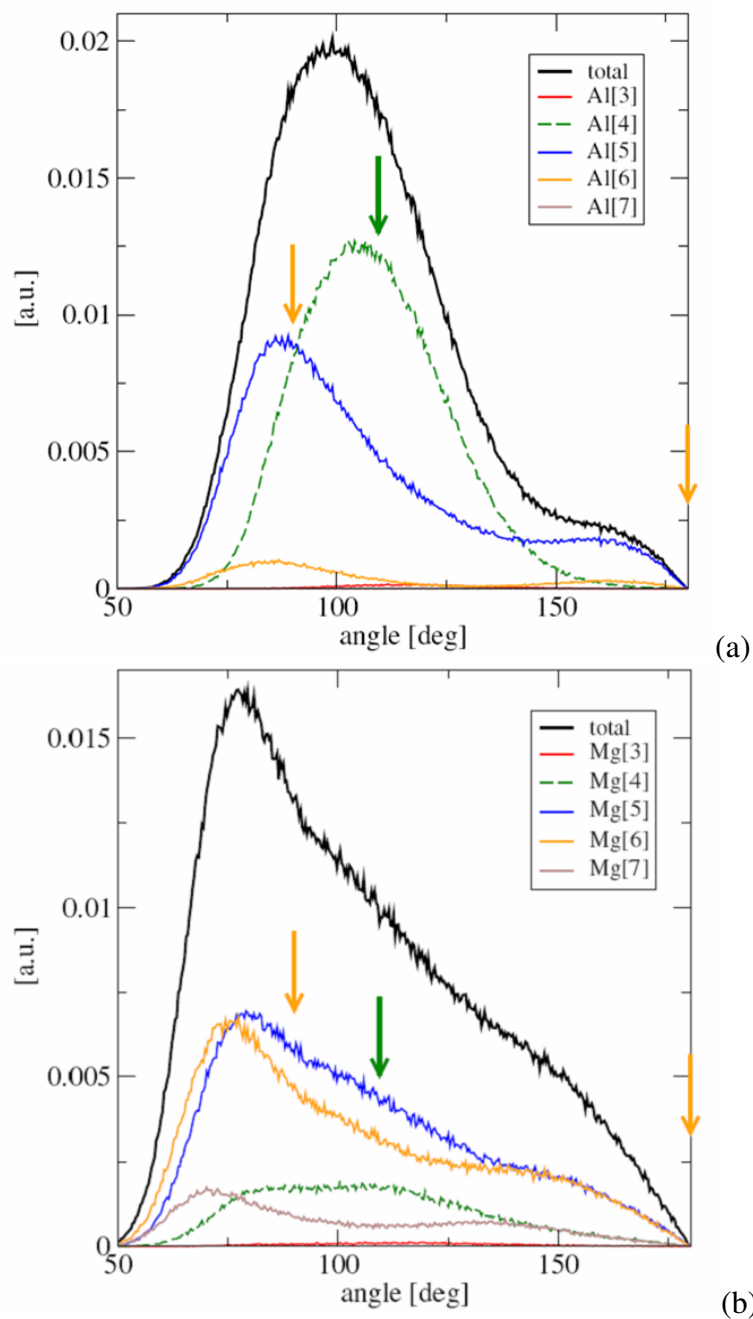


FIGURE 7.10 – Distributions angulaires moyennes pour les liaisons O-Al-O (à gauche) et O-Mg-O (à droite). D’après Jahn [106].

Comme pour le MA, les nombres de coordinations pour MA2 et M3A ont aussi été calculés. Tous les résultats structuraux obtenus pour les 3 compositions sont reportés dans le tableau 7.2.

	$r_{\text{Al-O}}$	CN_{AlO}	$r_{\text{Mg-O}}$	CN_{MgO}
MA2	1.75	1.98	4.34	5.17
MA	1.75	1.98	4.33	5.09
M3A	1.75	1.98	4.26	5.07

TABLE 7.2 – Récapitulatif des paramètres structuraux déterminés par MD : distances interatomiques r et coordinences $\text{CN}_{\alpha\beta}$ pour les paires Al-O et Mg-O.

La figure 7.11 est une représentation graphique de ces résultats et montre la distribution des coordinences pour les liaisons Al-O et Mg-O.

On peut voir en particulier que la liaison Al-O a toujours une prédominance de coordination IV, tandis que pour MgO on voit la coordination V se renforcer en augmentant la concentration de MgO.

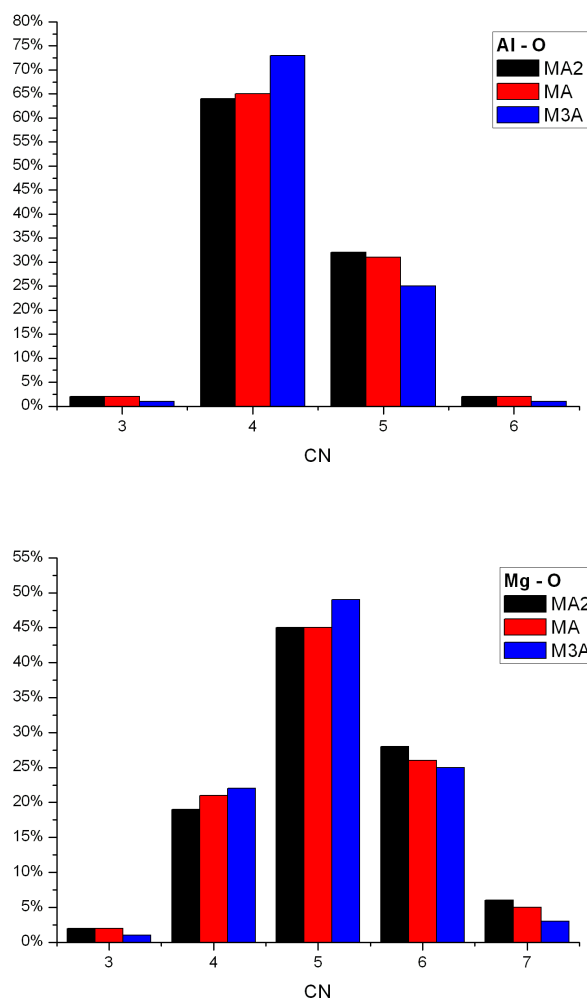


FIGURE 7.11 – Distribution des coordinences pour les liaisons Al-O (à gauche) et Mg-O (à droite).

7.2.1 Comparaison entre dynamique moléculaire classique et *ab-initio*

A côté des simulations de dynamique moléculaire classique, on a aussi utilisé des simulations *ab-initio* sur le système MgAl₂O₄. Une comparaison nous donne la possibilité de démontrer l'efficacité de la modélisation basée sur les lois fondamentales.

Les résultats préliminaires de nos simulations effectuées à l'ILL sont présentés sur la figure 7.12 et comparés avec la simulation précédente. On constate le très bon accord entre les deux courbes.

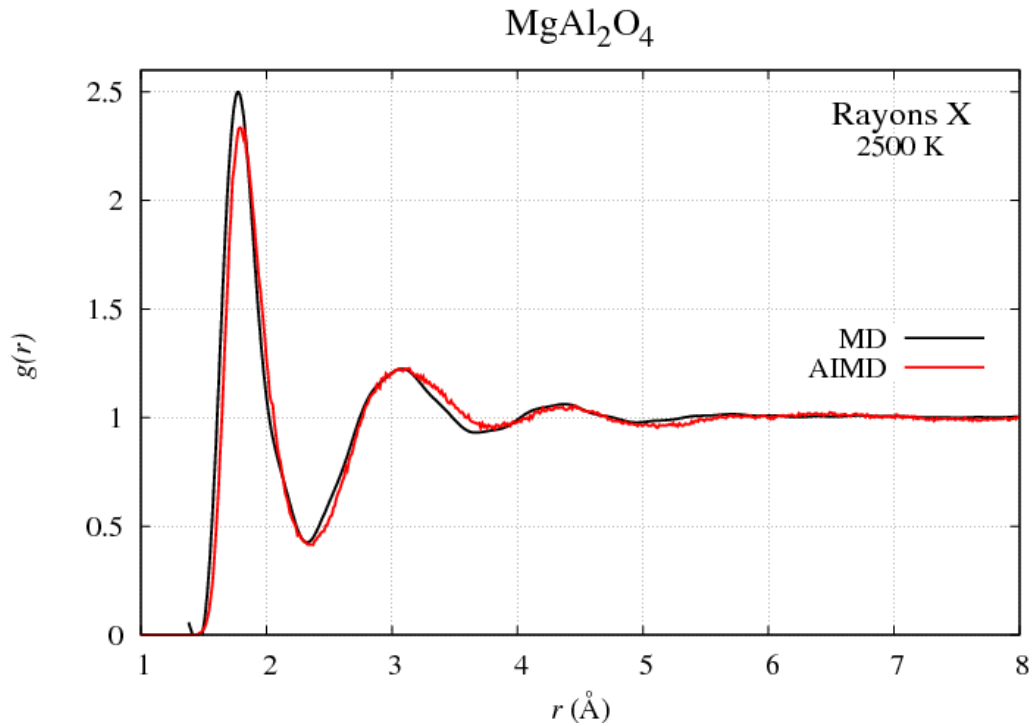


FIGURE 7.12 – Comparaison des résultats de la $g(r)$ (rayons X) obtenus à partir des simulations de dynamique moléculaire classique (en noir) et *ab-initio* (en rouge).

En analysant les distances interatomiques obtenues pour Al-O et Mg-O on trouve respectivement 1.78 Å et 1.96 Å.

En particulier, ces valeurs sont les mêmes que celles calculées expérimentalement avec les ajustements par des Gaussiennes (cf. figure 7.5).

8

Conclusions et perspectives

Dans ce travail, nous avons effectué une étude structurale à l'état fondu de divers composés de trois familles d'aluminates : $(Y_2O_3)-(Al_2O_3)$, $(CaO)-(Al_2O_3)$ et $(MgO)-(Al_2O_3)$.

La première difficulté des expériences sur les matériaux en fusion est de pouvoir porter l'échantillon à haute température dans de bonnes conditions.

Le CRMHT a donc développé un ensemble d'équipements basés sur la lévitation aérodynamique permettant l'étude de matériaux fondus.

Ces dispositifs ont été combinés avec les techniques de diffusion des rayons X et des neutrons qui sont des sources d'informations structurales importantes pour l'étude des liquides. Nous avons utilisé en particulier deux dispositifs installés sur l'instrument D4c à l'ILL et sur la ligne ID11 à l'ESRF.

Dans le cas de matériaux désordonnés comme les liquides fondus, l'étude structurale se limite à une détermination de l'arrangement moyen des premières couches d'atomes autour de chaque espèce atomique, ce qui donne des informations sur l'ordre local à courte et moyenne distances (distances interatomiques et nombres de coordination).

Dans le cas de matériaux comportant plusieurs éléments les études structurales sont souvent difficiles car le facteur de structure $S(Q)$ mesuré lors d'une expérience de diffraction (des neutrons ou des rayons X) ainsi que la fonction de distribution de paires $g(r)$ sont des sommes pondérées des fonctions partielles de chacune des paires.

Afin d'aider à l'interprétation de nos données et aller plus loin dans nos études expérimentales, il est devenu indispensable d'associer des techniques de modélisation et nous avons choisi d'utiliser des simulations de dynamique moléculaire *ab-initio*.

En particulier, l'association des techniques expérimentales avec les outils numériques nous a permis de réaliser une étude structurale relativement précise de nos échantillons.

Dans le cas des aluminates d'yttrium $(Y_2O_3)-(Al_2O_3)$, nous avons trouvé dans la littérature des

données structurales sur le YAG liquide obtenues par des mesures de diffusion et d'absorption des rayons X. Elles donnent en particulier des valeurs différentes pour la distance et la coordinence Y-O.

Afin de mieux interpréter ce système nous avons étudiés diverses compositions x en associant pour certaine d'entres elles, les techniques expérimentales (neutrons et rayons X) avec les simulations de dynamique moléculaire *ab-initio*.

A partir des fonctions $g(r)$ expérimentales, nous avons déterminé des positions et des nombres de coordination pour les paires Al-O et Y-O pour chaque composition.

Dans le cas du YAG, ces valeurs sont en accord avec les mesures par diffusion des rayons X de la littérature.

A partir des calculs, on a trouvé une distance Al-O autour de 1.79 Å avec une coordinence de 4.2 en moyenne, en bon accord avec les observations expérimentales. Pour le YAG, nous avons pu déterminer deux distances Y-O, à partir de la fonction de distribution de paires partielle : 2.2 et 2.5 Å. Ce double pic est aussi présent pour les autres compositions.

Le nombre de coordination Y-O a une distribution de coordination de 3 à 8 avec une augmentation des nombres de coordination 7 et 8 quand la composition x augmente. En moyenne on a trouvé des coordinences variant entre 6.1 à 6.8. Cette dernière correspondant au YAG est très proche de la valeur déterminée par absorption des rayons X.

La détermination des coordinences directement à partir des expériences de diffusion des rayons X sous-estime le nombre de coordinations Y-O. Ceci s'explique par le fait que seul le premier des deux pics est visible dans la fonction $g(r)$ expérimentale.

Ces calculs sont confirmés par l'analyse des distributions angulaires O-Al-O et O-Y-O.

La structure locale autour des atomes d'aluminium est constituée par un réseau de tétraèdres et d'octaèdres comme c'est le cas dans le solide. Pour O-Y-O la structure est plutôt composée par des polyèdres de type YO8 pour le YAG avec une configuration très proche de celle du solide. Lorsque l'on baisse la composition x , elle contient en plus des octaèdres YO6 et des tétraèdres YO4.

Pour les aluminates de calcium (CaO)-(Al₂O₃), trois compositions x ont été étudiées : CA2, CA et C3A.

Pour ces échantillons l'étude est centrée sur l'analyse des liaisons Al-O et Ca-O.

Les paramètres liés à Al-O sont, comme dans le cas précédent, assez facile à déterminer car le pic correspondant dans la $g(r)$ est clairement visible que ce soit avec les données expérimentales ou les simulations.

Les résultats en accord entre eux montrent que pour toutes les compositions, les oxygènes se disposent autour des ions Al en sites tétraédriques et octaédriques et les nombres de coordinations

moyens varient entre 4 et 4.5 en fonction de la composition.

Pour les liaisons Ca-O l'interprétation à partir des données expérimentales est moins évidente car pour certaines compositions, l'intensité du pic correspondant à Ca-O est assez faible dans les $g(r)$ et sa position n'est pas précise. L'aide des simulations a donc été indispensable et dans le cas des neutrons les courbes mesurées et calculées sont en très bon accord.

Nous avons montré que pour toutes les compositions étudiées, l'environnement autour des atomes de Ca est très irrégulier. Il est caractérisé par la coexistence de sites proches d'une symétrie cubique et de sites octaédriques plus ou moins réguliers en fonction de la composition.

Les derniers oxydes examinés ont été les aluminates de magnésium (MgO)-(Al₂O₃), et plus particulièrement le spinelle MgAl₂O₄.

Une difficulté majeure pour étudier la structure de ces composés est dû à la complète ressemblance des fonctions $g(r)$, quel que soit la composition et la technique de diffusion utilisée.

De plus, les distances des liaisons Al-O et Mg-O sont très proches avec des valeurs de 1.76 et 1.93 Å et il n'est pas possible de les dissocier dans $g(r)$.

Pour déterminer la structure nous avons donc utilisé des simulations de dynamique moléculaire classique permettant de modéliser parfaitement les résultats expérimentaux. Il a été observé une légère augmentation de la distance O-O quand on augmente la quantité de MgO.

Dans le cas du spinelle MA, les atomes d'aluminium sont en sites tétraédriques et octaédriques, tandis que pour les atomes de magnésium, il semblerait que l'on ait une symétrie plus cubique qu'octaédrique avec l'existence d'angles de liaison de l'ordre de 70°.

Avec ce système, nous avons comparé dans le cas du spinelle MgAl₂O₄, les résultats obtenus par les simulations de dynamique moléculaire classique, avec nos simulation de dynamique moléculaire *ab-initio*.

Le très bon accord obtenu montre la fiabilité de notre méthode.

Cette étude a montré l'intérêt des techniques de simulation pour l'étude structurale des matériaux fondus. En plus des informations structurales statiques $S(Q)$ et $g(r)$ la dynamique moléculaire permet aussi d'avoir des informations sur la dynamique du système avec la détermination des fonction $g(r, t)$ et $S(Q, \omega)$.

Une des perspectives de ce travail est donc d'extraire les informations sur la dynamique du liquide et dans le cas de MA (MgAl₂O₄) et CA (CaAl₂O₄), les comparer avec les résultats expérimentaux que nous avons obtenus récemment par diffusion inélastique des rayons X sur la ligne ID16 de l'ESRF.

Il est aussi intéressant de pouvoir faire de la diffusion inélastique des neutrons mais ce type d'expériences est relativement compliqué. Néanmoins, les premiers tests que nous avons réalisés sur les spectromètres trois axes IN8 et IN22 de l'ILL sont très prometteurs.

La seconde perspective de ce travail est donc le développement des techniques expérimentales pour étudier les oxydes fondus par diffusion inélastique des neutrons.

Contrairement aux rayons X, la vitesse des neutrons n'est pas très grande et ne permet pas d'étudier la dispersion de phonons dans le cas de nos échantillons ou les vitesses du son sont relativement importantes. Les expériences envisagées concernent donc essentiellement l'exploitation de la partie quasiélastique.

Il est prévu en particulier, d'optimiser le dispositif mis en place sur les spectromètres trois axes et de développer un système pour travailler en temps de vol.

A

Annexes

A.1 Préparation des échantillons

Tous les échantillons ont été préparés en utilisant une méthode sol-gel largement utilisée au laboratoire [109].

Des solutions de nitrates d'yttrium, d'aluminium, de calcium et de magnésium sont d'abord préparées en mélangeant de l'acide nitrique HNO_3 aux oxydes Y_2O_3 , Al_2O_3 , CaO et MgO . On obtient alors les solutions : $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

En fonction du composé, de l'acide citrique $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ est ajouté aux mélanges de ces solutions de nitrates dans les proportions désirées. La solution de citrate obtenue, fortement acide est homogénéisée à l'aide d'un agitateur puis neutralisée en ramenant son PH à 7 par un ajout d'ammoniaque. On va former alors un gel de polyacrymalide, qui a pour but de figer la solution en conservant une répartition homogène des espèces présentes et faciliter son passage à l'état solide. Ce gel est obtenu par dissolution d'acrymalide $\text{C}_2\text{H}_3\text{CONH}_2$ et de méthylènebisacrymalide $\text{CH}_2(\text{NHCOC}_2\text{H}_3)_2$. Ces deux monomères se dissolvent facilement dans la solution chauffée à 80°C . Leur polymérisation est amorcée par l'ajout d'azobisisobutyronitrile (AIBN).

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

Les poudres ainsi obtenues sont compactées sous forme de lingots à l'aide d'une presse isostatique fonctionnant avec une pression de 1800 bars. Ces barres sont alors découpées et les morceaux sont placés dans un lévitateur. Ils sont alors fondus puis solidifiés à l'aide d'un laser CO_2 .

L'échantillon prend alors une forme sphérique. Suivant le diamètre d'échantillons souhaité, la quantité de produit nécessaire est pesée et est placée dans le lévitateur. Cette masse est calculée par

la relation :

$$m = \frac{\pi \rho d^3}{6} \quad (\text{A.1})$$

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

A.2 L'instrument D4C à ILL

Diffusion élastique des neutrons

La diffusion des neutrons a été faite sur l'instrument D4C à l'ILL (Grenoble, France) qui a été décrit en détail par Fischer et coll. [110, 111]. C'est un diffractomètre à deux axes optimisé pour les études sur les liquides et les solides amorphes. Un schéma de l'instrument est présenté en figure A.1. Il est composé principalement de 3 parties : le monochromateur, la chambre à vide avec le porte échantillon et le détecteur.

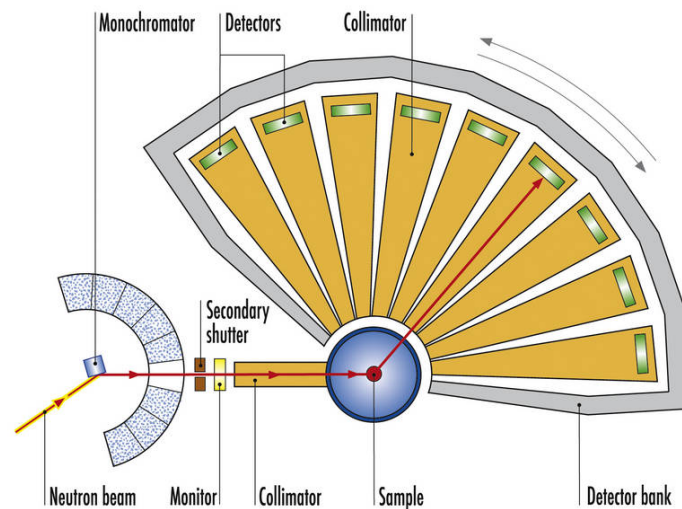


FIGURE A.1 – Vue schématique de l'instrument D4C à l'ILL.

Le bloc monochromateur est composé de 3 monochromateurs en cuivre Cu (200), Cu (220) et Cu (331) permettant de travailler respectivement à des longueurs d'onde $\lambda = 0.7, 0.5$ et 0.35 \AA . Les trois monochromateurs permettent de focaliser le faisceau verticalement sur l'échantillon.

Des filtres en Iridium et Rhodium permettent de supprimer les harmoniques pour $\lambda = 0.7$ et 0.5 \AA . Un moniteur permettant une forte transmission du faisceau est situé entre le monochromateur et les fentes primaires qui servent à définir la taille du faisceau. Il est utilisé pour les normaliser le signal mesuré. Les fentes verticales et horizontales permettent d'avoir une taille maximale de faisceau de l'ordre de $50 \times 20 \text{ mm}^2$.

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

L'intensité diffractée est mesurée par un ensemble de 9 détecteurs à localisation linéaire avec une distance entre cellules de 2.5 mm. Ils sont situés à 1146 mm de l'échantillon avec une ouverture

angulaire de 8° . Comme il y a un gap de 7° entre chaque détecteur, il est nécessaire d'effectuer au moins 2 mesures à 2 positions du détecteur afin d'obtenir la totalité de la gamme angulaire.

Généralement, on effectue des mesures à au moins 3 positions différentes afin d'éviter aussi des problèmes de cellules défectueuses. Une mesure sur un échantillon de vanadium permet de déterminer la réponse des différents détecteurs afin de les ajuster les uns par rapport aux autres.

La gamme angulaire va de 1.5° à 140° , ce qui donne une gamme de vecteur d'onde accessibles pour les longueurs d'onde utilisée de 0.3 à 23.6 \AA^{-1} à $\lambda = 0.5 \text{ \AA}$ et 0.2 à 16.9 \AA^{-1} à $\lambda = 0.7 \text{ \AA}$ avec une résolution $\Delta Q/Q = 2.5 \times 10^{-2}$ pour la longueur d'onde $\lambda = 0.5 \text{ \AA}$.

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

A.3 La ligne de lumière ID11 à l'ESRF

Diffusion des rayons X à haute énergie

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

Les rayons X sont générés soit par un onduleur U23 soit par un Wiggler. La source étant choisie en fonction de l'application. Pour nos expériences, nous avons travaillé aux alentours de 80keV en utilisant l'onduleur U23 dont l'intensité en fonction de l'énergie est donnée sur la figure A.2.

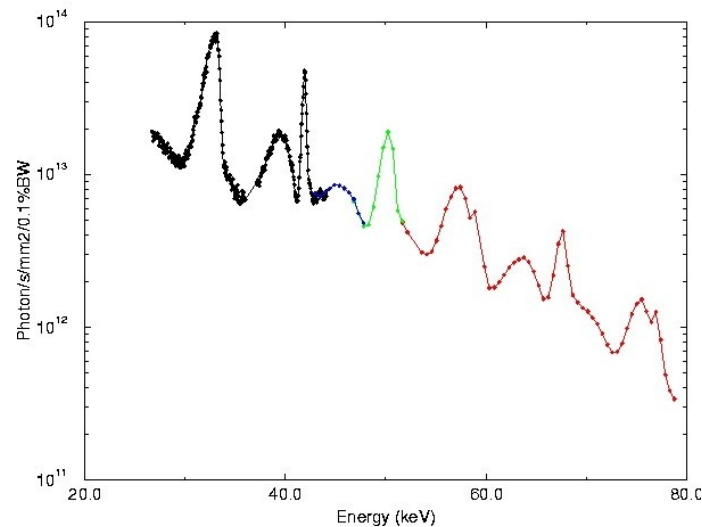


FIGURE A.2 – Flux en sortie de l'onduleur U23 de la ligne ID11 en fonction de l'énergie.

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

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

Plusieurs types de détecteurs sont disponibles. Pour les mesures en statique, on peut utiliser le MAR345 (figure A.3.a), qui a une fenêtre de détection de 345mm.

Pour les mesures en temps réel, on utilise le détecteur Frelon (figure A.3.b) qui a une fenêtre beaucoup plus petite mais un temps de "readout" court de quelques millisecondes.

Pour nos expériences, nous avons utilisé le détecteur Frelon.

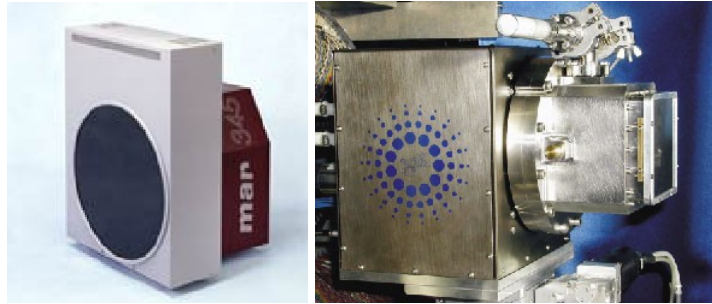


FIGURE A.3 – Détecteurs disponibles sur la ligne ID11 : (a) Mar345 (à gauche) - (b) détecteur Frelon (à droite).

A.4 Poids des fonctions partielles pour les neutrons et les rayons X



Rayons X						
x	Al-O	Y-O	O-O	Al-Al	Y-Y	Y-Al
0	0.499	0	0.231	0.270	0	0
0.15	0.318	0.168	0.173	0.146	0.041	0.155
0.2	0.274	0.205	0.158	0.119	0.067	0.178
0.25	0.236	0.236	0.145	0.096	0.096	0.191
0.30	0.203	0.261	0.134	0.077	0.127	0.198
0.375	0.162	0.291	0.119	0.055	0.177	0.197
0.66	0.058	0.348	0.081	0.011	0.377	0.126
1	0	0.360	0.056	0	0.584	0

Neutrons						
x	Al-O	Y-O	O-O	Al-Al	Y-Y	Y-Al
0	0.407	0	0.513	0.081	0	0
0.15	0.223	0.173	0.564	0.022	0.010	0.299
0.2	0.209	0.188	0.528	0.021	0.017	0.037
0.25	0.196	0.221	0.495	0.019	0.025	0.044
0.30	0.185	0.249	0.466	0.018	0.033	0.049
0.375	0.198	0.267	0.400	0.025	0.045	0.066
0.66	0.111	0.355	0.399	0.008	0.079	0.049
1	0	0.498	0.280	0	0.222	0

TABLE A.1 – Coefficients $W_{\alpha\beta}^X$ (en haut) et $W_{\alpha\beta}^N$ (en bas) pour les compositions $(Y_2O_3)_x-(Al_2O_3)_{1-x}$ étudiées et calculés en utilisant les les équations 1.34 et 1.36.

$$(\text{CaO})_x - (\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$$

Rayons X						
x	Al-O	Ca-O	O-O	Al-Al	Ca-Ca	Ca-Al
0	0.499	0	0.231	0.270	0	0
0.33	0.356	0.356	0.192	0.165	0.024	0.127
0.5	0.274	0.274	0.168	0.111	0.066	0.171
0.75	0.139	0.139	0.128	0.038	0.200	0.174

Neutrons						
x	Al-O	Ca-O	O-O	Al-Al	Ca-Ca	Ca-Al
0	0.499	0	0.231	0.270	0	0
0.33	0.321	0.109	0.472	0.055	0.006	0.037
0.5	0.264	0.180	0.445	0.039	0.018	0.054
0.75	0.154	0.315	0.389	0.015	0.064	0.062

TABLE A.2 – Coefficients $W_{\alpha\beta}^X$ (en haut) et $W_{\alpha\beta}^N$ (en bas) pour les compositions $(\text{CaO})_x - (\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ étudiées et calculés en utilisant les équations 1.34 et 1.36.



Rayons X						
x	Al-O	Mg-O	O-O	Al-Al	Mg-Mg	Mg-Al
0	0.499	0	0.231	0.270	0	0
0.33	0.404	0.093	0.217	0.188	0.010	0.087
0.5	0.340	0.157	0.209	0.138	0.029	0.128
0.75	0.206	0.286	0.190	0.056	0.107	0.155
Neutrons						
x	Al-O	Mg-O	O-O	Al-Al	Mg-Mg	Mg-Al
0	0.499	0	0.231	0.270	0	0
0.33	0.314	0.122	0.462	0.053	0.008	0.042
0.5	0.254	0.198	0.428	0.038	0.023	0.059
0.75	0.144	0.336	0.362	0.014	0.078	0.067

TABLE A.3 – Coefficients $W_{\alpha\beta}^X$ (en haut) et $W_{\alpha\beta}^N$ (en bas) pour les compositions $(\text{MgO})_x-(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ étudiées et calculés en utilisant les équations 1.34 et 1.36.

Bibliographie

- [1] L. Hennet, S. Krishnan, I. Pozdnyakova, V. Cristiglio, G. J. Cuello, H. E. Fischer, A. Bytchkov, F. Albergamo, D. Zanghi, J.-F. Brun, S. Brassamin, M.-L. Saboungi, and D. L. Price *Pure Appl. Chem.* **70** (2007) 1643.
- [2] P. Chieux *J. Mol. Struct.* **296** (1993) 177.
- [3] E. Lorch *J. Phys. C : Solid St. Phys.* **2** (1969) 229.
- [4] D. Waasmaier and A. Kirfel *Acta Cryst.* **A51** (1995) 416.
- [5] B. L. Henke, E. M. Gullikson, and J. C. Davis *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **54** (1993) 181.
- [6] S. Sasaki *KEK Report* **88-14** (1989) 1.
- [7] V. F. Sears *Neutron News* **3** (1992) 26.
- [8] G. E. Bacon, *Neutron Diffraction*. Oxford : Clarendon Press, 1975.
- [9] H. H. Paalman and C. J. Pings *J. Appl. Phys.* **33** (1962) 2635.
- [10] G. Placzek *Phys. Rev.* **86** (1952) 377.
- [11] M. A. Howe, R. L. McGreevy, and P. Zetterström, "Computer code CORRECT : Correction program for neutron diffraction data," *NFL Studsvik* (1996).
- [12] T. Faber and J. Ziman *Philos. Mag.* **11** (1965) 153.
- [13] C. J. Wagner *J. Non-Cryst. Solids* **179** (1994) 84.
- [14] H. H. M. Balyuzi *Acta Cryst.* **A31** (1975) 600.
- [15] B. E. Warren and R. L. Mozzi *Acta Cryst.* **21** (1966) 459.
- [16] S. Krishnan and D. L. Price *J. Phys. : Condens. Matter.* **12** (2000) R145.
- [17] H. Sinn, B. Glorieux, L. Hennet, A. Alatas, M. Hu, E. E. Alp, F. J. Bermejo, D. L. Price, and M.-L. Saboungi *Science* **299** (2003) 2047.
- [18] I. Egry *J. Non-Cryst. Solids* **250-252** (1999) 63.
- [19] J. C. Lashley, M. S. Blau, K. P. Staudhammer, and R. A. Pereyra *J. Nucl. Mater.* **274** (1999) 315.
- [20] D. A. Winborne, P. C. Nordine, D. E. Rosner, and N. F. Marley *Metall. Trans. B* **7** (1976) 711.
- [21] J. P. Coutures, D. Massiot, C. Bessada, P. Echegut, J. C. Rifflet, and F. Taulelle *C. R. Acad. Sci.* **310 Ser. II** (1990) 1041.
- [22] S. Krishnan, J. J. Felten, J. E. Rix, J. K. R. Weber, P. C. Nordine, M. A. Beno, S. Ansell, and D. L. Price *Rev. Sci. Instrum.* **68** (1997) 3512.

- [23] C. Landron, X. Launay, J. Rifflet, Y. Auger, D. R. Gailhanou, M. Bessière, D. Bazin, and H. Dexpert *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **124** (1997) 627.
- [24] O. Muck, "German Pat. No. 42204,".
- [25] D. Holland-Moritz, T. Schenk, P. Convert, T. Hansen, and D. M. Herlach *Meas. Sci. Technol.* **16** (2005) 372.
- [26] P. V. R. Suryanarayana and Y. Bayazitoglu *Int. J. of Thermophys.* **12** (1991), no. 1, 137.
- [27] F. H. Busse *J. Fluid Mech.* **142** (1984) 1.
- [28] W. K. Rhim, M. Collender, M. T. Hyson, W. T. Simms, and D. D. Elleman *Rev. Sci. Instrum.* **56** (1985) 307.
- [29] W.-K. Rhim and P.-F. Paradis *Rev. Sci. Instrum.* **70** (1999), no. 6, 4652.
- [30] K. Ohsaka, S. K. Chung, W. K. Rhim, and J. C. Holzer, "Appl. Phys. Lett.,".
- [31] P.-F. Paradis and T. Ishikawa *Jap. J. appl. Phys.* **44** (2005) 5082.
- [32] W. Rhim, K. Ohsaka, P.-F. Paradis, and R. E. Spjut *Rev. Sci. Instrum.* **70** (1999), no. 6, 2796.
- [33] A. K. Gangopadhyay, G. W. Lee, K. F. Kelton, J. R. Rogers, A. I. Goldman, D. S. Robinson, and T. J. Rathz *Rev. Sci. Instrum.* **76** (2005) 073901.
- [34] P.-F. Paradis, T. Ishikawa, and S. Yoda *J. Non-Cryst. Solids* **312-314** (2002) 309.
- [35] Y. J. Lü and B. Wie *J. Chem. Phys.* **125** (2006) 144503.
- [36] J. Granier and C. Potard *Proc. 6th Eur. Symp. Mater. Sci. Micrograv.* **ESA SP-256** (1987) 421.
- [37] P. H. Haumesser, J. P. G. et, J. Bancillon, M. Daniel, I. Campbell, and P. Jackson *Int. J. Thermophys.* **23** (2002) 1217.
- [38] P.-F. Paradis, T. Ishikawa, and S. Yoda *Meas. Sci. Technol.* **16** (2005) 452.
- [39] P.-F. Paradis, J. Yu, T. Ishikawa, T. Aoyama, S. Yoda, and J. Weber *J. Crystal Growth* **249** (2002) 523.
- [40] J. K. R. Weber, D. S. Hampton, D. F. L. Merkley, C. A. Rey, M. M. Zatarski, and P. C. Nordine *Rev. Sci. Instrum.* **65** (1994), no. 2, 456.
- [41] G. Mathiak, J. Brillo, I. Egry, I. Pozdnyakova, L. Hennet, D. Zanghi, A. Bytchkov, D. L. Price, and D. Thiaudière *Microgravity sci. technol.* **18** (2006) 67.
- [42] G. Mathiak, I. Egry, L. Hennet, D. Thiaudière, I. Pozdnyakova, and D. L. Price *Int. J. Thermophys.* **26** (2005) 1151.
- [43] L. Hennet, D. Thiaudière, M. Gailhanou, C. Landron, J. P. Coutures, and D. L. Price *Rev. Sci. Instrum.* **73** (2002) 124.

- [44] S. Ansell, S. Krishnan, J. K. R. Weber, J. J. Felten, P. C. Nordine, M. A. Beno, D. L. Price, and M.-L. Saboungi *Phys. Rev. Lett.* **78** (1997) 464.
- [45] G. Jacobs, I. Egry, K. Maier, D. Platzeka, J. Reske, and R. Frahm *Rev. Sci. Instrum.* **67** (1996) 3683.
- [46] C. Landron, L. Hennet, J. P. Coutures, M. Gailhanou, M. Gramond, J. F. Bézar, and D. L. Price *Europhys. Lett.* **44** (1998), no. 4, 429.
- [47] C. Landron, L. Hennet, T. Jenkins, G. Greaves, J.-P. Coutures, and A. Soper *Phys. Rev. Lett.* **86** (2001) 4839.
- [48] L. Hennet, C. Landron, P. Berthet, J. P. Coutures, T. Jenkins, C. Aletru, and N. Greaves *Jpn. J. Appl. Phys. Vol.* **38** (1999), no. 38-1, 115.
- [49] L. Hennet, I. Pozdnyakova, A. Bytchkov, V. Cristiglio, H. E. F. P. Palleau, G. J. Cuello, M. Johnson, P. Melin, D. Zanghi, S. Brassamin, J.-F. Brun, D. L. Price, and M.-L. Saboungi *Rev. Sci. Instr.* **77** (2006) 053903.
- [50] D. Marx and J. Hutter, *Ab Initio Molecular Dynamics : Theory and Implementation*. John von Neumann Institute for Computing, 2000.
- [51] M. Payne, M. Teter, D. Allan, T. Arias, and J. Joannopoulos *Rev. Mod. Phys.* **64** (1992) 1045.
- [52] A. Pasquarello *J. Phys. IV* **111** (2003) 373.
- [53] P. Hohenberg and W. Kohn *Phys. Rev.* **136** (1964) B864–871.
- [54] W. Kohn and L. J. Sham *Phys. Rev. A* **140** (1965) 1133–1138.
- [55] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof *Phys. Rev. Lett* **77** (1996) 3865–3868.
- [56] G. Kresse and J. Hafner *Phys. Rev. B* **47** (1993) 558.
- [57] G. Kresse and J. Furthmuller *Phys. Rev. B* **54** (1996) 11169.
- [58] G. Kresse and J. Furthmuller *Comput. Mater. Sci.* **6** (1996) 15.
- [59] T. Róg, K. Murzyn, K. Hinsien, and G. R. Kneller *J. Comput. Chem.* **24** (2003) 657.
- [60] D. L. Yu and D. Y. Tang *Opt. Laser Technol.* **35** (2003) 37.
- [61] G. Bressi, G. Carugno, E. Conti, C. Del Noce, and D. Iannuzzi *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **461** (2001) 361.
- [62] B. Henderson, H. G. Gallagher, T. P. J. Han, and M. A. Scott *J. Phys. : Cond. Matter* **12** (2000) 1927.
- [63] M. Gervais, S. Le Floch, J.-C. Rifflet, J. Coutures, and J.-P. Coutures *J. Am. Ceram. Soc.* **75** (1992) 3166–B.

- [64] J. Coutures, J.-C. Rifflet, D. Billard, and J.-P. Coutures *Eur. Space Agency Spec. Rep.* **256** (1987) 427.
- [65] M. C. Wilding and P. F. McMillan *J. Non-Cryst. Solids* **293-295** (2001) 357.
- [66] M. C. Wilding, P. F. McMillan, and A. Navrotsky *Physica A* **314** (2002) 379.
- [67] G. N. Greaves and S. Sen *Adv. Phys.* **56** (2007) 1–166.
- [68] P. F. McMillan, M. Wilson, and M. C. Wilding *J. Phys. : Cond. Matter* **15** (2003) 6105.
- [69] M. C. Wilding, C. J. Benmore, and P. F. McMillan *J. Non-Cryst. Solids* **297** (2002) 143.
- [70] M. Wilson and P. F. McMillan *Phys. Rev. B* **69** (2004) 054206.
- [71] J. P. Coutures, D. Massiot, C. Bessada, P. Echegut, J. C. Rifflet, and F. Taulelle *C. R. Acad. Sci.* **310** (1990) 1041.
- [72] X. Launay. PhD thesis, Université d'Orléans, 1997.
- [73] J. K. R. Weber, S. Krishnan, S. Ansell, A. D. Hixson, and P. C. Nordine *Phys. Rev. Lett.* **84** (2000) 3622.
- [74] C. Landron, L. Hennet, J. P. Coutures, M. Gailhanou, M. Gramond, and J.-F. Béarar *Europhys. Lett.* **44** (1998) 429.
- [75] S. L. Floch. PhD thesis, Université d'Orléans, 1994.
- [76] S. Ansell, S. Krishnan, J. Weber, J. Felten, P. Nordine, M. Beno, D. Price, and M.-L. Saboungi *Phys. Rev. Lett.* **78** (1997) 464.
- [77] S. Krishnan, L. Hennet, S. Jahn, T. A. Key, P. A. Madden, M.-L. Saboungi, and D. L. Price *Chem. Mater.* **17** (2005) 2662.
- [78] S. Krishnan, S. Ansell, and D. L. Price *J. Am. Ceram. Soc.* **81** (1998) 1967.
- [79] L. Hennet, D. Thiaudière, C. Landron, P. Melin, D. Price, J.-P. Coutures, J.-F. Béarar, and M.-L. Saboungi *Appl. Phys. Lett.* **83** (2003) 3305.
- [80] C. Landron, L. Hennet, D. Thiaudière, and D.-L. Price *Proceedings of the 11th International Symposium on Non Destructive Characterization of Materials* (2003) 207.
- [81] J. E. Shelby, C. M. Shaw, and M. S. Spess *J. Appl. Phys.* **66** (1989) 1149.
- [82] F. Wallenberger and S. Brown *Comp. Sci. Technol.* **51** (1994) 243.
- [83] L.-G. Hwa, C.-C. Chen, and S.-L. Hwang *Chin. J. Phys.* **35** (1997) 78.
- [84] T. Abel, J. A. Harrington, and P. R. Foy *Appl. Opt.* **33** (1994) 3919.
- [85] J. E. Shelby *J. Am. Ceram. Soc.* **68** (1985) 155.
- [86] P. L. Higby, R. J. Ginther, I. D. Aggarwal, and E. J. Friebele *J. Non-Cryst. Solids* **126** (1990) 209.

- [87] M. Badets, C. Bessada, P. Simon, D. Billard, A. Douy, D. Massiot, J. C. Rifflet, F. Taullelle, and J. P. Coutures, "Proc. VIIth European Symposium on Materials and Fluid Sciences in Microgravity,".
- [88] D. Massiot, D. Trumeau, B. Touzo, I. Farnan, J. C. Rifflet, A. Douy, and J. P. Coutures *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 16455.
- [89] D. R. Neuville, L. Cormier, V. Montouillout, and D. Massiot *J. Non-Cryst. Solids* **180** (2007) 353.
- [90] D. R. Neuville, L. Cormier, and D. Massiot *Chem. Geology* **229** (2006) 173.
- [91] D. R. Neuville, L. Cormier, A.-M. Flank, V. Briois, and D. Massiot *Chem. Geology* **213** (2004) 153.
- [92] C. J. Benmore, J. K. R. Weber, S. Sampath, J. Siewenie, J. Urquidi, and J. A. Tangeman *J. Phys. : Cond. Matter* **15** (2003) S2416.
- [93] A. C. Hannon and J. M. Parker *J. Non-Cryst. Solids* **274** (2000) 102.
- [94] B. Poe, P. McMillan, B. Coté, D. Massiot, and J. P. Coutures *Science* **259** (1993) 768.
- [95] B. Poe, P. McMillan, B. Coté, D. Massiot, and J. P. Coutures *J. Am. Ceram. Soc.* **77** (1994) 1832.
- [96] J. K. R. Weber, C. J. Benmore, J. A. Tangeman, J. Siewenie, and K. J. Hiera *J. Neut. Research* **11** (2003) 113.
- [97] W. Hoerkner and H. Mueller-Buschbaum *J. Inorg. Nucl. Chem.* **38** (1976) 983.
- [98] D. W. Goodwin and A. J. Lindop *Acta Cryst.* **B23** (1970) 1230.
- [99] P. Mondal and J. W. Jeffery *Acta Cryst.* **B31** (1975) 689.
- [100] R. Konings, K. Bakker, J. Boshoven, R. Conrad, and H. Hein *J. Nucl. Mater.* **254** (1998) 135.
- [101] Z. Li, S.-K. Chan, F. Garner, and R. Bradt *J. Nucl. Mater.* **210** (1995) 139.
- [102] N. Zorina and S. Kvitka *Kristallografiya* **13** (1968) 703.
- [103] S. D. Mo and W. Y. Ching *Phys. Rev. B* **54** (1996) 16555.
- [104] G. B. Andreozzi, F. Princivalle, H. Skogby, , and A. D. Giusta *Am. Min.* **85** (2000) 1164.
- [105] H. Maekawa, S. Kato, K. Kawamura, , and T. Yokokawa *Am. Min.* **82** (1997) 1125.
- [106] S. Jahn *American Mineralogist* **Submitted** (2007).
- [107] P. A. Madden, R. Heaton, A. Aguado, and S. Jahn *J. Mol. Struct. (Theochem)* **771** (2006) 9.
- [108] S. Jahn and P. A. Madden *Phys. Earth Planet. Int.* **162** (2007) 129.

- [109] A. Douy and P. Odier *Mat. Res. Bull.* **24** (1989) 1119.
- [110] H. E. Fischer, P. Palleau, and D. Feltin *Physica B* **74** (2000), no. 276-278, 93.
- [111] H. E. Fischer, G. J. Cuello, P. Palleau, D. Feltin, A. C. Barnes, Y. S. Badyal, and J. M. Simonson *Appl. Phys. A* **74** (2002) S160.

Titre : Caractérisation structurale d'aluminates fondus. Expérience et modélisation.

L'objectif de ce travail est l'étude structurale d'aluminates fondus par des mesures de diffusion de neutrons et de rayons X et par des simulations de dynamique moléculaires ab-initio (AIMD). Trois systèmes ont été plus précisément étudiés : $(Y_2O_3/CaO/MgO)-(Al_2O_3)$.

L'utilisation de fours conventionnels pour étudier l'état fondu présente plusieurs problèmes qui sont contournés par l'utilisation de technique sans contact. Ce travail utilise ainsi la lévitation aérodynamique associée à un chauffage par laser CO_2 . La simplicité et la compacité des dispositifs permettent de les associer facilement à diverses techniques expérimentales, notamment sur les sources de neutrons et les synchrotrons.

Dans le cas d'un liquide, l'étude structurale se limite à une détermination de l'arrangement moyen des premières couches d'atomes autour de chaque espèce atomique. Toutes les informations sont contenues dans le facteur de structure $S(Q)$ et la fonction de corrélation de paires $g(r)$ qui caractérise l'ordre local dans le matériau. Pour les trois systèmes étudiés, les données structurales obtenues concernent essentiellement les distances entre les atomes et les nombres de voisins.

Pour aller plus loin dans l'étude structurale de ces liquides, il est nécessaire d'utiliser des techniques de modélisation et nous avons effectué des simulations AIMD en utilisant le code VASP. Nous avons ainsi calculé les fonctions $S(Q)$ et $g(r)$ et obtenu des informations complémentaires sur les distributions angulaires des liaisons atomiques et des nombre de coordination.

Le bon accord trouvé entre les données expérimentales et les simulations confirme la fiabilité des modèles que nous avons utilisés.

Mots-clés : Aluminates fondus, Diffusion des rayons X, Diffusion des neutrons, Structure, Dynamique moléculaire.

Title : Structural characterisation of liquids aluminates oxides. Experiment and modelling.

The objective of this work is to study the structure of liquid aluminates by means of neutron and x-ray diffraction measurements and ab-initio molecular dynamics (AIMD) simulations. In particular, three systems have been investigated : $(Y_2O_3/CaO/MgO)-(Al_2O_3)$.

The use of conventional furnaces to study molten materials presents various problems which have led to the development of containerless techniques. In this work the aerodynamic levitation method associated with a CO_2 laser heating is used. The simplicity and compactness of the device make it possible to integrate it easily in different kinds of experiments and notably at synchrotron and neutron sources.

With high temperature liquids, the structural investigation is limited to the description of the mean arrangement of the atoms around each atomic species. All this information is contained in the total structure factor $S(Q)$ and the pair distribution function $g(r)$ which characterises the local order in the material. From the diffraction measurements obtained with the three studied systems, we derived essentially the interatomic distances and coordination numbers.

To go further in the structural study of these liquids, it is necessary to use modelling techniques, and we performed AIMD calculations using the VASP code. We have calculated the $S(Q)$ and $g(r)$ functions and furthermore complementary information on the distributions of atomic bond angles and coordination numbers have been also extracted from the simulations.

The good agreement between the diffraction data and the numerical simulations confirm the reliability of the AIMD models.

Keywords : Liquid aluminates, Neutron diffraction, X-ray diffraction, Structure, Molecular Dynamics.

CEMHTI

Conditions Extrêmes et Matériaux :

Haute Température et Irradiation, Site Haute Température

1d avenue de la Recherche Scientifique, 45071 Orléans Cedex 2, France.

ILL

Institut Laue Langevin

6 rue Jules Horowitz BP 156 F-38042 Grenoble Cedex 9, France.

