

Structure de verres de silicophosphate dopés europium : analyse par spectroscopie optique et simulation de dynamique moléculaire

F. Ben Slimen, Nathalie Gaumer, Xavier Bidault, Stéphane Chaussedent, M.
Haouari, H. Ben Ouada

► **To cite this version:**

F. Ben Slimen, Nathalie Gaumer, Xavier Bidault, Stéphane Chaussedent, M. Haouari, et al.. Structure de verres de silicophosphate dopés europium : analyse par spectroscopie optique et simulation de dynamique moléculaire. Journées plénières de l'Union pour la Science et la Technologie Verrières (USTV) et du GDV Verres, Oct 2014, Baccarat, France. 2014. hal-03210710

HAL Id: hal-03210710

<https://hal.univ-angers.fr/hal-03210710>

Submitted on 28 Apr 2021

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

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

Structure de verres de silicophosphate dopés europium : analyse par spectroscopie optique et simulation de dynamique moléculaire

F. Ben Slimen^{1,2}, N. Gaumer¹, X. Bidault¹, S. Chausse¹, M. Haouari², H. Ben Ouada²

¹ Laboratoire de photonique d'Angers, Université d'Angers, 2, bd Lavoisier. F-49045 Angers Cedex, France

² Laboratoire des Interfaces et Matériaux Avancés, Université de Monastir, 5019 Monastir, Tunisie

E-mail: fedia.benslimen@etud.univ-angers.fr

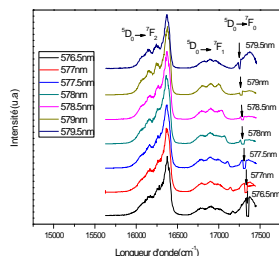
Introduction

Des échantillons de verres de silicophosphate dopés Eu^{3+} ont été synthétisés par voie sol-gel en faisant varier les rapports molaires $\text{P}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ et $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. Le rôle du phosphate sur la structure du verre, et plus particulièrement sur l'environnement local des ions luminescents, a été examiné en réalisant des spectres d'émission de fluorescence, des mesures de déclin de fluorescence et en utilisant la technique d'affinement de raies de fluorescence. Il en résulte qu'au moins deux types de site sont occupés par l'europium dans la silice codopée, chacun d'eux se distinguant a priori par leur structuration locale.

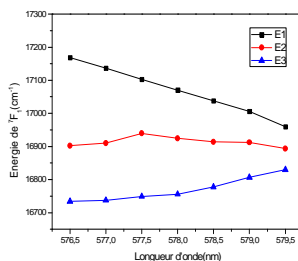
Afin de comprendre et caractériser cette structuration, des simulations par dynamique moléculaire ont été réalisées en reproduisant les compositions étudiées expérimentalement. L'analyse des fonctions de distribution radiale et les statistiques de coordination calculées à partir des structures modélisées montrent que le codopage en phosphate ne semble pas affecter la tendance à l'agrégation des ions terre rare mais que le phosphore, comme c'est le cas de l'aluminium [1] joue un rôle prépondérant dans l'environnement local de Eu^{3+} .

Spectroscopie Optique

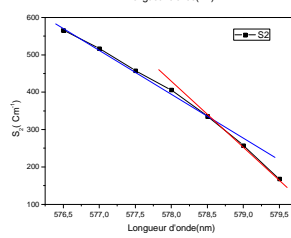
Des spectres d'affinement de raies de fluorescence (FLN) ont été mesurés à partir d'un échantillon de composition $\text{Si/P/Eu} = 1/0,1/0,01$ obtenu par voie sol-gel et densifié à 900°C . Les mesures ont été obtenus par excitation sélective dans la bande d'absorption ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$.



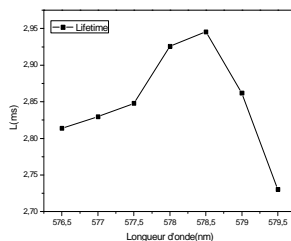
En fonction de la longueur d'onde d'excitation dans la bande ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$, les 3 composantes dues au splitting du niveau ${}^7\text{F}_1$ évoluent et se déduisent des spectres FLN. Cette évolution du splitting est liée à la diversité des sites occupés par l'ion terre rare.



En lien direct avec le splitting du niveau ${}^7\text{F}_1$, la force de champ cristallin (paramètre S_2) évolue aussi avec la longueur d'onde d'excitation. On peut noter l'existence de 2 régimes d'évolution. Ce verre codopé présente alors un comportement intermédiaire entre celui d'un phosphate pur et celui d'un silicate pur [2].



Les mesures du déclin de luminescence ont été relevées à 612 nm dans la bande ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ à 77K, en fonction de la longueur d'onde d'excitation dans la bande ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$. Les résultats confirment les 2 régimes d'évolution..



Conclusion

L'effet du phosphate comme codopant dans les verres de silice dopés europium a été analysé en utilisant la technique de FLN et les mesures de déclin de fluorescence pour différentes longueurs d'onde d'excitation. Ces mesures expérimentales conduisent à supposer l'existence de deux classes de sites occupés par Eu^{3+} . Les simulations par dynamique moléculaire confirment cette hypothèse en révélant deux types de site qui se distinguent par la proportion d'oxygène pontants / non pontants dans la 1^{re} sphère de coordination de Eu^{3+} .

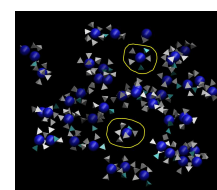
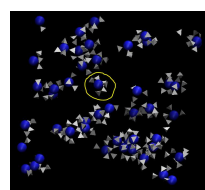
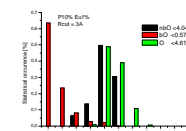
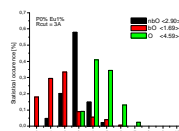
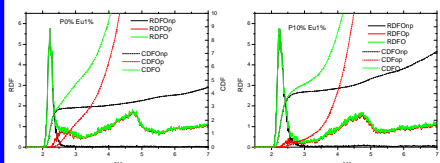
Dynamique Moléculaire

Des simulations par dynamique moléculaire ont été réalisées en utilisant un potentiel de Buckingham pour les interactions à 2 corps et un potentiel de forme harmonique pour les interactions à 3 corps (P-O-P et O-P-O). Les paramètres utilisés sont issus de travaux antérieurs [3-4].

$$V_{ij}(r) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r} + A_{ij} \exp\left(-\frac{r}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r^6}$$

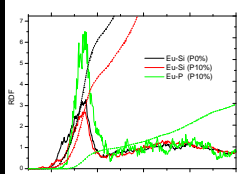
$$V_{ij}(\theta) = \frac{1}{2} k_{ij} (\theta_{ij} - \theta)^2$$

Le phosphore joue un rôle déterminant dans la nature des oxygènes premiers voisins de Eu : il augmente le nombre d'oxygène non pontants et réduit celui des oxygène pontants. La coordination moyenne reste inchangée dans l'échantillon contenant 10% de phosphore. Ces constats marquent une différence entre l'effet du phosphore et celui de l'aluminium [1,5].



P0% Eu1%

P10% Eu1%



Le phosphore est particulièrement présent dans la seconde sphère de coordination de Eu^{3+} . Cette présence génère 2 classes de sites se distinguant par la constitution de leur 1^{re} sphère de coordination où : (i) les oxygènes sont tous non pontants (plus de 60% des sites) ; (ii) au moins un oxygène est pontant, les autres non pontants (moins de 40% des sites). Comme l'aluminium, le phosphore ne présente pas d'effet dispersif notable sur l'agrégation des ions terre rare dans les simulations.

References

- [1] A. Monteil *et al.*, Journal of Non-Crystalline Solids **348**, 44-50 (2004).
- [2] R. Balda *et al.*, Physical Review B **54**, 17 (2006).
- [3] G. Mountjoy *et al.*, Journal of Non-Crystalline Solids **357**, 2522-2529 (2011).
- [4] J. Du *et al.*, Journal of Non-Crystalline Solids **357**, 2235-2240 (2011).
- [5] A. Saitoh *et al.*, Journal of Physical Chemistry B **110**, 7617-7620 (2006).