



Etude de la structure des verres des systèmes TeO₂-M_xO_y (M = Ti, TI) par diffusion totale des rayons X et dynamique moléculaire

Lyna Torzuoli

► To cite this version:

Lyna Torzuoli. Etude de la structure des verres des systèmes TeO₂-M_xO_y (M = Ti, TI) par diffusion totale des rayons X et dynamique moléculaire. Matériaux. Université de Limoges, 2020. Français. NNT : 2020LIMO0072 . tel-03151273

HAL Id: tel-03151273

<https://theses.hal.science/tel-03151273>

Submitted on 24 Feb 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.



École doctorale 609 : Sciences et Ingénierie des Matériaux, Mécanique,
Énergétique (SIMME)

Thèse pour obtenir le grade de docteur de l'Université de Limoges

Spécialité doctorale Matériaux céramiques et traitements de surface

présentée et soutenue par

Lyna TORZUOLI

le 3 décembre 2020

Étude de la structure des verres des systèmes $\text{TeO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Tl}$) par diffusion totale des rayons X et dynamique moléculaire

Thèse encadrée par : **David HAMANI**, **Assil BOUZID** et **Olivier MASSON**

Jury

Evelyne MARTIN,	Directrice de recherche CNRS, ICube, Strasbourg	Rapporteuse
Andrea PIARRISTEGUY,	Maître de conférences HDR, ICGM, Montpellier	Rapporteuse
Guido ORI,	Chargé de recherche CNRS, IPCMS, Strasbourg	Examineur
Philippe THOMAS,	Directeur de recherche CNRS, IRCER, Limoges	Examineur
David HAMANI,	Maître de conférences, IRCER, Limoges	Examineur
Olivier MASSON,	Professeur, IRCER, Limoges	Examineur
Assil BOUZID,	Chargé de recherche CNRS, IRCER, Limoges	Invité

IRCER

UMR CNRS 7315

12 rue Atlantis, 87068 Limoges, France

A mon premier cercle,

"And the stars look very different today"
- David Bowie

Remerciements

Ces travaux de thèse ont été réalisés à la Faculté des Sciences et Techniques de Limoges, au sein de l'Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER), anciennement laboratoire de Sciences des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS), dirigé successivement par Thierry Chartier et Philippe Thomas. J'ai plus particulièrement eu la chance de travailler au sein de l'axe 3 "Organisation structurale multi-échelle des matériaux", dirigé successivement par Philippe Thomas et Olivier Masson.

Je tiens dans un premier temps à remercier Evelyne Martin (directrice de recherche CNRS à l'ICube, Strasbourg) et Andrea Piarristeguy (maître de conférences HDR à l'ICGM, Montpellier) d'avoir accepté de rapporter ces travaux de thèse. Je remercie également Guido Ori (chargé de recherche CNRS à l'IPCMS, Strasbourg) d'avoir accepté d'examiner cette thèse. Enfin, je remercie Philippe Thomas d'avoir présidé, avec brio, ma soutenance de thèse.

J'adresse mes remerciements à l'équipe qui m'a suivie et encadrée tout au long de ce doctorat : David Hamani, Assil Bouzid et Olivier Masson. Merci pour votre aide, votre soutien scientifique et vos conseils. Je tiens à saluer votre gentillesse, et votre soutien humain dans des moments qui n'ont pas toujours été faciles. Merci à Philippe Thomas, qui m'a accordé sa confiance et m'a accueillie au sein de l'axe 3 dès la fin de ma licence, avec qui j'ai vécu de super congrès et de super moments, plus généralement.

La thèse, c'est de la recherche mais aussi beaucoup d'échanges (et des litres de café et de thé). Je tiens à remercier toutes les personnes avec qui j'ai eu la chance

d'échanger durant cette période : Julie Cornette, Jenny Jouin, Richard Mayet, Maggy Colas, Marina Soustre, Marion Vandenhende, Emeline Renaudie, Marc Souilah, Jean-René Duclère, Etienne Laborde, Pierre Carles, Alexandre Boule, Abid Berghout, Chantal Damia, Damien André, Fabien Rémondière, Sébastien Chenu, Olivier Noguera, etc...

Il y aurait beaucoup de choses à dire, à raconter. Trop pour faire la liste ici. Merci d'avoir fait de mon quart de siècle un moment pailleté grâce à ce formidable chapeau de catherinette, merci pour les leçons de tarot (je fais encore des cauchemars de garde contre en solo). Grâce à vous, je garde "le pep".

Un très grand merci à Pamela Bathias (on croise les doigts pour un concert de Metallica, et je n'oublie pas les dinosaures rouleau de scotch et agrafeuse!) ainsi qu'à Hélène Mémy, Nadine Tchefranoff, Béatrice Derory et Nicolas Calvé.

Merci aux copains de galère, Vincent, Jordan, Virginie, Benjamin, Alice, Reda, Mégane, Jonathan, Morgane, Charlène, Mickaël...

Au bureau 204... Je pense pouvoir dire sans exagérer que c'est le meilleur bureau du labo. Tant pour le thé qu'il abrite en quantité certaine que pour les gens qu'il contient ou a contenu. Jess : the man, the legend. Morgane, merci encore pour les paillettes..! Alexandre, les mains dans les poches. Claire Mamie de la raffinerie. Lova, le maître du cache-cache. Anis, le petit nouveau que je n'ai pas trop effrayé j'espère.

Alex, quelle chance que d'avoir été placée dans ton bureau! Merci pour tout, merci à la biche et à Phil Collins. On se souviendra des concerts passés (on salue les gens présents au concert de Metallica notamment). Vivement nos futures aventures! C'est la base.

Claire, merci pour ton soutien, merci pour Elton Coffe et Jean-Pierre John! Ton talent de pâtissière a été salvateur, avec une pensée particulière pour les kanelbullar en sortie de soutenance.

Merci à Jenny, Jean-François et Gabriel pour les après-midi jeux (Cthulhu fh-tagn). Merci à Julie pour tout, et pour les virées tissus. Merci à Richard pour la photo de la diff' totale. Merci à Fabien pour les messages de menaces (ça y est, c'est public!). Merci à Arthur et Vincent, les templiers, pour les conseils ludiques, les parties de Magic (un peu trop rares sur la fin). Merci à Jonathan et Armelle, vous avez été bien courageux de suivre ma soutenance! Mehdi, on devait couper les ponts après la L1, c'est raté, et c'est tant mieux. Merci à Jordan, mon répertoire ne ment pas, t'es un mec trop cool.

Un grand merci aussi aux copains de Fontainebleau : Enoal, William, Davy, Ptit Nico et Antoine notamment. Pour Magic, pour plein de choses. William, merci pour ton soutien moral, we do it for Yawg.

Fanny... Monique, je crois que ça résume (DEZOURS). Vincent (Meta), merci de m'avoir poussée, il y a bien des années de ça. Alexandre, Adrien, Morgane, Gaëlle, Bryan, Loïc, Corentin, Noémie, Camille, Nolwenn, Clément, Bastien, Théo, Clément, Gwen, Quentin, Emeric... Je pense à vous. Une grosse pensée pour Mathieu. Force à Clément.

Et bien évidemment, un immense merci à ma famille. Maman, Papa, mon frère Pietro. Vous m'avez toujours soutenue dans tout ce que j'ai fait et tenté, sans limite, malgré mon caractère de... Torzuoli. Vous avez cru en moi quand moi-même je n'y croyais pas. Et ça, c'est une chance. À mon Papa, qui est parti pendant cette thèse, ça y est : Dottore Torzuoli. Merci à ma mamie Juliette et à ma tante Christine, qui, même si elles ne savaient pas trop ce que je faisais, m'ont soutenue. Merci à ma famille, plus largement. Une grosse pensée pour papy Jeannot, mamie Jacqueline et papy Pietro, mon tonton Dominique ainsi que pour mon oncle Angelo.

Merci à mes chats, Carat et Pixelle qui m'ont soutenue en dormant sur mes notes, en dormant sur mon clavier, en dormant sur mes publis, bref, en dormant.

*The risk I took was calculated,
but man,
am I bad at math.*

Table des matières	xi
Introduction générale	1
1 État de l'art des matériaux à base de dioxyde de tellure TeO_2	5
1.1 Généralité sur l'état vitreux	7
1.1.1 Transition vitreuse	8
1.1.2 Description thermodynamique de la séparation de phases	12
1.1.3 Théories prédictives d'une microségrégation ou d'une séparation de phases dans les verres	14
1.2 Matériaux à base de TeO_2	18
1.2.1 Propriétés des verres à base de TeO_2	18
1.2.2 Les variétés polymorphiques cristallines de TeO_2	20
1.2.3 Phases cristallines à base de TeO_2	23
1.2.4 Structure des verres à base de TeO_2	26
1.3 Composés cristallins et vitreux dans les systèmes $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O}$ et $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$	29
1.3.1 Système binaire $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O}$	30
1.3.2 Système binaire $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$	33
1.4 Homogénéité, séparation de phases ou microségrégation ?	47
2 Synthèse des échantillons vitreux TeO_2, $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O}$ et $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$ et méthodes de caractérisation structurale	53
2.1 Synthèse du verre pur TeO_2 et des verres des systèmes $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O}$ et $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$	55
2.2 Diffraction des rayons X conventionnelle	57
2.3 Diffusion totale des rayons X	60
2.3.1 Diffusion de Bragg et diffusion diffuse	60
2.3.2 La fonction de distribution de paires (PDF)	63

2.3.3	Cas des systèmes polyatomiques	64
2.3.4	Montages expérimentaux et traitement des données	65
2.4	Spectroscopie Raman	69
2.4.1	Présentation de la technique	69
2.4.2	Résultats	71
2.5	Mesure expérimentale de la masse volumique	73
2.6	Principe de la simulation par dynamique moléculaire	73
3	Affinement d'un jeu de potentiels interatomiques pour le système	
	Te(IV)-O	81
3.1	Forme des potentiels interatomiques	83
3.2	Principe de l'affinement des potentiels interatomiques	86
3.3	Validation des potentiels	91
3.3.1	Transférabilité des potentiels aux phases cristallisées à base de TeO ₂	91
3.3.2	Simulation par dynamique moléculaire du verre pur de TeO ₂	100
4	Analyse structurale des verres des systèmes binaires TeO₂-Tl₂O et TeO₂-	
	TiO₂	115
4.1	Étude structurale des verres du système TeO ₂ -Tl ₂ O par diffusion totale des rayons X	117
4.2	Étude structurale des verres du système TeO ₂ -TiO ₂ par diffusion totale des rayons X et dynamique moléculaire	122
4.2.1	Étude structurale des PDFs expérimentales du système TeO ₂ -TiO ₂ par diffusion totale des rayons X	122
4.2.2	Simulations structurales par dynamique moléculaire	137
	Conclusion générale	161
	Références bibliographiques	165

Le développement rapide de systèmes de télécommunication tout-optique, l'utilisation d'amplificateurs, de modulateurs optiques, a engendré une augmentation des recherches du matériau optimal présentant les propriétés physiques adéquates pour de telles utilisations.

Parmi les matériaux prometteurs pour des applications dans les systèmes optiques, les verres d'oxydes de métaux lourds (comme TeO_2) avec ajout d'un oxyde de métal de transition (comme TiO_2) et dopés avec un ion de terre rare se distinguent le plus, du fait de leurs caractéristiques physiques remarquables.

Les verres à base de dioxyde de tellure TeO_2 (aussi appelés verres tellurites), de germanium et d'antimoine font partie des verres à base de métaux lourds les plus attractifs du fait de leurs larges transmittances, de leurs fortes réponses non-linéaires et de leurs capacités à accepter des ions de terres rares dans leurs réseaux vitreux. Les verres tellurites notamment sont des matériaux de choix pour les chercheurs dans le domaine de la photonique, et ce, depuis de nombreuses années. Ils peuvent être élaborés sous différentes formes comme des massifs, des films, des fibres optiques, *etc.* grâce aux bonnes propriétés chimiques et thermiques apportées par la multitude de compositions synthétisables. Ces verres sont des candidats intéressants en tant que matériaux pour les systèmes optiques du fait de leurs bonnes stabilités chimiques, de leurs résistances mécaniques importantes, de leurs larges fenêtres de transmittance optique (entre 360 et 6000 nm), de leurs indices de réfraction linéaires importants ($\simeq 2$), de leurs constantes diélectriques élevées, ainsi que de leurs fortes valeurs de susceptibilité optique non-linéaire d'ordre trois χ^3 , qui sont 10 à 50 fois supérieures à celles des verres à base de SiO_2 [1–7].

Le dioxyde de tellure est connu comme étant un formateur de verre conditionnel et nécessite l'utilisation de méthodes de trempe rapide pour former un verre après fusion. L'échantillon n'est obtenu qu'en faible quantité et présente de faibles résistances thermique et mécanique, mais ceci peut être amélioré avec l'ajout d'un ou plusieurs oxydes modificateurs. Cet ajout peut cependant entraîner une modification des propriétés optiques du verre de dioxyde de tellure pur. Afin de comprendre l'origine de cette modification,

il est primordial de connaître la structure des verres et pour cela, il est nécessaire de se baser sur la connaissance des structures des phases cristallisées de composition identique ou proche.

Les propriétés remarquables des verres à base de dioxyde de tellure constituent un des domaines de recherche du laboratoire IRCER (anciennement SPCTS). Les différentes études au laboratoire ont permis de mettre en lumière les origines structurales des propriétés des verres tellurites : la contribution de la paire électronique libre du cation Te^{4+} et l'influence des ordres à courte et moyenne distances dans les verres.

Ce travail de thèse s'inscrit dans cette problématique et se focalise sur la compréhension de l'évolution de la structure des verres à base de dioxyde de tellure avec l'ajout d'oxyde modificateur afin de comprendre l'origine des propriétés optiques exceptionnelles de ces matériaux. Ce type d'étude structurale nécessite l'utilisation de techniques de caractérisation expérimentales adaptées, comme la spectroscopie Raman et la diffusion totale des rayons X ou des neutrons. L'utilisation de la diffusion totale des rayons X permet l'obtention des fonctions de distributions de paires atomiques (PDFs) caractéristiques de l'ordre à courte et moyenne distances dans les échantillons et constitue donc une méthode de choix pour l'étude structurale des matériaux amorphes. Le couplage de cette technique à des méthodes de simulation à l'échelle atomique, telles que la dynamique moléculaire, est particulièrement intéressant. Il permet en effet de construire des modèles structuraux réalistes reproduisant le plus fidèlement possible les données expérimentales.

Ce manuscrit est organisé en quatre chapitres.

Le premier chapitre est consacré à l'état de l'art sur les matériaux étudiés lors de ce travail. Une description de la structure et des propriétés des matériaux cristallins et vitreux à base de dioxyde de tellure est présentée. Une attention particulière est portée sur les phases cristallines et vitreuses de dioxyde de tellure, ainsi que sur les systèmes binaires abordés dans ce travail : $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O}$ et $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$. Les oxydes de thallium (Tl_2O) et de titane (TiO_2) ont été sélectionnés de par leur impact significativement différent sur la structure du réseau de TeO_2 . La problématique d'une éventuelle séparation de phases ou microségrégation dans ces verres est abordée.

Le deuxième chapitre se consacre à la présentation de la méthode de synthèse utilisée pour la réalisation des échantillons vitreux de TeO_2 , $(100-x)\text{TeO}_2\text{-}x\text{Tl}_2\text{O}$ et $(100-x)\text{TeO}_2\text{-}x\text{TiO}_2$ et des méthodes de caractérisation structurale employées : les techniques expérimentales (diffraction des rayons X, spectroscopie Raman, diffusion totale des rayons X) et dynamique moléculaire classique. Afin de vérifier le caractère amorphe et l'homogénéité des échantillons synthétisés, des expériences de diffraction des rayons X et de spectroscopie Raman sont effectuées. Un bref rappel du principe de ces deux méthodes d'analyse est proposé, ainsi qu'une description des conditions d'analyse des différents échantillons. La technique de diffusion totale des rayons X et le principe de l'obtention des fonctions de distribution de paires sont présentés, suivi de la description des montages expérimentaux.

taux utilisés pour cette analyse. Pour clore ce chapitre, la méthode de simulation par dynamique moléculaire classique est présentée.

Dans le troisième chapitre, nous nous intéressons à l'affinement du jeu de potentiels interatomiques du système Te-O déterminé précédemment au sein de l'équipe. En effet, dans le cadre de l'utilisation de la dynamique moléculaire classique, l'utilisation de potentiels interatomiques pertinents est nécessaire afin de décrire correctement les interactions entre les atomes constituant le système. Dans cette optique, la forme des potentiels utilisés et la méthode d'affinement sont décrites. Les paramètres du seul potentiel Te-O connu à ce jour sont affinés pour ce travail en se basant sur trois polymorphes du dioxyde de tellure. La validité de cette nouvelle paramétrisation est vérifiée en étudiant sa transférabilité vers les structures de différentes phases cristallisées à base de dioxyde de tellure connues. Enfin, le jeu de potentiels est appliqué au composé vitreux TeO_2 afin de comparer les résultats structuraux obtenus à ceux de la littérature.

Le quatrième et dernier chapitre se consacre à l'étude des systèmes binaires vitreux d'intérêt dans ce manuscrit. L'évolution de la structure avec l'ajout de Tl_2O dans le système $(100-x)\text{TeO}_2-x\text{Tl}_2\text{O}$ est suivie d'un point de vue expérimental avec l'évolution des fonctions de distribution de paires. Et enfin, nous utilisons le jeu de potentiels pour le système Te(IV)-O obtenu dans le troisième chapitre afin de simuler par dynamique moléculaire classique la structure des verres du système binaire $(100-x)\text{TeO}_2-x\text{TiO}_2$. Les fonctions de distribution de paires calculées à partir des structures simulées sont comparées aux résultats expérimentaux obtenus par diffusion totale des rayons X. L'analyse structurale de chaque composition est menée (distances interatomiques, valence de liaison, angles de liaisons, types d'unités structurales et enchaînements des unités structurales).

CHAPITRE 1

État de l'art des matériaux à base de dioxyde de tellure TeO_2

Ce chapitre est consacré à l'état de l'art sur les matériaux à base de dioxyde de tellure TeO_2 . Nous présentons tout d'abord une description générale de l'état vitreux, suivie d'une description de la structure des matériaux vitreux à base de TeO_2 en s'appuyant sur les phases cristallines de même composition ou de composition proche. Enfin nous décrivons les deux systèmes d'intérêt de ce travail, $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O}$ et $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$ et abordons la problématique d'une éventuelle séparation de phases ou microségrégation.

1.1 Généralité sur l'état vitreux

Les verres sont étudiés depuis plusieurs siècles dans le cadre de nombreuses applications. L'état vitreux définit une classe de matériaux solides, amorphes et présentant une température de transition vitreuse. Autrement dit, ce sont des solides caractérisés par un arrangement atomique ne présentant pas d'ordre à longue distance, ressemblant structuralement plus à des liquides qu'à des cristaux.

Zanotto et Mauro [8] ont récemment proposé une définition de l'état vitreux :

Glass is a nonequilibrium, noncrystalline condensed state of matter that exhibits a glass transition. The structure of glasses is similar to that of their parent supercooled liquids (SCL), and they spontaneously relax toward the SCL state. Their ultimate fate is to solidify, *i.e.*, crystallize.

que l'on peut traduire par :

Le verre est un état de la matière hors équilibre, non cristallisé qui présente une transition vitreuse. La structure des verres est similaire à celle de leurs liquides parents surfondus. Les verres tendent à spontanément se relaxer vers l'état surfondu. Leur état final est la cristallisation.

Les deux premières théories rapportées pour décrire la structure du verre sont la théorie des cristallites et la théorie d'un réseau aléatoire continu "Continuous Random Network Theory" (CRN).

La théorie des cristallites proposée par Frankenheim en 1835 [9] et Lebedev en 1921 [10] décrit le verre comme un agrégat de cristaux dispersés et non pas comme un liquide surfondu refroidi. Dans ce modèle, des groupements d'atomes reflétant la structure d'une phase cristalline seraient liés entre eux par des régions présentant de fortes distorsions. Ce modèle introduit la notion d'inhomogénéité dans les verres.

Rosenhain en 1927 [11], Zachariasen en 1932 [12] et Warren en 1933 [13] ont proposé le modèle CRN dans lequel le verre est formé par un réseau désordonné d'atomes liés entre eux de façon continue, c'est-à-dire sans liaison pendante, par des liaisons directionnelles. Le verre oxyde est alors construit à partir des polyèdres de coordination anioniques (formés autour des cations) qui s'enchaînent de façon continue et selon des orientations variables

de sorte à former un réseau sans ordre à longue distance. Les polyèdres présentent quant à eux des distorsions plus ou moins importantes. Un tel modèle est illustré en figure 1.1.

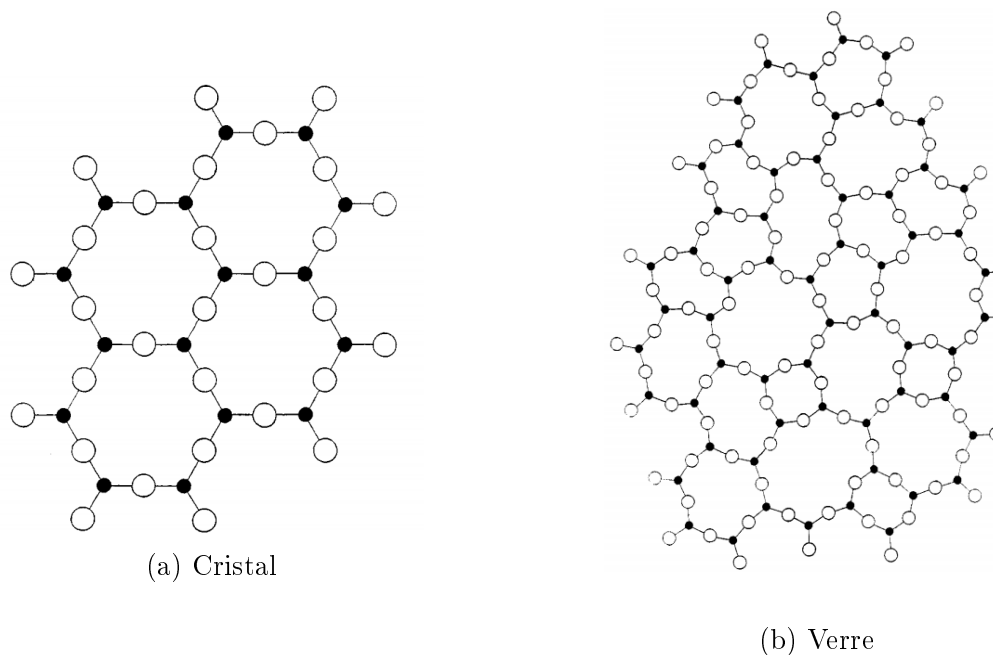


FIGURE 1.1 – Illustration du modèle de Zachariasen pour un composé A_2O_3 : (a) modèle de la phase cristallisée de composition A_2O_3 , (b) modèle d'un verre de même composition [12].

1.1.1 Transition vitreuse

On peut définir la température de fusion (T_m) d'un composé comme la température au delà de laquelle l'état liquide est thermodynamiquement stable et en deçà de laquelle c'est l'état solide qui est stable. Le verre peut être obtenu *via* le refroidissement brutal (ou trempe) d'un composé depuis l'état liquide (au delà de T_m). L'aptitude d'un composé à vitrifier dépend d'une part de la nature chimique de celui-ci et d'autre part de la vitesse de trempe : si la vitesse de trempe est faible, le liquide peut cristalliser tandis que si cette vitesse est suffisamment élevée, la cristallisation pourra être partiellement ou totalement évitée. La température de transition vitreuse est une température caractéristique de l'état vitreux. La mise en évidence de la transition vitreuse est faite à l'aide d'un diagramme volume spécifique ou enthalpie en fonction de la température. Un exemple en est donné en figure 1.2. Lors du refroidissement, le volume spécifique diminue puis deux phénomènes peuvent se produire :

- si le refroidissement est lent : on observe une variation brutale du volume à T_m puis une nouvelle contraction du volume. C'est le solide cristallin (possédant un ordre à longue distance) qui est thermodynamiquement stable.
- si le refroidissement est assez rapide : le liquide passe par un état métastable (liquide surfondu) dans lequel le composé reste à l'état liquide malgré une tempé-

rature inférieure à la température de fusion T_m . Quand la température diminue, la viscosité augmente rendant la mobilité des atomes difficile, et à partir de la température de transition vitreuse T_g , la pente de la courbe de volume spécifique ou enthalpie diminue pour se rapprocher de celle du solide cristallin. Dans ce cas, le verre existe en-dessous de T_g . Il est thermodynamiquement instable et tend à se relaxer vers l'état de liquide surfondu puis de solide cristallin quand la température est différente de 0K.

La température de transition vitreuse T_g est fonction de la vitesse de trempe. Ainsi, on peut parler d'intervalle de transition vitreuse. Plus la vitesse de trempe est lente, plus la température de transition vitreuse est faible, le système mettant plus de temps à sortir de l'état d'équilibre métastable de liquide surfondu. En pratique, la dépendance de la température de transition vitreuse à la vitesse de trempe est assez faible : si la vitesse de trempe change d'un ordre de grandeur, la température de transition vitreuse ne changera que de 3 à 5°C [14].

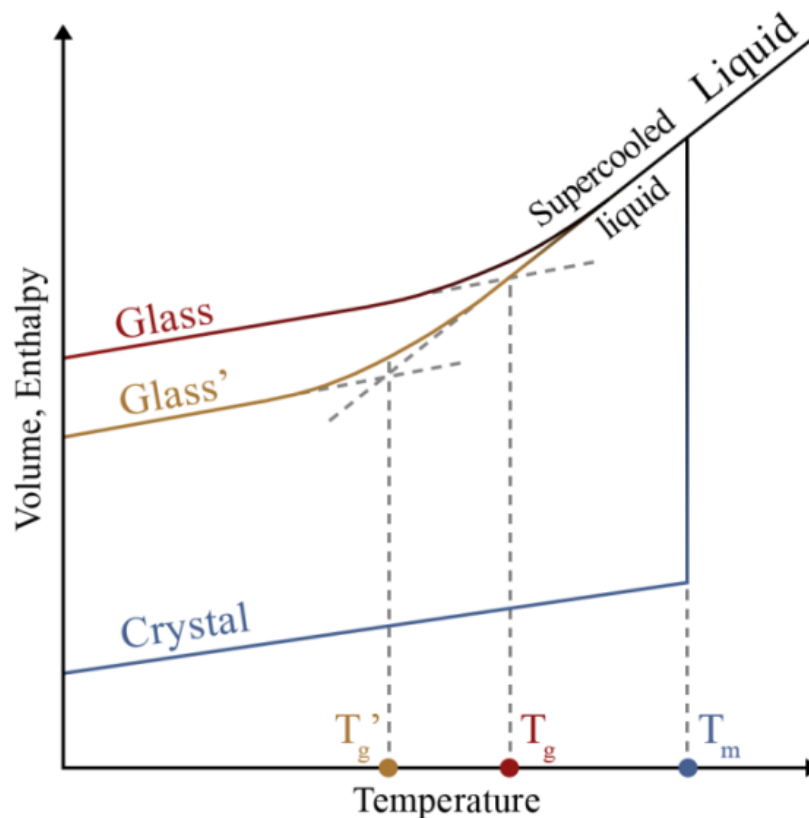


FIGURE 1.2 – Diagramme volume spécifique ou enthalpie en fonction de la température pour deux verres (glass et glass'), avec des vitesses de trempe différentes et pour un cristal. La vitesse de refroidissement dans le cas de glass' est plus faible que celle de glass, entraînant une température de transition vitreuse inférieure pour glass'.

Modification du réseau vitreux

La structure d'un verre peut être altérée par des modificateurs de réseau, tels que des oxydes de métaux alcalins ou alcalino-terreux. L'ajout d'un modificateur de réseau provient de la volonté de modifier les propriétés physiques ou mécaniques des verres. Par exemple, dans le cas d'un verre de silice SiO_2 , l'ajout d'éléments chimiques différents peut permettre de diminuer de manière importante la température de fusion du mélange.

Les verres d'oxydes regroupent la majorité des verres inorganiques. Leurs larges domaines d'applications permettent de les retrouver dans la vie courante mais aussi dans des domaines plus précis tels que les systèmes optiques, la télécommunication ou la verrerie de laboratoire. La plupart du temps, ils sont préparés par mélange d'oxydes formateurs de réseau (silicates, borates, *etc.*) et d'oxydes modificateurs (oxydes de métaux de transition, d'alcalins, *etc.*). Bien que le lien entre la composition et les propriétés des verres ait souvent été étudié dans la littérature [15–17], aucune théorie générale n'existe pour relier structure et propriétés.

Selon différentes théories classiques sur la structure des verres [18], les cations modificateurs de taille conséquente remplissent tous les espaces créés par le réseau de formateur de verre de manière uniforme (par exemple, l'intérieur des anneaux créés par les tétraèdres liés par les sommets dans les verres à base de SiO_2). Parmi les cations qui entrent dans la composition du verre, Zachariasen [12] suggéra de classer les cations en trois catégories :

- Les formateurs de verre tels que Si^{4+} , P^{5+} , B^{3+} , Ge^{4+} , *etc.* forment la base du réseau vitreux. Ils ont généralement une coordinence faible de 3 à 4.
- Les modificateurs de réseau tels que Li^+ , Na^+ , K^+ , *etc.* sont présents, la majorité du temps, sous forme d'ions altérant le réseau vitreux, et réduisent souvent sa connectivité. Ils ont des coordinences supérieures aux formateurs de verre (souvent > 6).
- Les intermédiaires tels que Zn^{2+} , Nb^{5+} , Te^{4+} , *etc.* peuvent se comporter comme des formateurs de réseau ou comme des modificateurs, selon les cations apportés par les oxydes composant le verre. Selon la composition vitreuse, ils peuvent aussi bien renforcer la structure du réseau (par exemple en formant des tétraèdres) comme entraîner une dépolymérisation du réseau comme les modificateurs.

L'effet des modifications structurales du réseau vitreux sur les propriétés est variable et dépend généralement de la propriété considérée. Nous donnons ici le cas de l'effet sur T_g . Cette température est affectée par l'ajout d'un oxyde modificateur selon au moins trois facteurs [19] :

- La réduction de la densité de liaisons covalentes dans le réseau du formateur de verre (diminution de la connectivité, dépolymérisation ou déréticulation)
- Un changement du nombre et de la force des liaisons cation formateur-oxygène
- Un changement de la densité des atomes d'oxygène dans le réseau vitreux

Le modèle de Zachariasen présenté précédemment ne prend pas en considération les systèmes à plusieurs cations, ni même les verres non-oxydes. Afin de pallier cette lacune, le modèle de Zachariasen-Warren a été introduit en 1933 [13] (*cf.* figure 1.3). Dans le cas des systèmes à plusieurs composants, les "non-formateurs" de réseau (comme les alcalins, les alcalino-terreux, les éléments de transitions) diminuent la connectivité du réseau en entraînant la formation d'atomes d'oxygène non pontants. C'est ce qu'on appelle les modificateurs de réseau. Dans le modèle de Zachariasen-Warren, les modificateurs de réseau ont une coordinence élevée et leur distribution dans les interstices du réseau vitreux est uniforme.

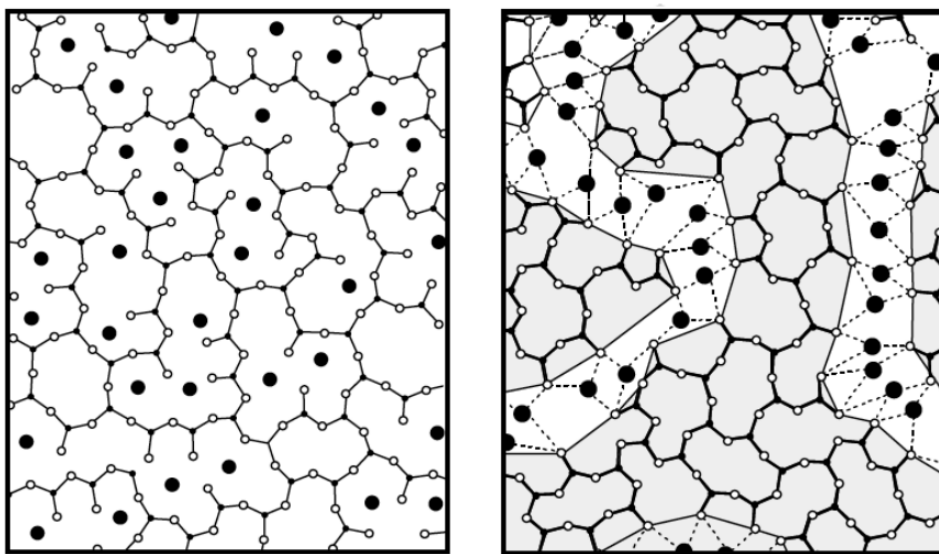


FIGURE 1.3 – Représentation d'un réseau silicaté, avec à gauche, le modèle "Continuous Random Network" de Zachariasen-Warren [13] et, à droite, le modèle "Modified Random Network" de Greaves [20].

En 1985, Greaves [20] a proposé un modèle dérivant de la théorie de Zachariasen-Warren. Appelé "Modified random network", ce modèle différencie des zones riches en oxydes modificateurs et des zones riches en oxydes formateurs de réseau. Contrairement au modèle de Zachariasen-Warren, ce modèle décrit une distribution non-uniforme des cations modificateurs et ainsi la formation de domaines riches en formateur et d'autres domaines riches en modificateur. Mis en évidence dans les verres silicates-alcalins par EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) (figure 1.3), ce modèle introduit ainsi la notion de microségrégation dans les verres à plusieurs composants. La microségrégation du modificateur est la conséquence du mélange d'un cation modificateur, formant une liaison ionique avec un atome O (avec une distance cation-oxygène $\simeq 2,4 \text{ \AA}$), et un cation formateur, formant une liaison covalente plus courte avec un atome O (distance cation-oxygène $\simeq 1,6 \text{ \AA}$). On retrouverait alors deux sous-réseaux : des régions formées par l'oxyde formateur (covalentes) et des régions formées par l'oxyde modificateur (io-

niques). Le phénomène de diffusion ionique dans les verres se ferait alors de manière plus aisée dans les régions modifiées [20, 21]. De plus, il semblerait que la microségrégation du modificateur dans les verres puisse constituer les prémices de la séparation de phases dans ces composés [22, 23].

1.1.2 Description thermodynamique de la séparation de phases

Les verres sont considérés comme structuralement désordonnés mais un ordre chimique a été identifié dans plusieurs verres depuis le début du XX^e siècle. Le phénomène de séparation de phases notamment a été mis en évidence pour la première fois par Greig [24] qui a identifié, dans des verres de silicates d'alcalino-terreux, la présence d'au moins deux phases de compositions différentes. C'est une analyse par microscopie électronique qui a permis, pour la première fois, la mise en évidence de compositions différentes à une taille de l'ordre du micron [18]. Dans les verres, dans certains cas, la séparation de phases peut être considérée comme désavantageuse, puisqu'elle peut détériorer la qualité du verre et nuire à la mise en forme des échantillons. Dans d'autres cas, la séparation de phases peut se révéler intéressante. C'est par exemple le cas pour le verre Vycor[®]. C'est un verre borosilicate et la dissolution de phases riches en bore, issues d'une séparation de phases, permet d'obtenir un verre riche en silice pure (98%), présentant une bonne durabilité et une microstructure intéressante. On peut aussi noter que la séparation de phases peut être un phénomène recherché dans le cadre de la fabrication de vitrocéramiques. Nous sommes donc amenés à considérer l'éventuelle présence de plusieurs phases dans nos matériaux vitreux.

L'approche thermodynamique de Gibbs [25] permet de proposer une explication du phénomène de séparation de phases dans les verres grâce à l'évolution de l'enthalpie libre d'un système avec la composition. Il a notamment été l'un des premiers à donner une signification particulière à la présence de points d'inflexion sur la courbe d'évolution de l'enthalpie libre en fonction de la composition (figure 1.4). Ils permettent de distinguer deux régions correspondant à deux processus de séparation de phases.

Le signe de la dérivée seconde (G'') de l'enthalpie libre en fonction de la composition permet de définir les conditions de stabilité des phases :

- $G'' > 0$: région stable
- $G'' < 0$: région métastable
- $G'' = 0$: points d'inflexion C et D (figure 1.4) appelés points spinodaux

A une température donnée, si l'on considère une fluctuation de composition autour de la composition E_1 , c'est-à-dire qu'un petit domaine volumique est enrichi en B et un autre est appauvri en B, dans la zone située entre les points A et C ($G'' > 0$), l'enthalpie libre totale est donnée par la droite qui relie les fluctuations de composition. L'enthalpie libre du point E_1 ($G(e_1)$) augmente sous l'effet d'une faible variation de composition

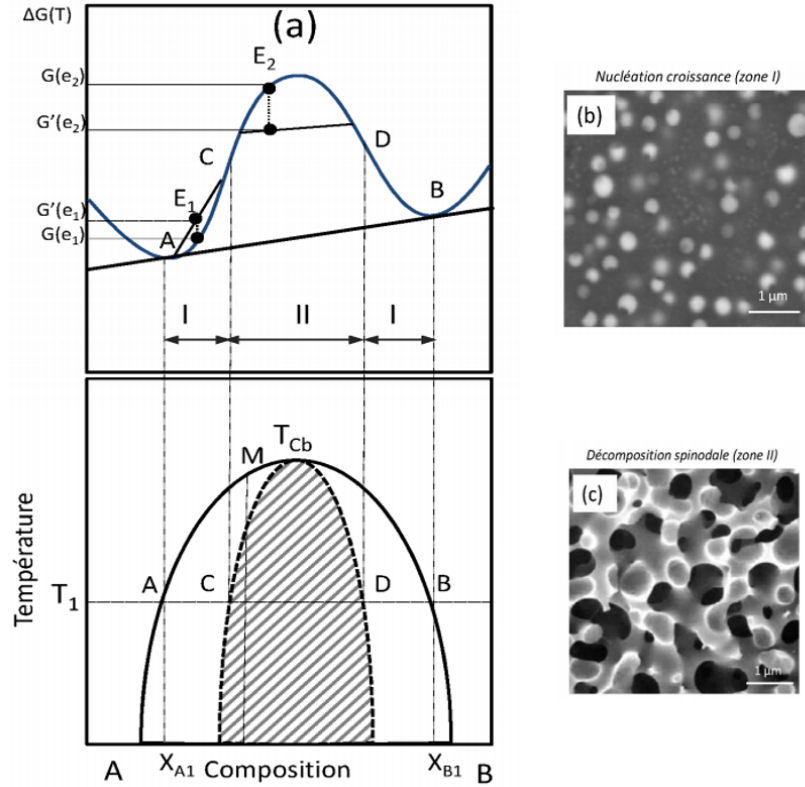


FIGURE 1.4 – (a) Evolution de l'enthalpie libre et de la température en fonction de la composition, Exemples de micrographies MEB (microscopie électronique à balayage) illustrant une séparation de phases de type (b) nucléation croissance, (c) décomposition spinodale [26, 27]

pour atteindre $G'(e_1) > G(e_1)$. Le système est stable au regard d'une faible fluctuation de composition, et une énergie supplémentaire doit être apportée pour obtenir une séparation de phases de type nucléation croissance. Les phases obtenues sont sphériques et dispersées dans une matrice résiduelle (figure 1.4 (b)) et leur composition n'évolue pas au cours du temps.

Considérons maintenant le point E_2 situé entre C et D ($G'' < 0$) (figure 1.4). Sous l'effet d'une faible variation de composition, on a $G'(e_2) < G(e_2)$. Le système évolue alors spontanément vers son état d'équilibre, et on a alors un mécanisme de séparation de phases de type décomposition spinodale. Les phases obtenues présentent de fortes connectivités, des compositions chimiques proches et sont séparées par des interfaces diffuses qui évoluent au cours du temps (figure 1.4 (c)).

La morphologie des phases peut aussi être dépendante de la vitesse de refroidissement : pour une composition M située entre les points spinodaux C et D, un refroidissement très rapide entrainera une séparation de phases par nucléation croissance tandis qu'un refroidissement plus lent entrainera une séparation de phases par décomposition spinodale.

1.1.3 Théories prédictives d'une microségrégation ou d'une séparation de phases dans les verres

Afin de mettre en évidence une possible séparation de phases ou une microségrégation du modificateur dans les verres, nous nous basons sur deux théories, la première a été proposée à l'IRCER en se basant sur l'étude des spectres Raman [28], la seconde se base sur la force de champ cationique de Dietzel [29].

◇ *Théorie de l'inhomogénéité de phases dans les verres tellurites*

Selon des recherches antérieures sur des verres tellurites au laboratoire IRCER, l'ajout de certains oxydes modificateurs pourrait conduire à une séparation de phases. Noguera *et al.* [28] émettent l'hypothèse que l'immiscibilité est un phénomène intrinsèque aux verres à base de dioxyde de tellure, notamment dans le cas de l'ajout d'un cation faible. Dans les verres de compositions $A_{np}Te_mO_{nr+2m}$, une séparation en deux domaines de compositions $A_p(TeO_3)_r$ et TeO_2 est attendue (eq. 1.1, pour $m \neq nr$).

$$A_{np}Te_mO_{nr+2m} = nA_p(TeO_3)_r + (m - nr)TeO_2 \quad (1.1)$$

La séparation de phases serait alors le fait de l'existence de différentes forces agissant entre les unités structurales présentes dans le composé : (i) des forces intermoléculaires agissant entre les molécules neutres TeO_2 formant ainsi la phase pure TeO_2 , (ii) les forces entre deux charges unissant les cations $A^{+2r/p}$ et les anions $[TeO_3]^{2-}$ sous la forme de la phase $A_p(TeO_3)_r$.

Au regard de cette théorie et du modèle "Modified Random Network" (MRN) proposé par Greaves et présenté plus tôt dans ce chapitre, il nous semble plus pertinent dans le cadre de cette théorie d'utiliser le terme de microségrégation du modificateur plutôt que de séparation de phases. On rappelle cependant que la microségrégation pourrait constituer les prémices d'une séparation de phases.

◇ *Théorie de la force de champ cationique (FS pour field strength)*

En 1923, Goldschmidt [30] proposait des règles empiriques pour la formation des verres basées sur la différence de rayons ioniques entre le cation et l'anion. Des travaux ont par la suite utilisé des grandeurs électrostatiques pour corréler certaines propriétés à divers systèmes binaires [29,31]. L'énergie d'attraction U entre un cation, de rayon r_c et de charge Z_c , et un anion, de rayon r_a et de charge Z_a , peut être définie comme suit :

$$U = k(Z_c Z_a e^2)/(r_c + r_a) \quad (1.2)$$

avec k la constante de Coulomb et e la charge élémentaire.

En s'appuyant sur la loi de Coulomb, Dietzel a avancé le concept de force de champ

pour établir des relations sur l'ensemble du tableau périodique en se basant sur la valeur de force de champ FS.

$$FS = Z_c Z_a e^2 / (r_c + r_a)^2 \quad (1.3)$$

Si l'on considère des systèmes dans lesquels le type d'anion est toujours le même, comme c'est le cas pour les systèmes oxydes, on peut en plus de la charge e considérer que le nombre de charge Z_a est constant. L'équation 1.3 devient :

$$FS = Z_c / (r_c + r_a)^2 \quad (1.4)$$

La valeur de FS augmente avec le nombre de charge Z_c et diminue avec le rayon cationique.

Le classement des cations selon la valeur de leur FS dans les systèmes oxydes (voir tableau 1.1) est en accord avec celui de Zachariasen [12], à savoir :

- Un cation formateur de réseau pour une valeur de FS supérieure à 1,3
- Un cation intermédiaire pour une valeur de FS comprise entre 0,4 et 1,3
- Un cation modificateur de réseau pour une valeur de FS inférieure à 0,4

TABLEAU 1.1 – Valeurs de FS pour certains cations. Pour plus de détails, voir [32].

Cation	FS	Type de cation
P^{5+}	2,16	Cations formateurs de réseau
B^{3+}	1,62	
Si^{4+}	1,54	
Ti^{4+}	1,05	Cations intermédiaires
Te^{4+}	0,99	
Sn^{4+}	0,96	
Hf^{4+}	0,94	
Zr^{4+}	0,93	
Ca^{2+}	0,36	Cations modificateurs de réseau
Pb^{2+}	0,31	
Ba^{2+}	0,27	
Na^+	0,16	
Li^+	0,12	

Un verre oxyde pur M_xO_y sera obtenu d'autant plus facilement que le cation M appartient à la catégorie des formateurs. On note que Te^{4+} est classé comme cation intermédiaire, ce qui est en accord avec la difficulté à synthétiser le verre pur TeO_2 , nécessitant

une vitesse de trempe élevée associée à une faible masse d'échantillon [33]. Grâce à une méthode de trempe particulière ("intermittent quenching"), Tagiara *et al.* [34] ont pu synthétiser des échantillons massifs ($2,5 \text{ cm} \times 1,5 \text{ cm} \times 2 \text{ mm}$) de verre pur TeO_2 . TeO_2 est un formateur de verre conditionnel, des verres sont plus facilement obtenus avec l'ajout d'un autre oxyde.

Dans un système formé à partir de plusieurs oxydes, par exemple un système binaire amorphe, les deux types de cations entrent en compétition pour attirer vers eux les anions oxydes, de sorte à "se protéger" de l'influence des autres cations. La force de champ FS quantifie cette force de "bouclier" obtenue quand le cation est entouré d'anions.

De façon générale, lorsque la différence de force de champ entre deux types de cations est faible (ΔFS proche de zéro), la difficulté à former des verres est élevée et une séparation de phases (observable à l'échelle micrométrique) est attendue dans les verres éventuellement formés. C'est le cas pour les systèmes binaires tels que $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ [18] ou des systèmes ternaires tels que $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ et $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ [35,36] pour lesquels les valeurs de ΔFS sont comprises entre 0,035 et 0,079. Lorsque ΔFS augmente, cette difficulté s'atténue et des verres s'obtiennent facilement pour $\Delta\text{FS} > 1,33$. Toujours selon Dietzel, un composé cristallisé stable dans un système binaire requiert une valeur de $\Delta\text{FS} > 0,3$, et le nombre de composés augmente avec la valeur de ΔFS .

Des études se basant sur les travaux de Dietzel [18,37–39] ont montré que les valeurs indiquées constituent plutôt des points de repères. Berkes et Roy [38] se sont intéressés à 160 systèmes oxydes binaires et ont confirmé les tendances indiquées par Dietzel, tout en montrant notamment que 0, 1, 2 voire 3 composés cristallisés peuvent être synthétisés pour des systèmes malgré une différence de force de champ inférieure à 0,3. Ils ont également noté la présence d'une solution solide pour des systèmes avec $\Delta\text{FS} \leq 0,4$, en précisant toutefois que les systèmes dans cet intervalle ne présentent pas forcément de solution solide. Finalement, ils ont aussi mis en exergue une immiscibilité liquide (séparation de phases liquides) pour des systèmes présentant une différence de force de champ dans l'intervalle $0,5 \leq \Delta\text{FS} \leq 1,0$, en notant ici aussi que les systèmes dans cet intervalle ne présentent pas forcément d'immiscibilité liquide. Les auteurs concluent en soulignant la corrélation nette de ces caractéristiques avec ΔFS sur un grand nombre de systèmes mais également le fait que la valeur de ΔFS n'est qu'un indicateur statistique et non un paramètre suffisant pour prédire une éventuelle solution solide ou immiscibilité liquide dans un système donné.

Un concept de force cationique similaire est communément utilisé au laboratoire depuis plusieurs années pour classer les cations selon leur rôle dans le réseau tellurite [40,41]. Pour un oxyde modificateur M_xO_y ajouté à TeO_2 , le cation $\text{M}^{(2y/x)+}$ peut être défini comme :

- cation faible, issu d'un oxyde modificateur fort (correspond au cas où ce cation possède une valeur de FS inférieure à celle de Te^{4+})

- cation fort, issu d'un oxyde modificateur faible (la valeur de FS est supérieure à celle de Te^{4+})
- cation intermédiaire, issu d'un oxyde intermédiaire (la valeur de FS est proche de celle de Te^{4+})

Les cations dont la force de champ est la plus faible sont ceux qui engendrent la modification du réseau Te-O-Te la plus importante, en transformant les entités TeO_4 en entités TeO_3 avec des oxygènes non pontants. Les cations modificateurs usuels tels que K^+ , Tl^+ , Rb^+ et Cs^+ ont les valeurs de FS les plus faibles (0,12 en moyenne), garantissant ainsi un ΔFS par rapport à Te^{4+} d'environ 0,87. Cette valeur définit des cations qui amélioreraient la capacité d'un liquide à base de TeO_2 à former un verre après refroidissement. McLaughlin *et al.* [42] ont montré que l'ajout de K^+ entraînait une grande modification du réseau vitreux lors d'une étude par diffraction des rayons X, des neutrons et par RMC. Les cations Na^+ et Li^+ , dont les valeurs de FS sont légèrement supérieures (0,16 et 0,19 respectivement) ont un impact relativement moins marqué sur la structure du réseau tellurite.

Pour vérifier l'applicabilité de la théorie du champ de force cationique aux systèmes à base de TeO_2 à l'équilibre, Zaki [32] a vérifié la règle de corrélation entre le nombre de composés cristallisés et la valeur de ΔFS . Les valeurs ont été calculées en suivant la formule $\Delta\text{FS} = \text{FS}(\text{Te}^{4+}) - \text{FS}(\text{M}^{(2y/x)+})$ et les résultats sont présentés sur la figure 1.5. En accord avec les résultats présentés par Berkes et Roy [38], il a été montré que dans les 111 systèmes $\text{TeO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$ étudiés, le nombre de composés cristallins augmente avec ΔFS .

Pour des valeurs de $|\Delta\text{FS}|$, les trois cas suivants peuvent être distingués :

- $0 \leq |\Delta\text{FS}| < 0,2$: un maximum de 1 composé cristallisé a été reporté pour chaque système $\text{TeO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$, c'est par exemple le cas avec les cations Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} et Sn^{4+} pour lesquels $\Delta\text{FS} \simeq 0$ et où les seuls composés cristallins identifiés sont MTe_3O_8 ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$ et Sn) [43].
- $0,2 \leq |\Delta\text{FS}| < 0,5$: un maximum de 3 composés cristallisés a été reporté
- $0,5 \leq |\Delta\text{FS}| \leq 1$: un maximum de 5 composés cristallisés a été reporté, c'est par exemple le cas avec le cation Tl^+ pour lequel $\Delta\text{FS} = 0,87$.

Nous présentons par la suite les matériaux d'intérêt de ce travail et nous discutons de la pertinence de ces deux théories appliquées aux systèmes vitreux $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O}$ et $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$ en fin de chapitre.

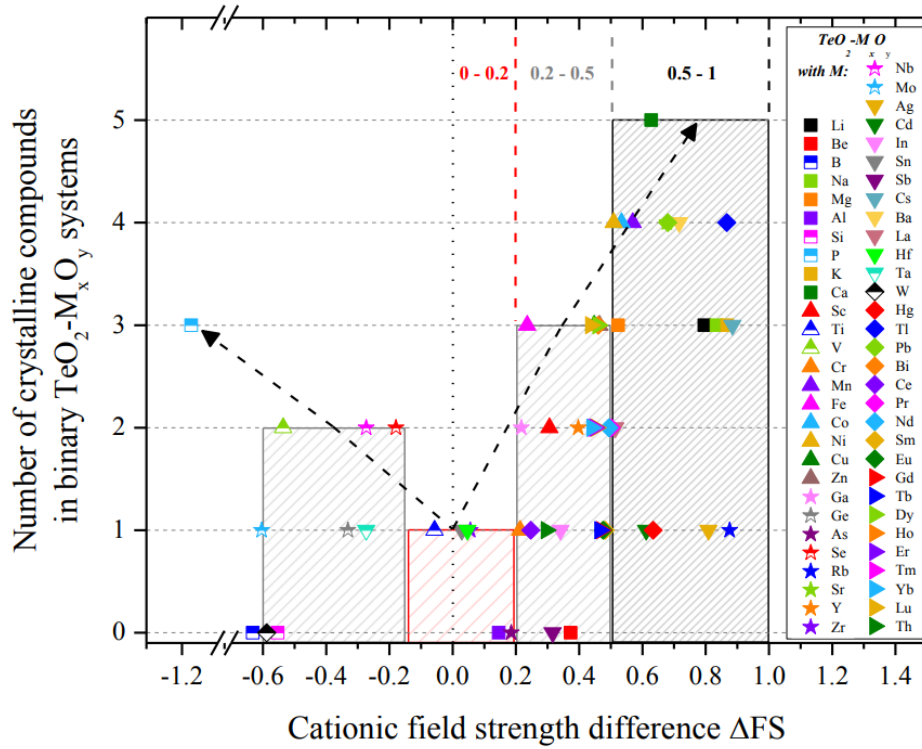


FIGURE 1.5 – Corrélation entre le nombre de structures cristallisées et la valeur de ΔFS dans 111 systèmes binaires à base de TeO_2 . [32]

1.2 Matériaux à base de TeO_2

1.2.1 Propriétés des verres à base de TeO_2

Les deux propriétés les plus intéressantes de ces verres sont le caractère très particulier de leur structure atomique et leurs performances optiques non-linéaires remarquables en comparaison avec d'autres verres d'oxydes. Ces caractéristiques ont attiré de nombreux chercheurs [44] depuis plusieurs dizaines d'années qui ont développé des compositions différentes pour les verres à base de dioxyde de tellure afin de trouver le meilleur compromis entre différentes propriétés physiques (optiques, mécaniques, viscoélastiques, *etc.*).

Les verres à base de dioxyde de tellure sont de très bons candidats comme matériaux pour des applications dans le domaine des communications optiques à grande vitesse. En effet, les matériaux capables de maintenir des flux d'informations grandissants pour une utilisation optimale ainsi que pour accéder à de nouvelles bandes passantes sont toujours recherchés. Les verres à base de dioxyde de tellure présentent une large fenêtre de transmission (de 0,3 à 5 μm) et une haute réponse Raman, ils se placent au dessus de plusieurs matériaux de fibres commercialisés actuellement.

En 2017, Rivera et Manzani ont publié un livre rapportant les propriétés physiques et les applications technologiques des verres à base de TeO_2 [3]. Ces verres offrent, *a priori*, le

meilleur compromis pour des applications dans le proche infra-rouge. Ils présentent aussi de très faibles pertes intrinseques (en comparaison avec les verres de chalcogénures) et une faible photosensibilité. De plus, du fait de la flexibilité de leur réseau (larges possibilités en terme de compositions chimiques), les verres à base de dioxyde de tellure peuvent être facilement dopés ou modifiés afin d'adapter leur profil de dispersion d'indice de réfraction pour maximiser leur coefficient d'optique non-linéaire et leur fenêtre d'émission. Du fait de leurs propriétés d'optique non-linéaire intéressantes, les verres à base de TeO_2 sont des candidats potentiels pour des applications dans des montages optiques de niche. Leurs susceptibilités optiques non-linéaires d'ordre trois χ^3 sont 10 à 50 fois supérieures à celles des verres à base de SiO_2 [4]. Il a été montré que les verres à base de TeO_2 présentaient un gain Raman jusqu'à 30 fois supérieur à celui des verres à base de SiO_2 [2].

Les verres à base de TeO_2 possèdent des domaines vitreux importants, de bonnes stabilités thermiques et chimiques, et des températures de fusion et de transition vitreuse relativement basses. Ils sont aussi remarquables pour leur très bonne solubilité des ions de terres rares. Le fait de doper les verres avec des ions de terres rares ou des nanoparticules métalliques permet d'améliorer la photoluminescence des verres ainsi que leurs propriétés d'optique non-linéaire [45, 46].

Plusieurs études [5, 47] ont montré que l'ajout d'un cation de métal de transition d^0 comme Ti^{4+} , W^{6+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , *etc.*, ou d'un cation possédant une paire électronique libre comme Tl^+ ou Pb^{2+} permet le maintien d'une forte non-linéarité optique et d'un gain Raman. L'ajout d'oxydes tels que TiO_2 , Nb_2O_5 ou WO_3 au réseau vitreux formé par TeO_2 pour former des systèmes binaires $\text{TeO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$ améliore l'indice de réfraction linéaire mais aussi la susceptibilité non-linéaire d'ordre 3 χ^3 [48]. Cet effet positif a été expliqué du fait de la contribution de l'orbitale d vide, plus précisément *via* des transitions électroniques virtuelles depuis des orbitales anioniques p de valence vers des orbitales cationiques d vides [49].

Les oxydes métalliques (alcalins ou alcalino-terreux) permettent aussi de rendre les verres de TeO_2 plus propices à la fabrication de fibres optiques [7]. Cependant, comme nous le présenterons dans le paragraphe 1.2.4, l'ajout de tels oxydes peut entraîner une dépolymérisation structurale, entraînant la transformation d'entités de base TeO_4 en entités TeO_3 (phénomène mis en opposition avec la polymérisation de ponts Te-O-Te). Cette transformation d'entités diminue la polarisation électronique non-linéaire du réseau vitreux et entraîne donc une réduction de la réponse optique non-linéaire du verre [6].

La compréhension des changements de propriétés des verres passe par la connaissance de la structure. La description structurale des phases amorphes s'appuyant sur la connaissance de la structure des phases cristallisées, nous présentons dans un premier temps les variétés polymorphiques de TeO_2 ainsi que la structure de quelques phases cristallisées à base de TeO_2 , en se basant principalement sur la description des polyèdres de coordination de l'atome Te(IV) . Nous proposons ensuite un résumé de la littérature présentant la

structure des verres à base de dioxyde de tellure.

1.2.2 Les variétés polymorphiques cristallines de TeO_2

Le tellure est un élément chimique appartenant au bloc p de la classification périodique. Les éléments de ce bloc possèdent, au degré IV, une paire d'électrons de valence $5s^2$ non engagée lorsqu'ils sont liés à des atomes d'oxygène. Cette paire électronique, appelée paire libre et notée E, présente une activité stéréochimique qui engendre des polyèdres de coordination asymétriques. Comme évoqué précédemment, l'unité structurale de base permettant de décrire les composés à base de TeO_2 est le polyèdre TeO_4 constituant la phase cristallisée TeO_2 - α . Le dioxyde de tellure TeO_2 existe sous différentes variétés polymorphiques (α , β , γ , δ).

La variété TeO_2 - α , aussi appelée paratellurite, est stable à température et pression ambiantes. C'est le polymorphe le plus étudié. Sa structure a été étudiée par diffraction des rayons X sur monocristal par P.A. Thomas en 1988 [50] et par I.P. Kondratyuk en 1987 [51]. Thomas rapporte que la variété TeO_2 - α cristallise dans le groupe d'espace $P4_12_12$ avec pour paramètres de maille $a = b = 4,8082 \text{ \AA}$ et $c = 7,612 \text{ \AA}$ et $Z = 4$. La structure de la paratellurite est souvent décrite comme un enchainement de disphénoïdes TeO_4 , chaque disphénoïde étant composé d'un atome de tellure (IV) entouré de quatre atomes d'oxygène (*cf* fig. 1.6). Les deux liaisons équatoriales sont plus courtes ($1,879 \text{ \AA}$) que les deux liaisons axiales ($2,121 \text{ \AA}$). Chacun des atomes d'oxygène est connecté à deux atomes de tellure par une liaison axiale et une liaison équatoriale. Cette interconnectivité par les sommets des disphénoïdes permet la description d'un réseau tridimensionnel de la variété paratellurite. Les atomes de tellure sont connectés par des ponts Te-O-Te asymétriques. Si l'on considère des atomes d'oxygène plus distants, il est possible d'obtenir des environnements octaédriques pour les atomes de tellure. Ainsi, TeO_2 - α peut-être vue comme une structure déformée de type rutile.

La forme naturelle du dioxyde de tellure est sa forme β . C'est une variété métastable qui se transforme en TeO_2 - α de manière irréversible à 600°C . La phase TeO_2 - β cristallise dans un système orthorhombique dans le groupe d'espace $Pbca$ avec pour paramètres de maille $a = 12,035 \text{ \AA}$, $b = 5,464 \text{ \AA}$ et $c = 5,607 \text{ \AA}$ et $Z=8$. Cette phase peut elle aussi être décrite par des disphénoïdes TeO_4 , cependant les deux distances équatoriales ainsi que les deux distances axiales ne sont pas de la même longueur. Les distances Te-O sont égales à $1,877 \text{ \AA}$ et $1,927 \text{ \AA}$ pour les liaisons équatoriales et $2,070 \text{ \AA}$ et $2,196 \text{ \AA}$ pour les liaisons axiales. Dans la phase TeO_2 - β , les entités sont alternativement connectées entre elles *via* un sommet commun et une arête axiale-équatoriale formant des couches parallèles au plan $(1\ 0\ 0)$. Le polymorphe TeO_2 - β présente des atomes de tellure liés entre eux par des doubles ponts Te-O-Te. Cette phase est présentée sur la figure 1.7.

La variété métastable TeO_2 - γ a été découverte à l'IRCER en 1999 [52]. Ce polymorphe

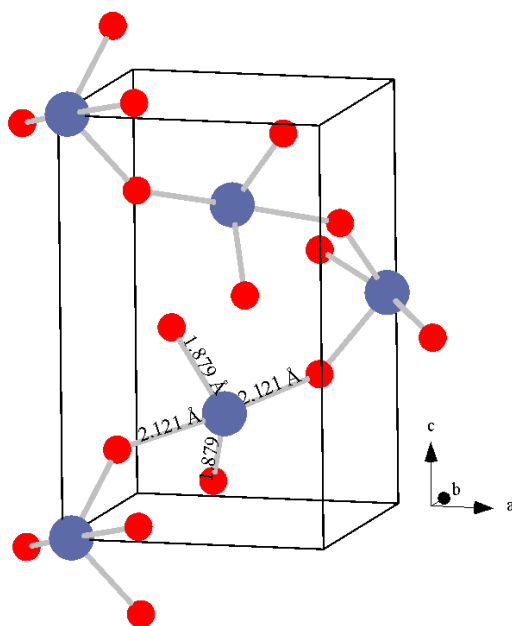
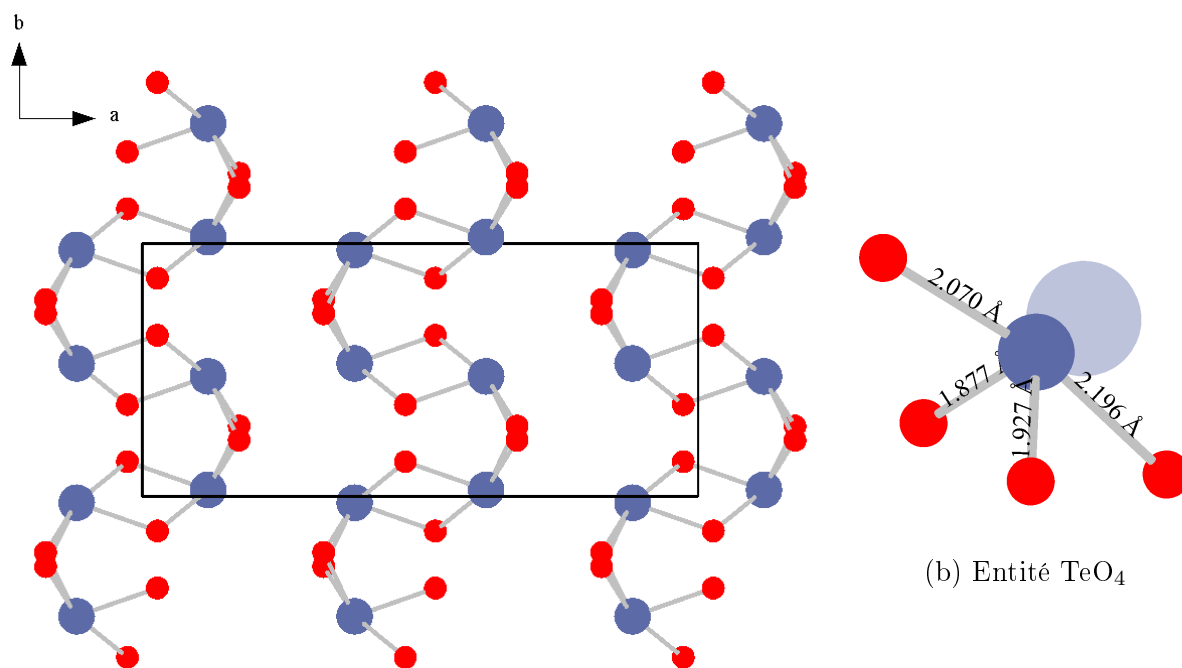


FIGURE 1.6 – Représentation de la maille de la variété polymorphique $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$. L'atome Te est en bleu et O en rouge.



(a) $\text{TeO}_2\text{-}\beta$

(b) Entité TeO_4

FIGURE 1.7 – Représentation de la maille de la variété polymorphique $\text{TeO}_2\text{-}\beta$. L'atome Te est en bleu, O en rouge et la paire libre de l'atome Te en bleu transparent.

a été obtenu après la cristallisation d'un verre riche en TeO_2 dans les systèmes $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$ et $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$. La variété $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ cristallise dans un système orthorhombique dans le groupe d'espace $\text{P}2_12_12_1$ avec $Z = 4$ et avec pour paramètres de maille $a = 4,898 \text{ \AA}$, $b = 8,576 \text{ \AA}$ et $c = 4,351 \text{ \AA}$. La structure tridimensionnelle du polymorphe $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ peut être décrite par des enchaînements de disphénoïdes TeO_4 déformés par rapport à ceux présents dans la variété $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$. Les distances Te-O équatoriales sont égales à $1,859 \text{ \AA}$ et $1,948 \text{ \AA}$ et pour les distances axiales à $2,019 \text{ \AA}$ et $2,197 \text{ \AA}$. On associe plus souvent la notation TeO_{3+1} à ce type d'unité structurale, qui est un intermédiaire entre les unités TeO_4 (disphénoïde) et TeO_3 (pyramide trigonale), on peut la retrouver communément dans les oxydes à base de tellure. Les entités sont reliées entre elles par les atomes d'oxygène formant ainsi des chaînes zig-zag et de larges tunnels. La paire électronique libre du tellure est dirigée vers le centre des tunnels. Les atomes de tellure sont connectés *via* des ponts $\text{Te}_{\text{eq}}\text{O}_{\text{ax}}\text{-Te}$ comme dans la variété paratellurite. Cependant il existe dans $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ deux types de ponts : des ponts asymétriques ($1,859 \text{ \AA}$ - $2,197 \text{ \AA}$) et des ponts presque symétriques ($1,948 \text{ \AA}$ - $2,019 \text{ \AA}$). La figure 1.8 présente cette phase.

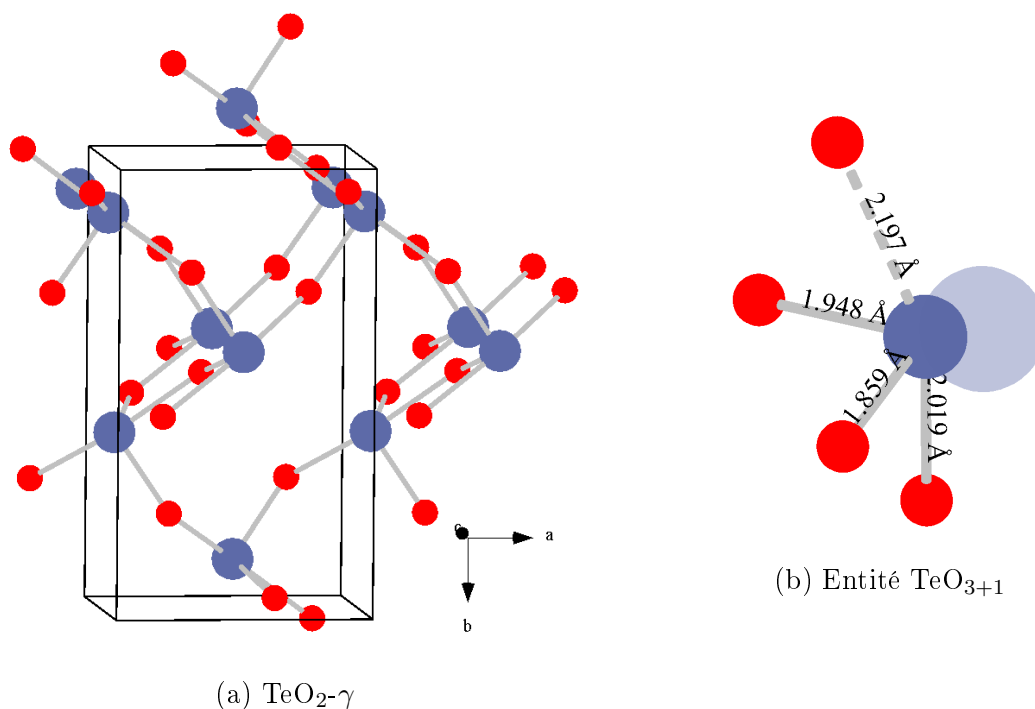


FIGURE 1.8 – Représentation de la maille de la variété polymorphe $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$. L'atome Te est en bleu, O en rouge et la paire libre de l'atome Te en bleu transparent.

Un dernier polymorphe du dioxyde de tellure $\text{TeO}_2\text{-}\delta$ a également été découvert à l'IRCER il y a environ 20 ans [53–57]. Cette variété est généralement synthétisée par recristallisation de verre contenant 5 à 10 mol% de WO_3 ou 2,5 à 10 mol% de Nb_2O_5 . Sa structure a fait l'objet d'une étude par diffusion totale des rayons X et dynamique moléculaire classique lors de la thèse de A. Gulenko à l'IRCER [58]. Il a été montré que

bien que très désordonnée, elle est en moyenne isotype à la structure fluorine, avec un fort désordre de position des anions. Elle est principalement composée de polyèdres TeO_4 et TeO_3 reliés entre eux par les sommets, et présente des anneaux dont la distribution se rapproche de celle présente dans le verre de TeO_2 . Le modèle présente une large proportion d'atomes d'oxygène non pontants, et les chaînes sont courtes. Ce polymorphe représente un état intermédiaire entre l'état cristallin et l'état vitreux.

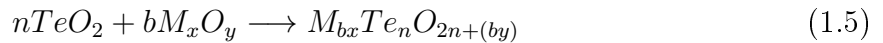
Un résumé des données cristallographiques pour les variétés polymorphiques du dioxyde de tellure est proposé dans le tableau 1.2.

TABLEAU 1.2 – Données cristallographiques des différentes variétés polymorphiques de TeO_2 .

Variété polymorphique	Groupe d'espace	Paramètres cristallins	distances Te-O
$\text{TeO}_2 - \alpha$ [50]	$P4_12_12$	$a = b = 4,8082 \text{ \AA}$ $c = 7,612 \text{ \AA}$	$1,879 \text{ \AA}$ eq $2,121 \text{ \AA}$ ax
$\text{TeO}_2 - \beta$ [59]	Pbca	$a = 12,035 \text{ \AA}$ $b = 5,464 \text{ \AA}$ $c = 5,607 \text{ \AA}$	$1,877 \text{ \AA}$ et $1,927 \text{ \AA}$ eq $2,070 \text{ \AA}$ et $2,196 \text{ \AA}$ ax
$\text{TeO}_2 - \gamma$ [52]	$P2_12_12_1$	$a = 4,898 \text{ \AA}$ $b = 8,576 \text{ \AA}$ $c = 4,351 \text{ \AA}$	$1,859 \text{ \AA}$ et $1,948 \text{ \AA}$ eq $2,019 \text{ \AA}$ et $2,197 \text{ \AA}$ ax
$\text{TeO}_2 - \delta$ [58]	Fm-3m	$a = 5,690 \text{ \AA}$	

1.2.3 Phases cristallines à base de TeO_2

Les matériaux tellurites peuvent être considérés comme le produit de la réaction entre plusieurs oxydes : le dioxyde de tellure TeO_2 et un ou plusieurs autres oxydes métalliques M_xO_y selon la réaction suivante :



L'environnement local de l'atome de tellure varie de manière plus ou moins importante selon l'apport d'un deuxième cation issu d'un oxyde ajouté à TeO_2 . Dans le cas de l'ajout d'un oxyde modificateur faible (cation fort), le cation du modificateur ne cède pas facilement ses ions O^{2-} . Dans ce cas, les ions Te^{4+} et M^{n+} sont en compétition pour se lier à un maximum d'ions O^{2-} . Les ions Te^{4+} tendent alors à conserver leur première sphère de coordination, et donc un environnement de type disphénoïde TeO_4 plus ou moins déformé (figure 1.9a) comme présenté dans les phases cristallisées TeO_2 . On retrouve ce cas de

figure dans les phases cristallisées de type MTe_3O_8 avec $\text{M} = \text{Hf}, \text{Sn}, \text{Ti}, \text{Zr}$ ou encore CaTe_2O_5 par exemple. La structure de la phase cristallisée TiTe_3O_8 est présentée dans la suite de ce chapitre. Avec l'ajout d'un oxyde modificateur fort (cation faible), l'atome Te voit son environnement se modifier : tout ou partie des entités TeO_4 deviennent des entités TeO_3 (figure 1.9c). On retrouve ce cas dans les phases cristallisées issues de la synthèse entre TeO_2 et Tl_2O (les phases cristallisées de ce système sont présentées plus en détail dans la suite de ce chapitre).

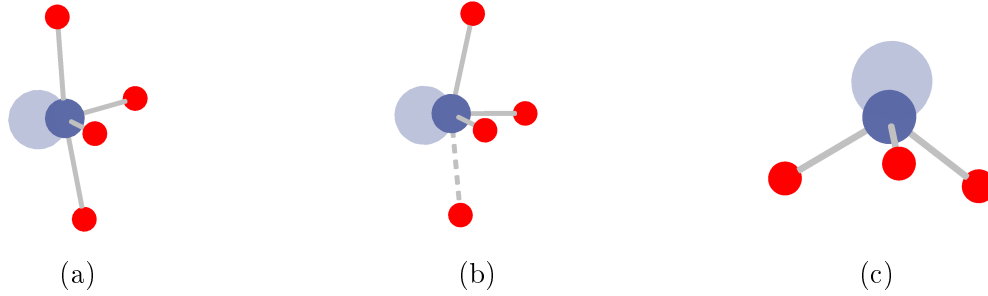


FIGURE 1.9 – Entités structurales des matériaux à base de dioxyde de tellure : (a) disphénoïde TeO_4 , (b) disphénoïde déformé TeO_{3+1} et (c) pyramide trigonale TeO_3 . Les atomes de tellure sont en bleu, les atomes d'oxygène en rouge et la paire électronique libre du tellure est en bleu transparent.

Si on retrouve le plus souvent le tellure dans un environnement TeO_3 à TeO_4 , des auteurs ont noté que pour certains composés, l'atome de tellure possède un environnement pentacoordonné plus ou moins déformé (figure 1.10a). Cette coordinence 5 inhabituelle a été proposée dans des structures telles $\text{Ag}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ [60], BaTe_2O_6 [61], $\text{K}_2\text{Te}_4\text{O}_{12}$ [62], $\text{Na}_2\text{Te}_4\text{O}_9$ [63], NiTe_2O_5 [64], SrTe_3O_8 [65], $\text{Te}_2\text{Se}_2\text{O}_8$ [66], Te_3SeO_8 [67], $\text{Te}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ [68]. Parmi ces composés, la phase mixte cristallisée $\text{BaTe}^{\text{IV}}\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6$ est la plus atypique car l'atome de tellure présente un environnement TeO_5 très symétrique au niveau des quatre atomes d'oxygène axiaux. Cette structure, étudiée notamment par Koçak *et al.* en 1979, cristallise dans le groupe d'espace Cmcm dans un système orthorhombique, avec les paramètres de maille suivants : $a = 5,562 \text{ \AA}$, $b = 12,773 \text{ \AA}$, $c = 7,318 \text{ \AA}$ et $Z = 4$. L'atome de tellure (IV) présente un environnement pentacoordonné d'atomes d'oxygène avec une liaison courte $\text{Te}^{\text{IV}}\text{-O}(2)$ de $1,820 \text{ \AA}$ et quatre liaisons moyennes équivalentes $\text{Te}^{\text{IV}}\text{-O}(3)$ de $2,1255 \text{ \AA}$. L'atome de tellure (VI) quant à lui est placé au centre d'un octaèdre déformé d'atomes d'oxygène présentant quatre liaisons équivalentes $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}(3)$ de $1,909 \text{ \AA}$ et deux liaisons équivalents $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}(1)$ de $1,925 \text{ \AA}$. La structure laisse ainsi apparaître des ponts asymétriques $\text{Te}^{\text{IV}}\text{-O}(3)\text{-Te}^{\text{VI}}$ et des ponts symétriques $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}(1)\text{-Te}^{\text{VI}}$. L'atome de baryum est en coordinence 10 avec deux liaisons équivalentes $\text{Ba-O}(2)$ de $2,863 \text{ \AA}$, quatre liaisons équivalentes $\text{Ba-O}(3)$ de $2,977 \text{ \AA}$ et quatre liaisons équivalentes $\text{Ba-O}(3)$ de $3,014 \text{ \AA}$.

On retrouve l'atome Te (IV) en coordinence 6 très atypique dans les phases cristallisées $\text{Cs}_2\text{Te}_4\text{O}_{12}$ [69] et $\text{Pr}_2\text{Te}_2\text{O}_7$ [70]. Le composé mixte $\text{Cs}_2\text{Te}^{\text{IV}}\text{Te}_3^{\text{VI}}\text{O}_{12}$ a initialement été

identifié par diffraction des rayons X sur poudre par Loopstra et Goubitz et cristallise dans un système hexagonal dans le groupe d'espace $R\bar{3}m$ avec les paramètres de maille : $a = 7,2921 \text{ \AA}$, $c = 18,332 \text{ \AA}$ et $Z = 3$. L'atome de tellure (IV) est au centre d'un octaèdre d'atomes d'oxygène ($\text{Te}^{\text{IV}}\text{-O}(2) = 2,104 \text{ \AA}$) et ainsi il n'y a plus d'activité stéréochimique de la paire libre (figure 1.10b). L'atome de tellure (VI) est placé au centre d'un octaèdre déformé d'atomes d'oxygène présentant deux liaisons équivalentes $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}(2)$ de $1,886 \text{ \AA}$ et quatre liaisons équivalentes $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}(1)$ de $1,941 \text{ \AA}$. La structure présente donc des ponts asymétriques $\text{Te}^{\text{IV}}\text{-O}(2)\text{-Te}^{\text{VI}}$ et des ponts symétriques $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}(1)\text{-Te}^{\text{VI}}$. L'atome de césium quant à lui est au centre d'un octaèdre déformé avec trois liaisons équivalentes $\text{Cs-O}(2)$ de $3,209 \text{ \AA}$ et trois liaisons équivalentes $\text{Cs-O}(1)$ de $3,210 \text{ \AA}$.

Le composé $\text{Pr}_2\text{Te}_2\text{O}_7$ a été identifié par diffraction des rayons X sur monocristal par Weber *et al.* et cristallise dans un système cubique dans le groupe d'espace $m\bar{3}m$ avec $a = 10,6718 \text{ \AA}$ et $Z = 8$ [70]. L'atome de tellure (IV) est au centre d'un octaèdre d'atomes d'oxygène (distance $\text{Te-O} = 2,0868 \text{ \AA}$), et de la même façon que pour $\text{Cs}_2\text{Te}_4\text{O}_{12}$, la paire libre du tellure ne présente plus d'activité stéréochimique.



FIGURE 1.10 – Exemples (a) de pyramide à base carrée TeO_5 et (b) d'octaèdre TeO_6 retrouvés dans certaines phases cristallisées à base de TeO_2 . L'atome Te est en bleu, O en rouge et la paire libre de l'atome Te est en bleu transparent.

Le tableau 1.3 présente des exemples de phases cristallisées contenant des entités TeO_x différentes. On retrouve dans ces entités des distances Te-O comprises entre $1,8 \text{ \AA}$ et $2,3 \text{ \AA}$.

TABLEAU 1.3 – Exemples de composés cristallisés contenant des entités TeO_x et extrema des distances Te-O retrouvées dans ces entités.

Unité TeO_x	Composé	Groupe d’espace	Te-O min (Å)	Te-O max (Å)
TeO_3	Cs_2TeO_3 [69]	P 3 2 1	1,8455	1,8460
	Li_2TeO_3 [71]	C 1 2/c 1	1,8484	1,9287
	Na_2TeO_3 [72]	P 1 21/a 1	1,874	1,8825
	MgTe_2O_5 [73]	P b c n	1,8498	1,9900
TeO_4	CaTe_2O_5 [74]	P 1 21/c 1'	1,8318	2,1785
	TiTe_3O_8 [75]	I a -3	1,8674	2,1133
TeO_5	BaTe_2O_6 [61]	C m c m	1,8303	2,1255
	$\text{Na}_2\text{Te}_4\text{O}_9$ [63]	P -1	1,8214	2,1457
	$\text{Ag}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ [60]	P -1	1,878	2,1744
	SrTe_3O_8 [65]	P 41/m	1,9168	2,2116
	$\text{K}_2\text{Te}_4\text{O}_{12}$ [62]	C 2/m	1,9198	2,2751
	$\text{P}_2\text{Te}_3\text{O}_{11}$ [68]	P 1 21/c 1	1,8303	2,2017
TeO_6	$\text{Cs}_2\text{Te}_4\text{O}_{12}$ [76]	R -3 m	2,1041	2,1041

1.2.4 Structure des verres à base de TeO_2

Structure du verre pur TeO_2

La structure du verre pur TeO_2 a été investiguée dans différentes études dans la littérature [33, 77–82]. Les auteurs s’accordent pour dire que parmi les phases cristallisées, c’est la phase $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ qui présente le plus de similitudes structurales avec le verre pur TeO_2 . Nous nous concentrons dans un premier temps sur trois travaux en particulier qui seront comparés à des résultats obtenus dans la suite de ce manuscrit puis nous présentons des résultats pertinents issus d’études d’autres équipes.

Le premier est une étude par dynamique moléculaire *ab initio* par Pietrucci *et al.* [77] basée sur un système contenant 32 unités TeO_2 avec un temps de refroidissement de l’échantillon de 16 ps, du fait des limitations en temps de calcul de cette méthode. Le modèle de verre contient des entités TeO_4 (53,0%), TeO_3 (35,9%) et TeO_5 . Les auteurs rapportent aussi la présence d’une proportion importante d’atomes d’oxygène non pontants (14%) ainsi qu’une coordinence de 3,69 pour l’atome Te.

Le deuxième est une étude menée par Barney *et al.* [78] basée sur des expériences de diffraction des neutrons. Les auteurs ont déterminé précisément la coordinence de l’atome Te, égale à 3,68, impliquant que la structure du verre est formée pour 2/3 d’entités TeO_4 et pour 1/3 d’entités TeO_3 . Les auteurs font l’hypothèse qu’une entité TeO_4 est constituée de quatre atomes O pontants tandis qu’une entité TeO_3 est composée de deux atomes O pontants et d’un atome O terminal. Cette hypothèse permet d’estimer une proportion

d'atomes d'oxygène non pontants dans le verre égale à environ 16%.

La simulation par dynamique moléculaire classique permet de réaliser des calculs sur des systèmes de plus grandes tailles et sur des échelles de temps plus importantes, c'est pourquoi à l'IRCER, Gulenko *et al.* [33] ont choisi cette méthode pour simuler la structure du verre TeO_2 pur. Dans cette troisième étude présentée, les auteurs ont comparé des résultats obtenus par dynamique moléculaire classique à des résultats expérimentaux de diffusion totale des rayons X et des neutrons. Le modèle de verre obtenu présente un réseau peu interconnecté avec des anneaux assez larges ($n \geq 10$). On retrouve des entités TeO_3 , TeO_4 et TeO_5 avec une majorité de TeO_3 (46,13%) et TeO_4 (47,47%) ce qui tend à faire diminuer la coordinence de l'atome Te par rapport à celle dans les phases cristallisées (dans le modèle de verre, $n_{\text{TeO}} = 3,63$). Les auteurs avancent aussi que la proportion d'atomes O non pontants (environ 22,5%) ainsi que l'activité stéréochimique de la paire libre de l'atome Te entraîne un réseau vitreux mal réticulé.

En 2020, Alderman *et al.* [83] publient une étude sur le désordre à courte distance dans le verre et le liquide TeO_2 par diffusion totale des rayons X haute résolution. Les auteurs proposent une coordinence de $\simeq 4$ pour l'atome de Te, en notant toutefois que le rayon de coupure déterminant la distance de liaison est difficile à définir du fait d'un fort désordre à courte distance dans TeO_2 , vitreux comme liquide. Ainsi, les auteurs avancent que la structure de TeO_2 (liquide ou vitreux) se rapproche de celle du polymorphe $\text{TeO}_2\text{-}\delta$. Le désordre proviendrait d'une large distribution de ponts Te-O-Te asymétriques, asymétries s'accroissant avec la température. Enfin, les auteurs avancent que la présence d'atomes O non pontants est difficile à affirmer car on pourrait considérer en réalité des ponts Te-O-Te très asymétriques.

Garaga *et al.* [84] ont étudié la structure à courte distance du verre de TeO_2 par des techniques de RMN du solide et de spectroscopie Raman dont les résultats sont comparés à des résultats obtenus par simulation. Les auteurs, en accord avec les résultats de Gulenko *et al.*, avancent que la structure du verre de TeO_2 présente des similitudes structurales avec le polymorphe $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ et précisent que l'abaissement de coordinence de l'atome Te par rapport à celle retrouvée dans les phases cristallisées ne serait pas nécessairement dû à la formation d'atomes O non pontants liés par une double liaison à un atome Te. Cette dernière proposition est appuyée par les travaux de Papadopoulos *et al.* [85] qui ont étudié la structure du verre TeO_2 par des calculs de DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité). Les auteurs proposent un modèle ne présentant pas d'atomes O terminaux liés par une double liaison à un atome Te ($\text{Te}=\text{O}$). Ils proposent cependant que la connexion des unités TeO_x se fasse par des ponts Te-O-Te similaires à ceux retrouvés dans le polymorphe $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ mais aussi *via* des doubles ponts Te-O-Te comme dans le polymorphe $\text{TeO}_2\text{-}\beta$, certaines unités seraient ainsi liées par les arêtes.

Marple *et al.* [86] proposent une étude de la structure du verre TeO_2 par spectroscopie RMN dans laquelle ils dégagent deux types d'environnements pour les atomes Te : $\simeq 89\%$

d'unités TeO_4 et $\simeq 11\%$ d'unités TeO_3 , menant à une coordinence d'environ 3,9 pour les atomes Te, ce qui est supérieur aux valeurs déterminées lors d'études par dynamique moléculaire ou diffraction des neutrons.

Structure des verres $\text{TeO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$

Dans le cas des verres à base de dioxyde de tellure TeO_2 , la structure peut être expliquée par la grande richesse des environnements atomiques dans les matériaux cristallisés à base de TeO_2 . Les entités structurales constituant les briques élémentaires du réseau présentent deux particularités :

- l'environnement local du cation Te^{4+} est asymétrique, du fait de l'effet d'encombrement stérique de la paire électronique libre du tellure lors de la formation de liaisons avec des atomes d'oxygène
- les unités structurales peuvent varier grandement en fonction du type et de la quantité d'oxyde modificateur M_xO_y ajouté au TeO_2

De la même manière que pour les phases cristallisées, on rencontre deux comportements différents lors de l'ajout d'un oxyde modificateur au verre de TeO_2 : (i) dans le cas d'un deuxième cation fort (oxyde modificateur faible), l'atome Te tend à conserver un environnement de type TeO_4 , (ii) dans le cas d'un deuxième cation faible (oxyde modificateur fort), on peut observer une transformation de l'unité structurale TeO_4 , constituant les phases cristallisées et unité majoritaire du verre pur [77–79]. La majorité des auteurs avancent que les entités TeO_4 se transforment en entités TeO_3 en passant par des entités TeO_{3+1} . Les trois types d'entités sont alors présents en proportions variables, en fonction du type et de la quantité d'oxyde modificateur ajouté. Cette transformation entraîne une diminution du nombre d'oxygène pontants, réduisant ainsi la coordinence de l'atome de tellure. Une représentation de ces entités est présentée en figure 1.9. Ainsi, il est possible de voir clairement la différence avec les verres à base de SiO_2 formés de tétraèdres SiO_4 avec quatre liaisons Si-O équivalentes. La structure des verres à base de TeO_2 et contenant un modificateur a été étudiée à l'aide de nombreuses techniques : spectroscopies infrarouge et Raman [87,88], spectroscopie RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) avec rotation à l'angle magique (MAS pour Magic Angle Spinning) [89,90], par diffraction des rayons X et des neutrons couplés à des méthodes de simulation [42,91–93]. Ces études présentent les verres tellurites comme des systèmes complexes constitués d'entités TeO_x variées avec des atomes d'oxygène pontants ou non pontants. Dans la littérature, les auteurs ont montré que la présence de cinq polyèdres (TeO_3 avec 0, 1 ou 2 atomes d'oxygène pontants et TeO_4 avec 3 ou 4 atomes d'oxygène pontants) est nécessaire pour obtenir un accord acceptable entre les données expérimentales et les modèles obtenus par simulation RMC pour les verres tellurites. Ces polyèdres peuvent être retrouvés dans les phases cristallisées à base de TeO_2 tandis que les polymorphes du TeO_2 ne sont composés que d'entités TeO_4 et TeO_{3+1} avec des atomes d'oxygène pontants.

Considérons maintenant la structure des systèmes tellurite-alkalin. La multitude d'environnements pouvant entourer l'atome Te(IV) dans les phases cristallisées de ces systèmes joue possiblement un rôle important dans la stabilisation des verres des systèmes tellurite-alkalin [42]. La difficulté dans l'identification des changements structuraux avec l'ajout d'oxydes alcalins modificateurs vient de l'existence d'une large variété de polyèdres dans les verres comparés aux polyèdres présents dans les cristaux de même composition ou dont la composition est proche. Le polymorphe $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ est par exemple composé de disphénoïdes TeO_4 dans lesquels les 4 atomes d'oxygène sont liés à 2 atomes de tellure (*cf.* figure 1.9a) tandis que M_2TeO_3 (avec $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$) est composé de pyramides trigonales TeO_3 quasi isolées, exprimant des anions $[\text{TeO}_3]^{2-}$ coordonnés à des cations alcalins (*cf.* figure 1.9c) [94].

Une estimation quantitative des proportions des unités TeO_x peut être menée expérimentalement par spectroscopie Raman (des détails sur cette technique sont donnés dans le chapitre 2). Les proportions des entités peuvent être estimées en calculant les ratios d'intensités des bandes caractéristiques des vibrations d'élongation des liaisons Te-O ($> 550 \text{ cm}^{-1}$) des spectres Raman des verres à base de TeO_2 . La transformation structurale des entités TeO_4 en entités TeO_3 entraîne une diminution de la coordinence moyenne et ainsi, entraîne des enchaînements plus courts dans le réseau. C'est pour cette raison que cette transformation est appelée dépolymérisation structurale. En plus des oxydes de métaux alcalins et alcalino-terreux, différents oxydes ont été mis en évidence dans ce phénomène de dépolymérisation structurale dans la littérature tels que ZnO [95], La_2O_3 et Y_2O_3 [96], Ag_2O et Tl_2O [97], PbO [98] et Bi_2O_3 [99]. Afin d'observer ce changement structural dans les verres, deux méthodes peuvent être utilisées : (i) la spectroscopie Raman et (ii) la diffusion totale des rayons X (ou des neutrons). Ces techniques seront présentées dans le chapitre 2.

1.3 Composés cristallins et vitreux dans les systèmes $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O}$ et $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$

Dans cette partie, nous proposons un bref résumé de la littérature sur les systèmes binaires $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O}$ et $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$. Ces deux oxydes modificateurs ont été choisis pour leurs utilisations fréquentes [97, 100–105] dans des systèmes optiques du fait de leurs propriétés intéressantes ainsi que pour leur impact significativement différent sur la structure du réseau tellurite.

1.3.1 Système binaire $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O}$

Systèmes à l'équilibre

Le diagramme de phases du système $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O}$ est présenté sur la figure 1.11 [106], pour un domaine allant de 0 à 80 %mol de $\text{TlO}_{0.5}$. Ce diagramme prévoit la présence de quatre composés cristallisés dans ce domaine : $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$, $\text{Tl}_2\text{Te}_3\text{O}_7$, $\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{-}\alpha$ et Tl_2TeO_3 . Il existe aussi une phase métastable $\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{-}\beta$. La phase $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ ayant été décrite précédemment, nous allons nous concentrer sur les quatre phases cristallisées restantes.

La phase $\text{Tl}_2\text{Te}_3\text{O}_7$ cristallise dans le groupe d'espace P-1, dans un système triclinique, avec les paramètres de maille suivants : $a = 6,839 \text{ \AA}$, $b = 7,432 \text{ \AA}$, $c = 9,920 \text{ \AA}$, $\alpha = 92,00^\circ$, $\beta = 108,95^\circ$, $\gamma = 112,85^\circ$ et $Z = 2$ [107]. Trois environnements sont observés pour l'atome de tellure : l'atome $\text{Te}(2)$ est entouré de trois atomes d'oxygène dans un environnement type pyramide trigonale, les atomes de tellure notés $\text{Te}(1)$ et $\text{Te}(3)$ ont un environnement de type disphénoïde distordu. Les polyèdres formés autour de $\text{Te}(3)$ sont reliés à ceux formés autour de $\text{Te}(1)$ et $\text{Te}(2)$ par un sommet et sont reliés entre eux par une arête. Dans cette structure, chaque atome de thallium est entouré de quatre atomes d'oxygène. Cette structure est représentée sur la figure 1.12.

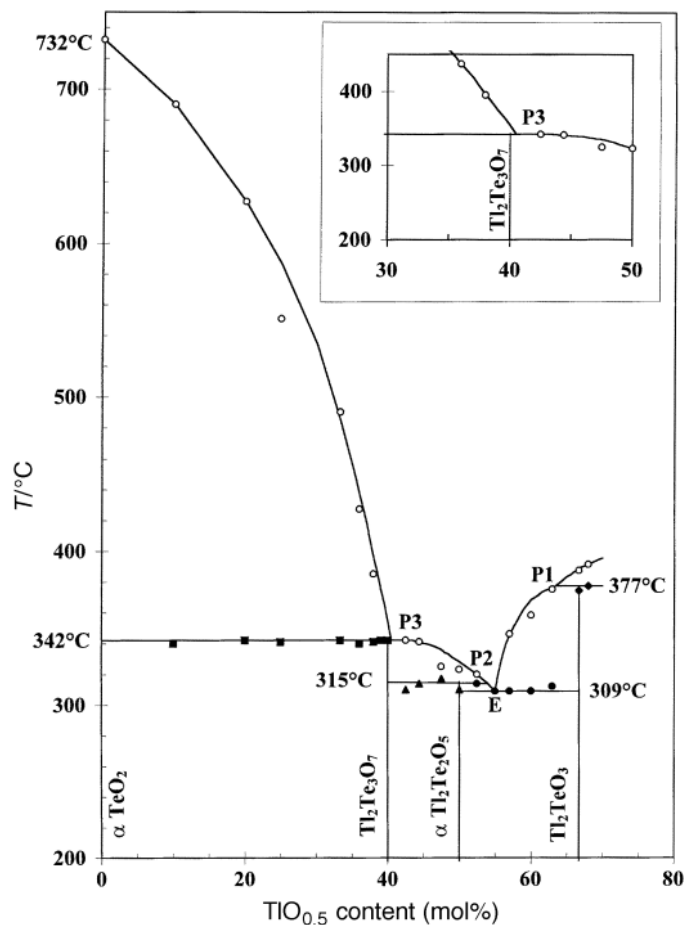


FIGURE 1.11 – Diagramme de phases du système $\text{TeO}_2\text{-TlO}_{0.5}$ à l'équilibre.

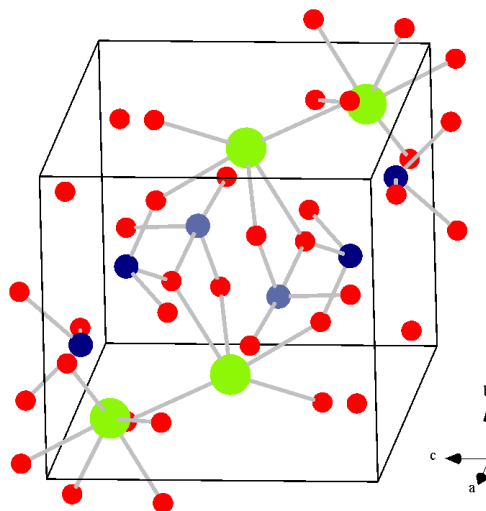


FIGURE 1.12 – Représentation de la maille de la phase $\text{Tl}_2\text{Te}_3\text{O}_7$. L'atome Te est en bleu, O en rouge et Tl en vert. L'atome Te en bleu foncé possède un environnement de type pyramide trigonale, l'atome Te en bleu clair un environnement de type disphénoïde.

La phase $\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{-}\alpha$ cristallise dans un système monoclinique dans le groupe d'espace $\text{P}2_1/\text{n}$ avec les paramètres de maille : $a = 7,119 \text{ \AA}$, $b = 12,138 \text{ \AA}$, $c = 8,439 \text{ \AA}$, $\beta = 114,28^\circ$ et $Z = 4$ [108]. Les atomes de tellure sont au centre de polyèdres très asymétriques, certains étant de type disphénoïde, d'autres de type pyramide trigonale. Les atomes de thallium quant à eux, possèdent tous un environnement de type disphénoïde, mais il est possible de dégager deux environnements disphénoïdes distordus différents. Ces polyèdres sont liés entre eux en associant alternativement un sommet et une face et forment des chaînes infinies dont la direction générale est parallèle à $[-1 \ 1 \ 1]$. Cette structure est représentée sur la figure 1.13.

La phase $\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{-}\beta$ cristallise dans le groupe d'espace $\text{P}2_1/\text{c}$, dans un système monoclinique avec les paramètres de maille : $a = 11,291 \text{ \AA}$, $b = 5,293 \text{ \AA}$, $c = 22,58 \text{ \AA}$, $\beta = 90,39^\circ$ et $Z = 8$ [106, 109]. Dans cette structure, seules les positions des atomes de tellure et de thallium ont pu être déterminées avec précision. C'est une phase métastable qui a été obtenue en petite quantité lors du refroidissement de la phase $\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5$. Sa structure n'est, à ce jour, pas résolue, mais il semblerait qu'elle soit constituée de briques élémentaires proches de celles de la phase stable $\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{-}\alpha$.

La phase Tl_2TeO_3 cristallise dans le groupe d'espace $\text{P}4\text{mm}$, dans un système orthorhombique avec les paramètres de maille : $a = 16,60 \text{ \AA}$, $b = 11,078 \text{ \AA}$, $c = 5,238 \text{ \AA}$ et $Z = 8$ [110]. L'environnement du tellure est de type pyramide trigonale (entités TeO_3). Les trois liaisons Te-O présentent des longueurs quasiment identiques ($1,87$, $1,87$ et $1,88 \text{ \AA}$). En ce qui concerne les atomes de thallium, deux types d'environnements sont rencontrés : $\text{Tl}(1)\text{O}_3$, de type pyramique trigonale et $\text{Tl}(2)\text{O}_4$ de type disphénoïde. La structure de cette phase est présentée sur la figure 1.14.

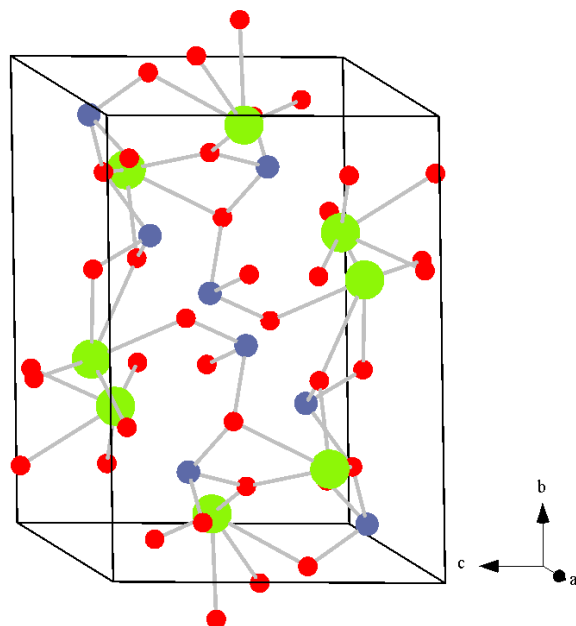


FIGURE 1.13 – Représentation de la maille de la phase $\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_{5-\alpha}$. L'atome Te est en bleu, O en rouge et Tl en vert.

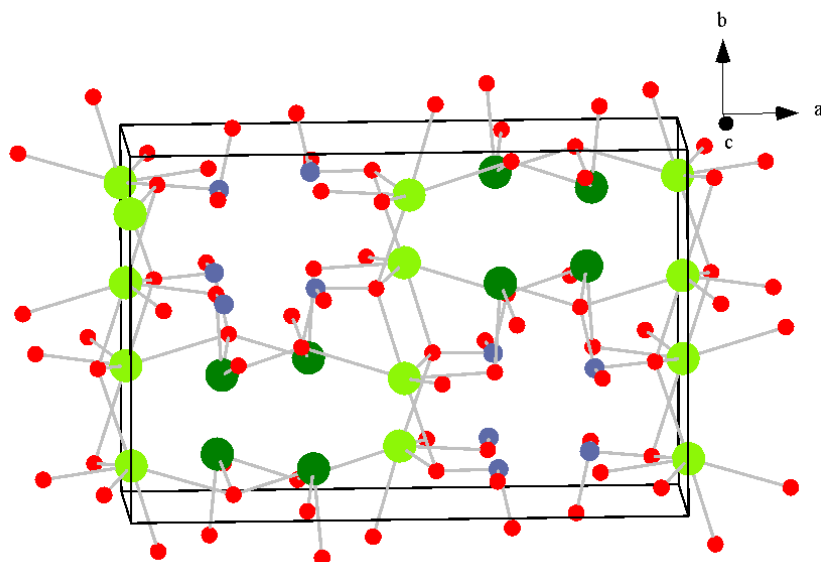


FIGURE 1.14 – Représentation de la maille de la phase Tl_2TeO_3 . L'atome Te est en bleu, O en rouge et Tl en vert, avec la distinction Tl(1) en vert foncé et Tl(2) en vert clair.

Systèmes hors équilibre

L'ajout de Ti_2O au réseau de TeO_2 permet l'extension du domaine vitreux de manière conséquente. En effet, cela permet d'obtenir des verres par trempe sévère dans le système $(100-x)\text{TeO}_2-x\text{TiO}_{0,5}$ avec $0 \leq x \leq 52\%$ [106]. Cela englobe donc l'ensemble des phases cristallisées mises en évidence dans le diagramme de phases (*cf.* fig.1.11). Concernant les propriétés optiques, il a été montré que la valeur de la susceptibilité optique d'ordre 3 χ^3 reste constante et aurait même tendance à augmenter dans les verres avec l'ajout de Ti_2O [111]. De plus, une étude menée par Stegeman *et al.* [5] a montré que les verres du système vitreux binaire présentent un gain Raman jusqu'à 58 fois supérieur à celui d'un verre à base de SiO_2 Corning 7980-2F. Concernant la structure des verres, différentes études, notamment par spectroscopie Raman, ont permis de mettre en évidence que le système TeO_2 - Ti_2O représente un système type où prend place le phénomène de dépolymérisation structurale (*i.e.* la transformation d'entités TeO_4 en TeO_3 avec l'ajout de l'oxyde modificateur) [28, 112]. Cette analyse s'appuie sur des résultats obtenus par spectroscopie Raman présentés dans la dernière section de ce chapitre.

Aussi, une étude des spectres Raman des échantillons vitreux et cristallisés par Noguera *et al.* [28] a permis la discussion de l'existence d'une microségrégation entre les fragments structuraux riches en TeO_2 et ceux riches en Ti_2O rencontrés dans ces verres.

1.3.2 Système binaire TeO_2 - TiO_2

Systèmes à l'équilibre

Le titane est un élément chimique appartenant au bloc d de la classification périodique et ne possède donc pas de paire électronique libre. Les deux polymorphes les plus communs du dioxyde de titane sont la rutile (composé stable) et l'anatase (composé métastable). L'anatase se transforme irréversiblement en rutile à 600°C [113]. Un autre polymorphe du dioxyde de titane existe, il s'agit de la brookite [114], phase métastable dont la synthèse est relativement complexe comparée à celle des deux polymorphes évoqués plus haut. Par la suite, nous nous intéresserons plus particulièrement à ces deux polymorphes uniquement.

La rutile cristallise dans le groupe d'espace $P4_2/\text{mm}$ avec pour paramètres de maille $a = b = 4,6012 \text{ \AA}$, $c = 2,9637 \text{ \AA}$ et $Z = 2$ [115], tandis que l'anatase cristallise dans le groupe d'espace $I4_1/\text{amd}$ avec $a = b = 3,7927 \text{ \AA}$, $c = 9,5091 \text{ \AA}$ et $Z = 4$ [116]. Les deux polymorphes ont une structure tétragonale et sont composés d'octaèdres TiO_6 partageant deux arêtes dans la rutile, et quatre dans l'anatase [114]. Les mailles de ces deux cristaux sont présentées en figures 1.15 et 1.16.

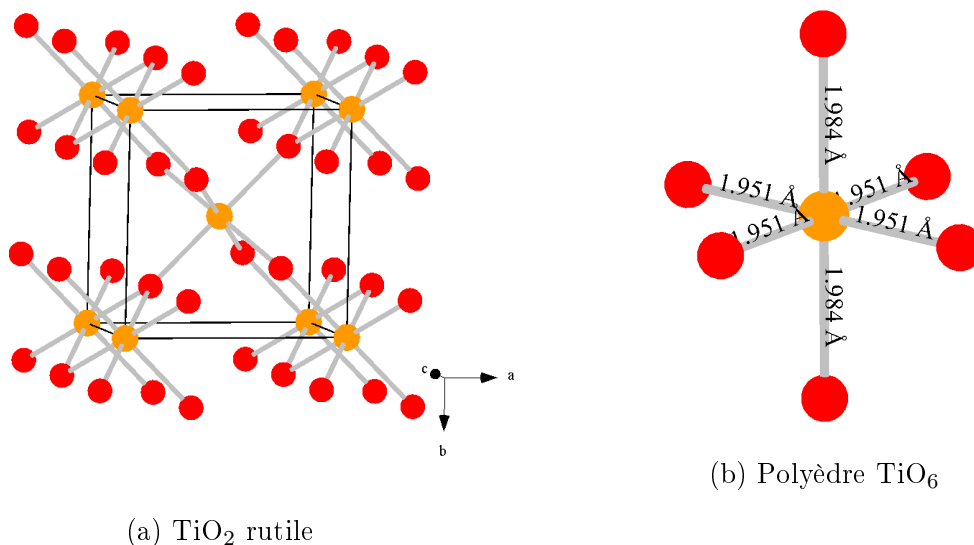


FIGURE 1.15 – Représentation de la maille de la variété rutile du dioxyde de titane. L'atome Ti est en orange et O en rouge.

Le diagramme de phases du système $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$ a été déterminé par Yamanaka *et al.* [117]. Les auteurs ont confirmé l'existence d'un seul composé dans le système, TiTe_3O_8 , ce qui avait été avancé par Meunier *et al.* [43] auparavant. Cette phase correspond à la composition 75% TeO_2 -25% TiO_2 . Une étude plus récente par Udovic *et al.* [118] rapporte aussi que la phase TiTe_3O_8 est le seul composé du système binaire stable dans l'air à température et pression ambiantes.

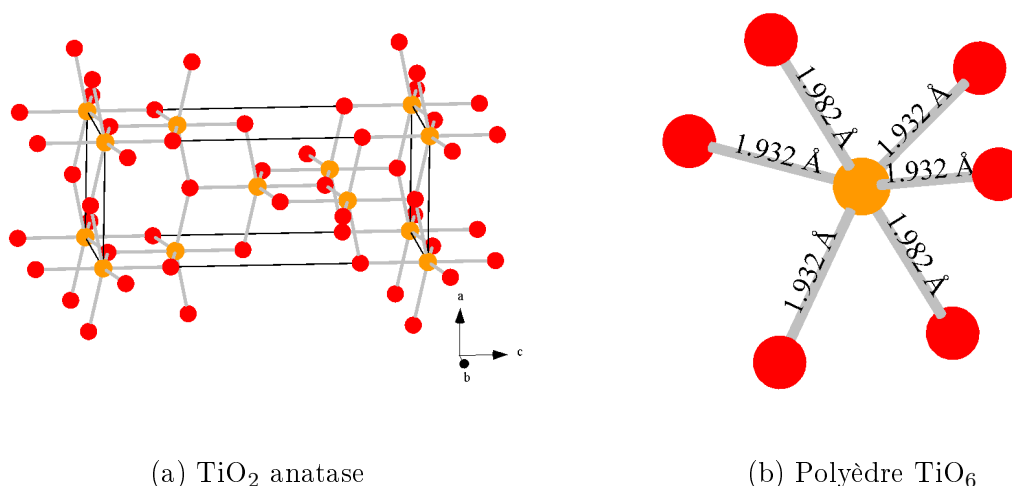


FIGURE 1.16 – Représentation de la maille de la variété anatase du dioxyde de titane. L'atome Ti est en orange et O en rouge.

La phase TiTe_3O_8 , aussi appelée winstanleyite, cristallise dans le groupe d'espace $I2_1/a\bar{3}$, elle présente une structure de type fluorine avec $a = 10,965 \text{ \AA}$ et $Z = 8$ [75]

(figure 1.17). La maille cristalline est composée de polyèdres interconnectés : des octaèdres réguliers TiO_6 ($d_{\text{Ti-O}} = 1,955 \text{ \AA}$) et des disphénoïdes TeO_4 ($d_{\text{Te-eqO}} = 1,867 \text{ \AA}$ et $d_{\text{Te-axO}} = 2,113 \text{ \AA}$). Les disphénoïdes TeO_4 reliés par les sommets constituent un réseau tridimensionnel dans lequel les octaèdres TiO_6 sont inclus pour supporter la cohésion de l'édifice cristallin en partageant leurs sommets avec les entités TeO_4 *via* des ponts Te-O-Ti quasi-symétriques ($1,867 - 1,955 \text{ \AA}$).

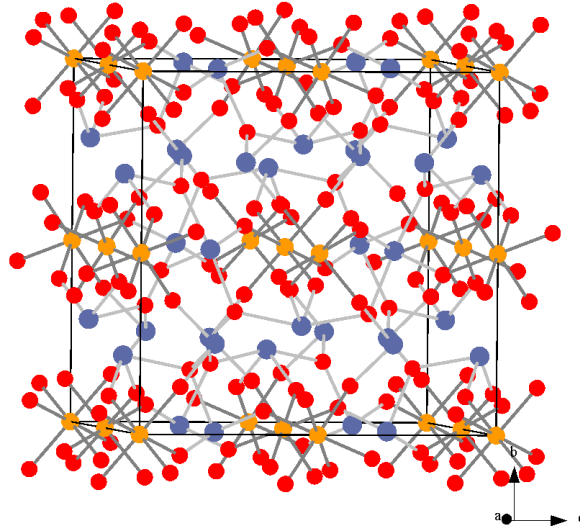


FIGURE 1.17 – Représentation de la maille de la phase TiTe_3O_8 . L'atome Ti est en orange, Te en bleu et O en rouge. Les liaisons Ti-O sont en gris foncé, les liaisons Te-O en gris clair.

Comme dans ces phases, on retrouve des atomes Ti dans des environnements TiO_6 dans différentes phases cristallisées. Nous en présentons des exemples dans le tableau 1.4. Les structures sont présentées sur les figures 1.18 à 1.22.

TABLEAU 1.4 – Exemples de phases cristallines contenant des atomes Ti sous forme de polyèdres TiO_6 .

	Groupe d'espace	Ti-O min ($\text{\AA}$)	Ti-O max ($\text{\AA}$)	Référence
$\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$	P-6c2	1,9422	1,9427	[119]
CaTiO_3	Pbnm	1,9513	1,9579	[120]
CaTiSiO_5	P121/a1	1,7565	2,0226	[121]
FeTiO_3	C1c1	1,8745	2,0866	[122]
$\text{KNa}_2\text{LiFe}_2\text{Ti}_2\text{Si}_8\text{O}_{24}$	R-3H	1,6855	2,1955	[123]

On retrouve des octaèdres avec six distances Ti-O quasiment de même longueur dans les phases $\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$ et CaTiO_3 . La phase CaTiSiO_5 est formée d'octaèdres légèrement déformés, avec cinq distances Ti-O assez proches et une plus courte. La déformation s'accroît dans les octaèdres de la phase cristallisée FeTiO_3 , constitués de trois liaisons Ti-O

courtes et trois liaisons plus longues. Enfin, les octaèdres de la phase $\text{KNa}_2\text{LiFe}_2\text{Ti}_2\text{Si}_8\text{O}_{24}$ sont les plus déformés : on retrouve deux types d'octaèdres, avec six distances Ti-O différentes pour chacun.

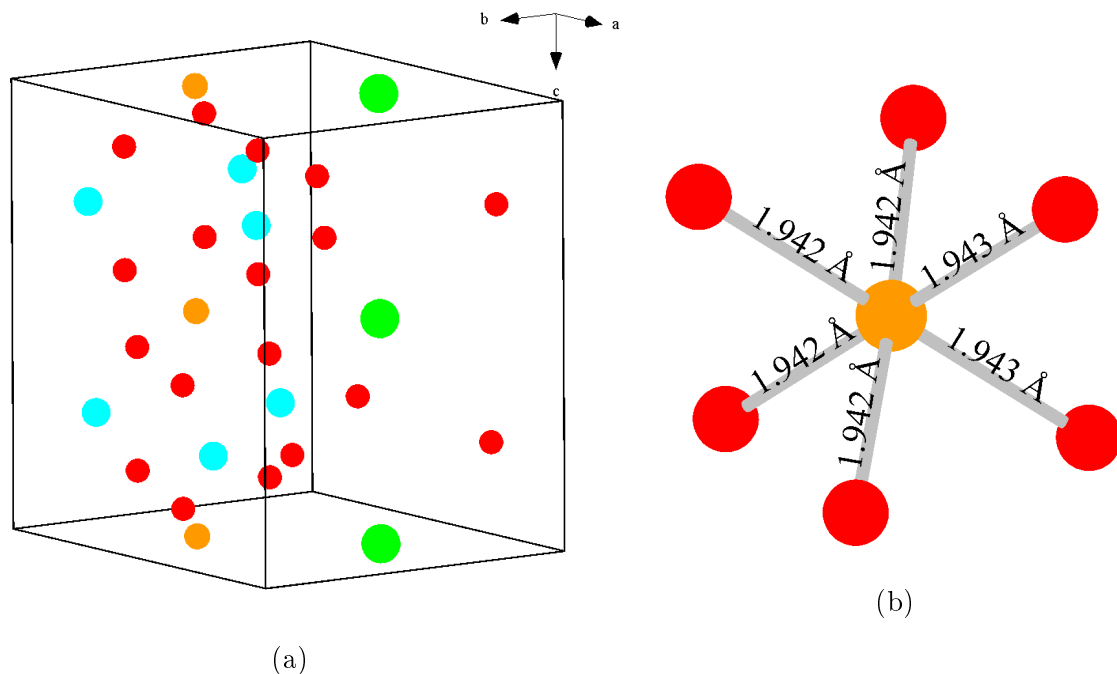


FIGURE 1.18 – (a) Maille de $\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$ et (b) octaèdre TiO_6 retrouvé dans la maille. L'atome Ti est en orange, O en rouge, Ba en vert et Si en bleu.

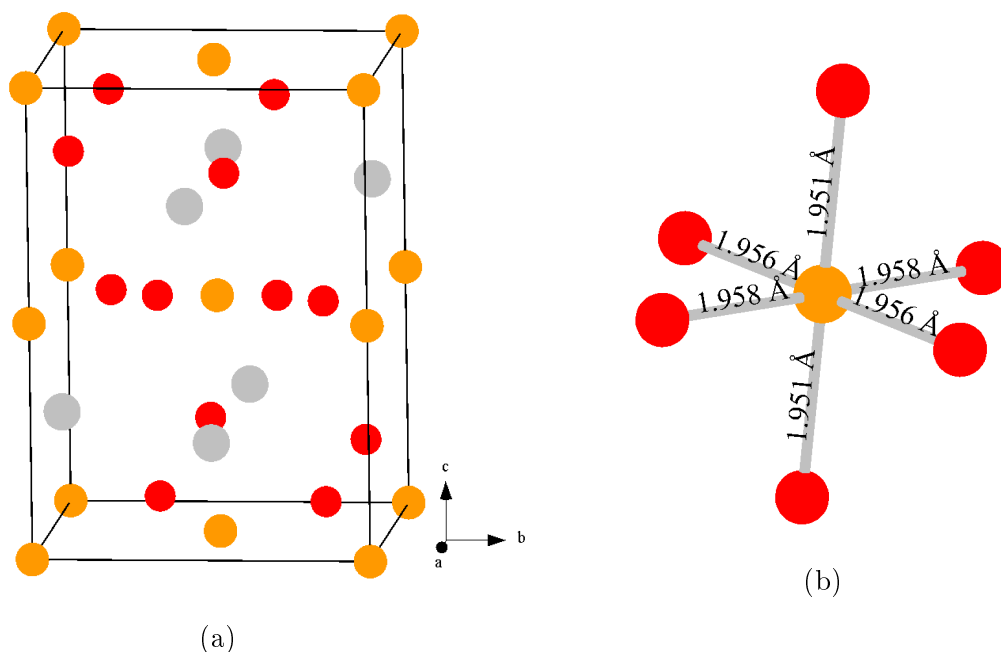


FIGURE 1.19 – (a) Maille de CaTiO_3 et (b) octaèdre TiO_6 retrouvé dans la maille. L'atome Ti est en orange, O en rouge et Ca en gris.

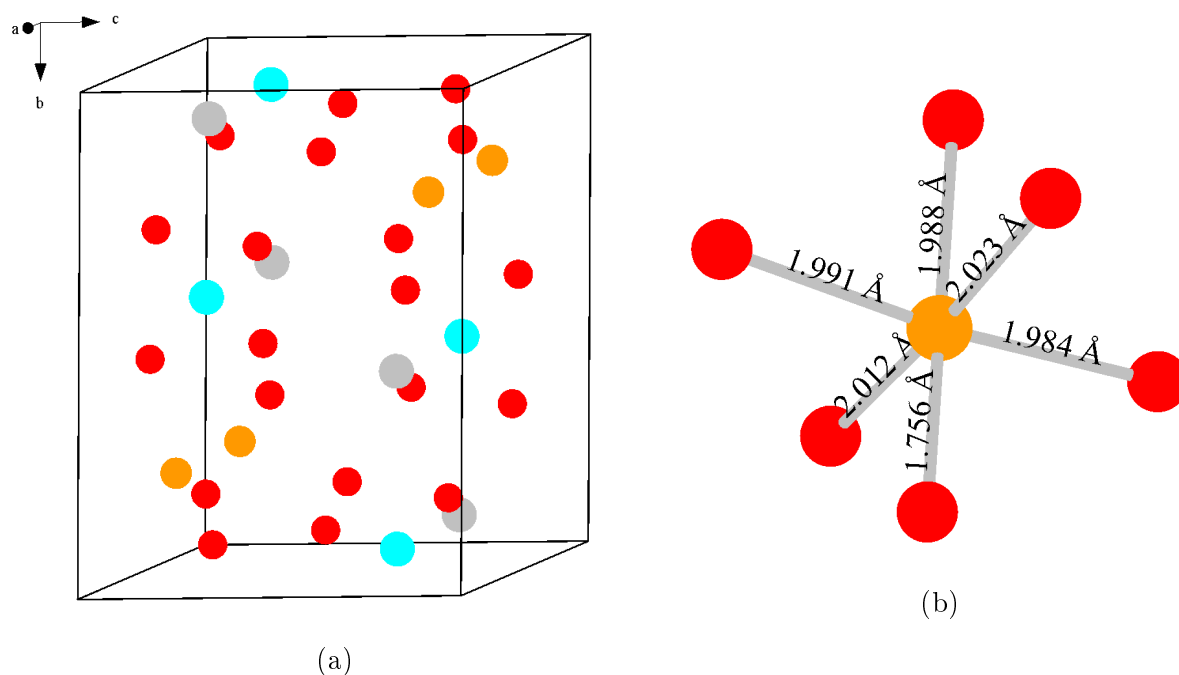


FIGURE 1.20 – (a) Maille de CaTiSiO_5 et (b) octaèdre TiO_6 retrouvé dans la maille. L'atome Ti est en orange, O en rouge, Ca en gris et Si en bleu.

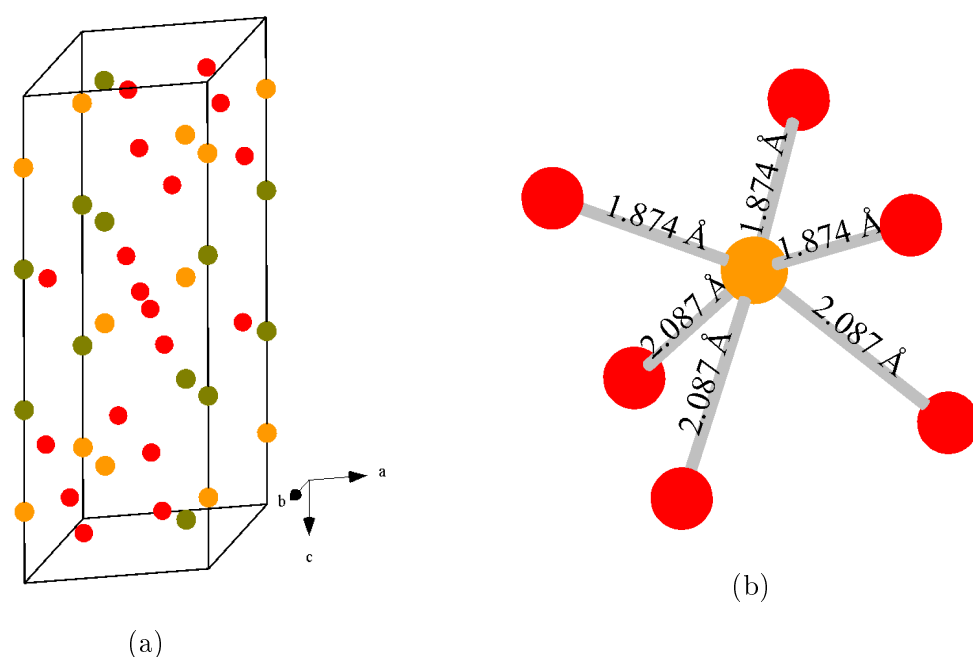


FIGURE 1.21 – (a) Maille de FeTiO_3 et (b) octaèdre TiO_6 retrouvé dans la maille. L'atome Ti est en orange, O en rouge et Fe en vert kaki.

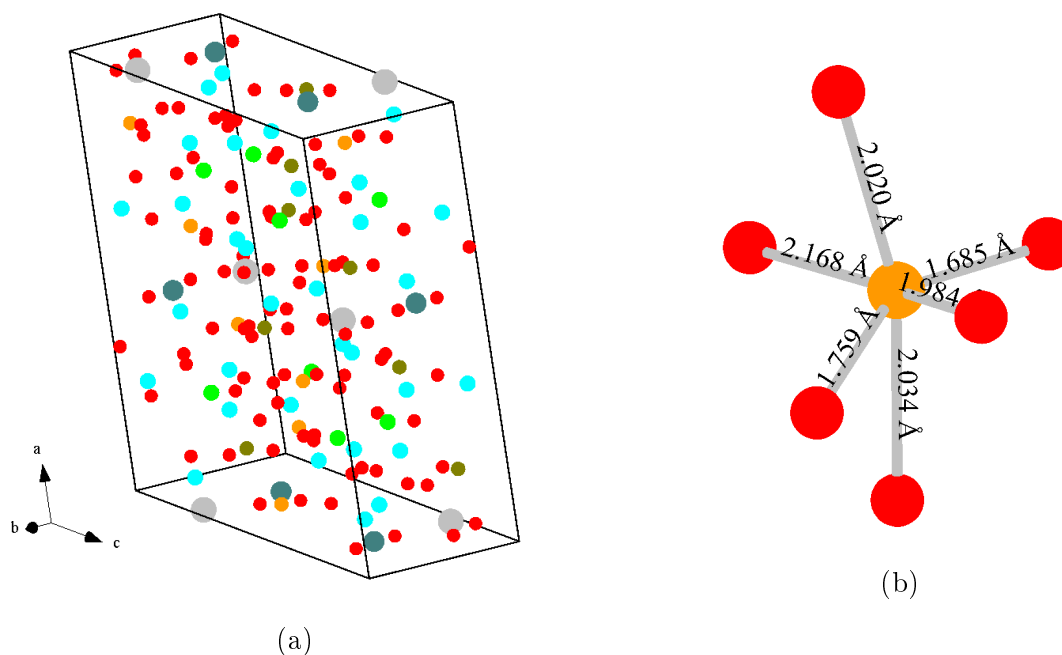


FIGURE 1.22 – (a) Maille de $\text{KNa}_2\text{LiFe}_2\text{Ti}_2\text{Si}_8\text{O}_{24}$ et (b) octaèdre TiO_6 retrouvé dans la maille. L'atome Ti est en orange, O en rouge, Fe en vert kaki, Na en vert, Si en bleu, K en bleu canard et Li en gris.

Environnements particuliers : TiO_4 et TiO_5

Si on retrouve le plus communément un environnement octaédrique autour de l'atome Ti, comme dans les phases cristallines TiO_2 , TiTe_3O_8 ou dans les phases présentées dans le tableau 1.4, on lui connaît aussi d'autres environnements plus particuliers : TiO_4 et TiO_5 .

On retrouve des tétraèdres TiO_4 dans différentes phases cristallisées telles que Ba_2TiO_4 - α et - β , CsAlTiO_4 , $\text{K}_6\text{Ti}_2\text{O}_7$, Na_4TiO_4 et Rb_2TiO_3 . Les groupes d'espace de ces phases sont présentés dans le tableau 1.5 accompagnés des distances Ti-O les plus courtes et les plus longues dans les tétraèdres TiO_4 . Les structures sont présentées sur les figures 1.23 à 1.28.

TABLEAU 1.5 – Exemples de phases cristallines contenant des atomes Ti sous forme de polyèdres TiO_4 .

Phase	Groupe d'espace	Ti-O min (Å)	Ti-O max (Å)	Référence
Ba_2TiO_4 - α	$P2_1nb$	1,7884	1,8173	[124]
Ba_2TiO_4 - β	$P2_1/n$	1,7663	1,8360	[125]
CsAlTiO_4	$Imma$	1,7505	1,7731	[126]
$\text{K}_6\text{Ti}_2\text{O}_7$	$P12_1/c1$	1,7848	1,8765	[127]
Na_4TiO_4	$P-1$	1,826	1,836	[128]
Rb_2TiO_3	$Cmca$	1,7469	1,8713	[129]

Dans les phases CsAlTiO_4 et Na_4TiO_4 on retrouve des tétraèdres TiO_4 avec quatre distances Ti-O proches tandis qu'ils sont plus déformés dans les autres phases cristallisées présentées dans le tableau 1.5. On retrouve par exemple des tétraèdres dans Ba_2TiO_4 - β avec une liaison Ti-O plus courte que les trois autres. Les entités TiO_4 retrouvées dans Ba_2TiO_4 - α sont légèrement plus déformées que pour la phase - β . On retrouve dans la phase $\text{K}_6\text{Ti}_2\text{O}_7$ des unités TiO_4 avec trois liaisons de longueurs proches et une liaison plus longue. Enfin, la phase Rb_2TiO_3 contient des tétraèdres déformés possédant deux liaisons Ti-O courtes (1,75 Å) et deux liaisons plus longues (1,87 Å).

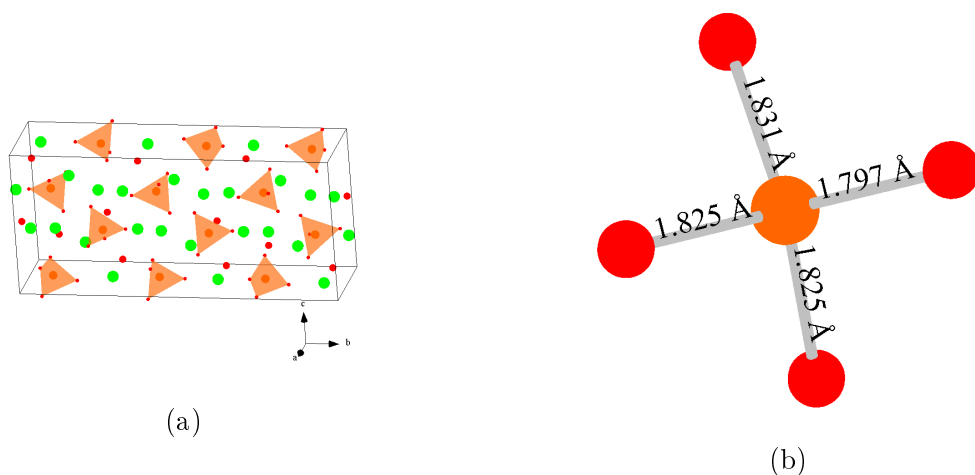


FIGURE 1.23 – (a) Maille de Ba_2TiO_4 - α et (b) tétraèdre TiO_4 retrouvé dans la maille. L'atome Ti est en orange, O en rouge et Ba en vert.

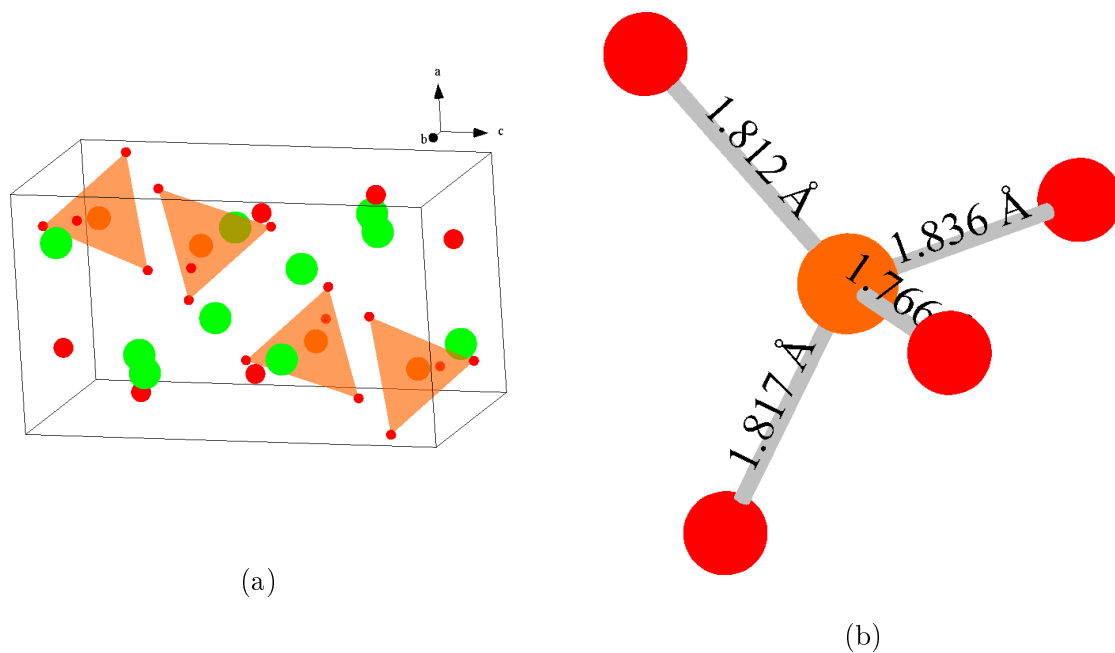


FIGURE 1.24 – (a) Maille de Ba_2TiO_4 - β et (b) tétraèdre TiO_4 . L'atome Ti est en orange, O en rouge et Ba en vert.

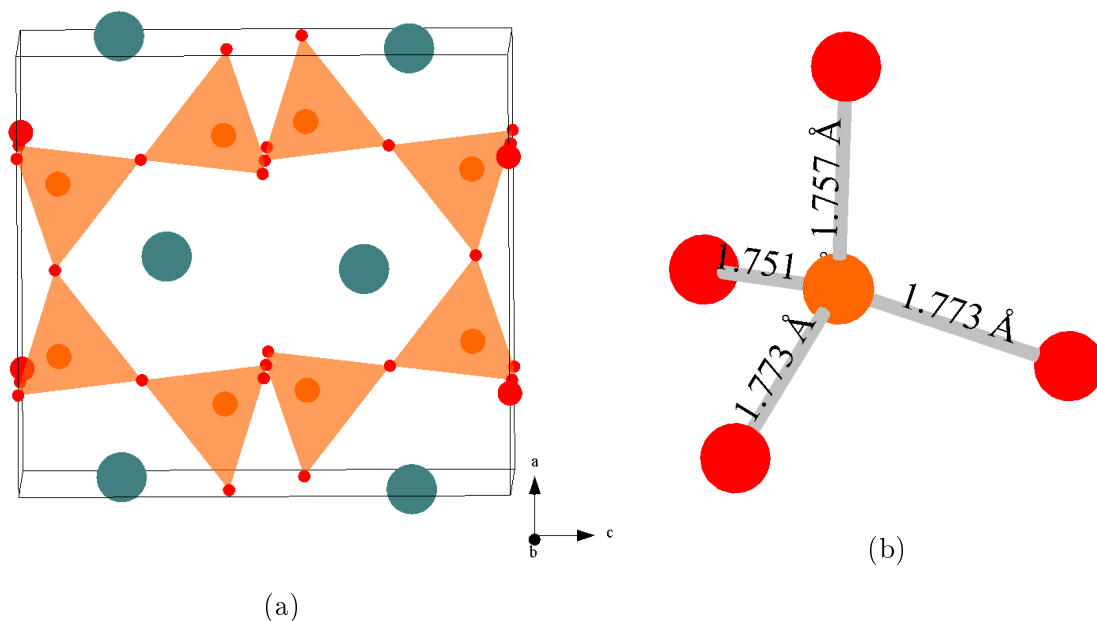


FIGURE 1.25 – (a) Maille de CsAlTiO_4 et (b) tétraèdre TiO_4 . L'atome (Al,Ti) est en orange, O en rouge et Ba en bleu canard.

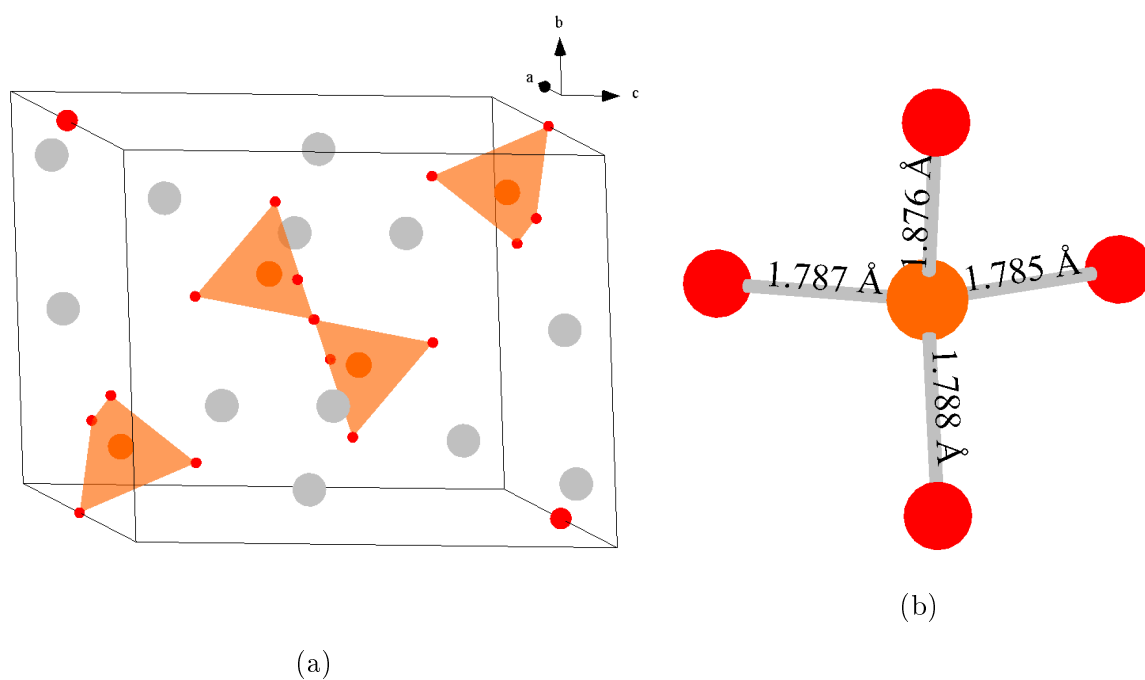


FIGURE 1.26 – (a) Maille de $\text{K}_6\text{Ti}_2\text{O}_7$ et (b) tétraèdre TiO_4 . L'atome Ti est en orange, O en rouge et K en gris.

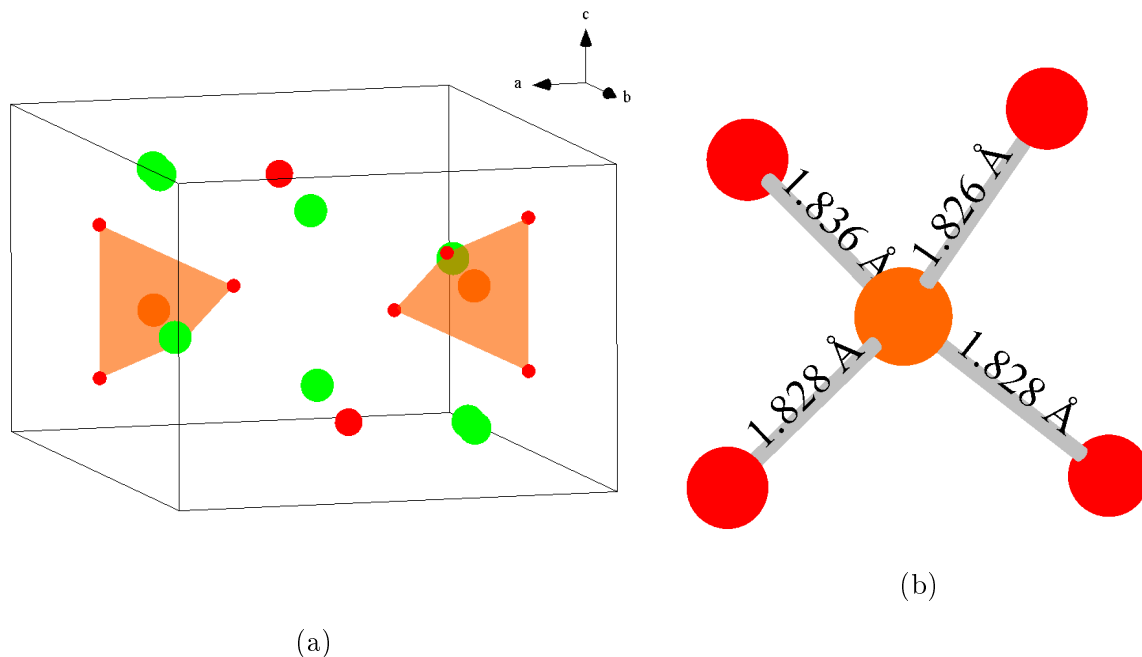


FIGURE 1.27 – (a) Maille de Na_4TiO_4 et (b) tétraèdre TiO_4 . L'atome Ti est en orange, O en rouge et Na en vert.

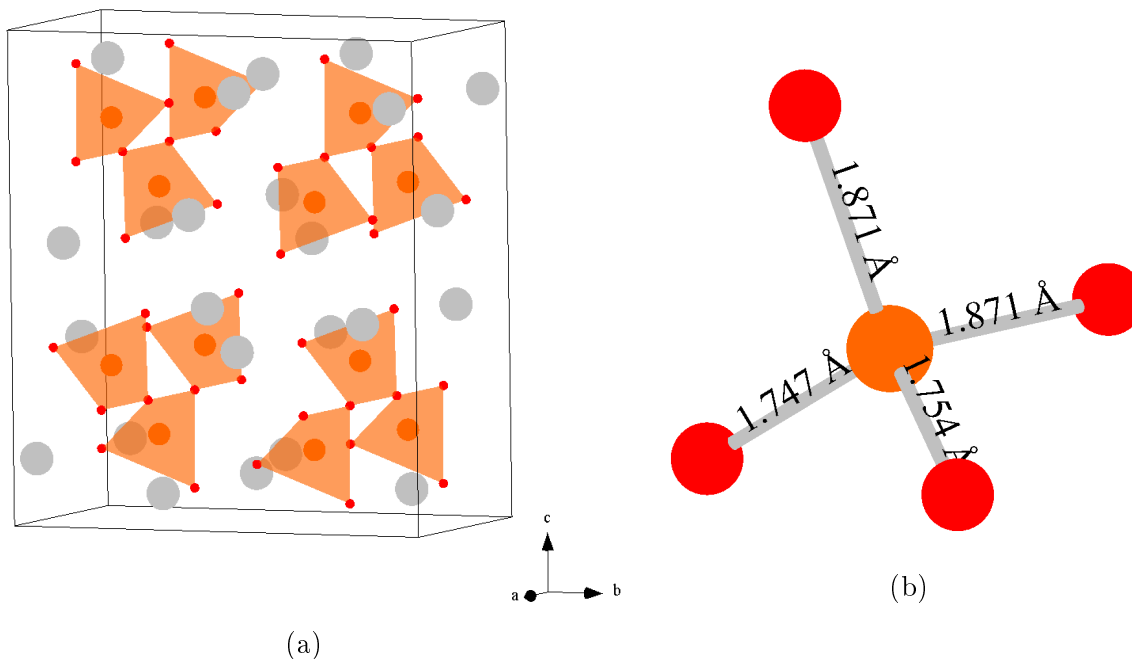


FIGURE 1.28 – (a) Maille de Rb_2TiO_3 et (b) tétraèdre TiO_4 . L'atome Ti est en orange, O en rouge et Rb en gris.

On retrouve des atomes Ti pentacoordonnés dans des phases cristallines telles que $\text{Ba}_2\text{Ge}_2\text{TiO}_8$, $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$, $\text{BaTi}_2\text{O}_5\text{-}\beta$, KNaTiO_3 , $\text{Sr}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$, les détails sont présentés dans le tableau 1.6 et les structures sont présentées sur les figures 1.29 à 1.33.

Certains polyèdres TiO_5 se trouvent sous la forme de pyramide à base carrée dans

laquelle quatre distances Ti-O sont équivalentes et une distance est plus courte. C'est ce qu'on retrouve dans les phases $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ et $\text{Sr}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$. Dans les autres phases présentées, les pyramides à base carrée sont plus ou moins déformées : si on retrouve des pyramides quasi-régulières dans les phases $\text{Ba}_2\text{Ge}_2\text{TiO}_8$ et KNaTiO_3 , la phase BaTiO_5 - β présente des polyèdres TiO_5 très déformés.

TABLEAU 1.6 – Exemples de phases cristallines contenant des atomes Ti sous forme de polyèdres TiO_5 .

Phase	Groupe d'espace	Ti-O min (Å)	Ti-O max (Å)	Référence
$\text{Ba}_2\text{Ge}_2\text{TiO}_8$	Cmm2	1,7171	1,9648	[130]
$\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$	P4bm	1,8578	1,9501	[131]
BaTiO_5 - β	Pnma	1,7295	1,999	[132]
KNaTiO_3	C12/c1	1,7570	2,0034	[133]
$\text{Sr}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$	P4bm	1,7533	1,9607	[134]

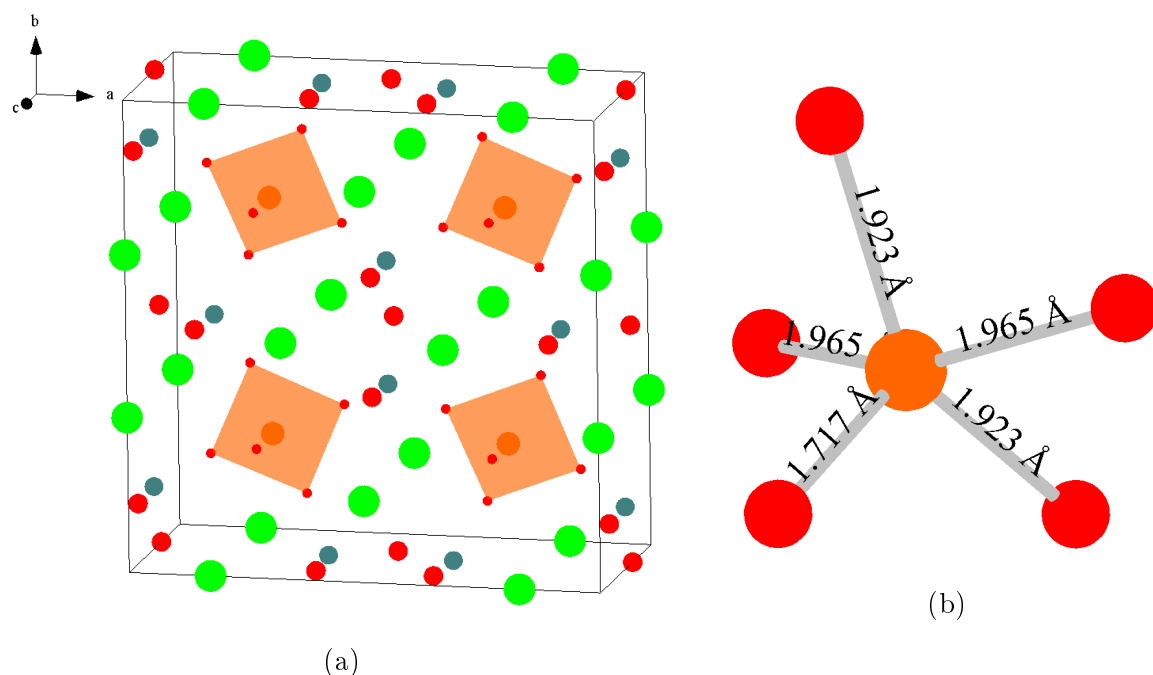


FIGURE 1.29 – (a) Maille de $\text{Ba}_2\text{Ge}_2\text{TiO}_8$ et (b) pyramide à base carrée TiO_5 . L'atome Ti est en orange, O en rouge, Ba en vert et Ge en bleu canard.

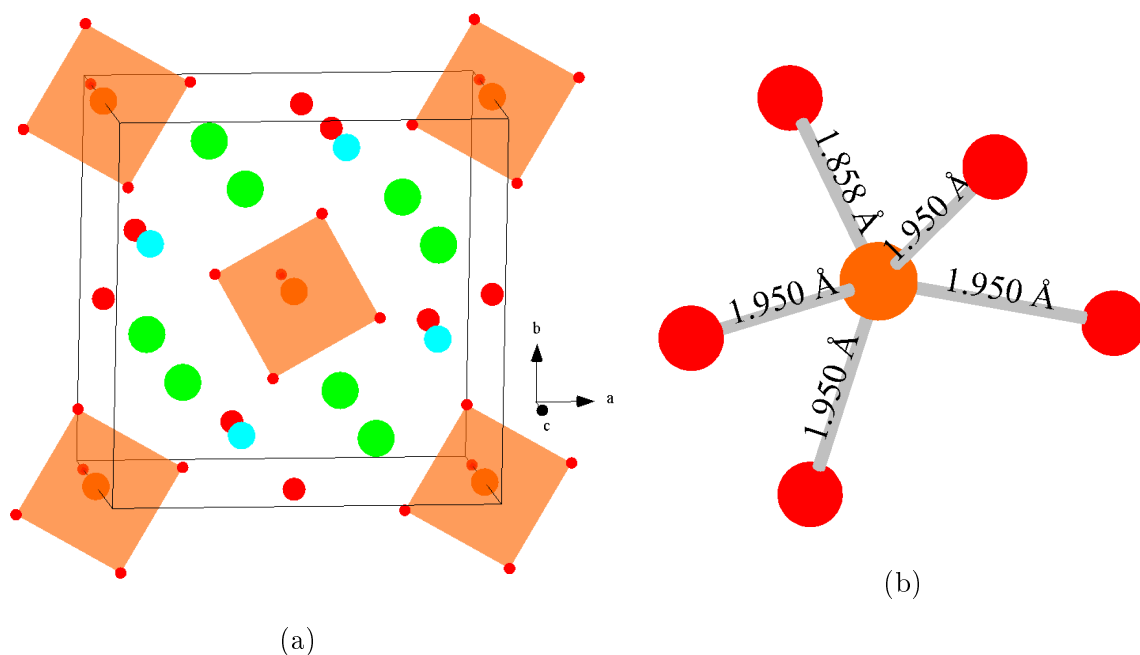


FIGURE 1.30 – (a) $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ et (b) pyramide à base carrée TiO_5 . L'atome Ti est en orange, O en rouge, Ba en vert et Si en bleu.

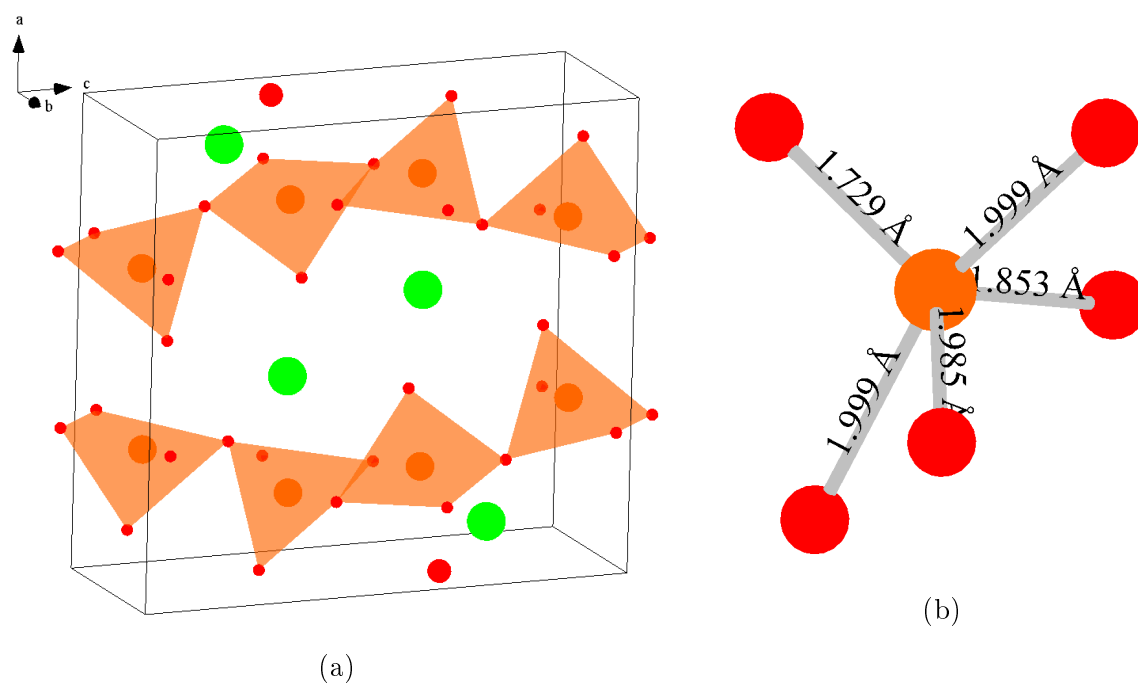


FIGURE 1.31 – (a) Maille de BaTiO_5 - β et (b) pyramide à base carrée TiO_5 . L'atome Ti est en orange, O en rouge et Ba en vert.

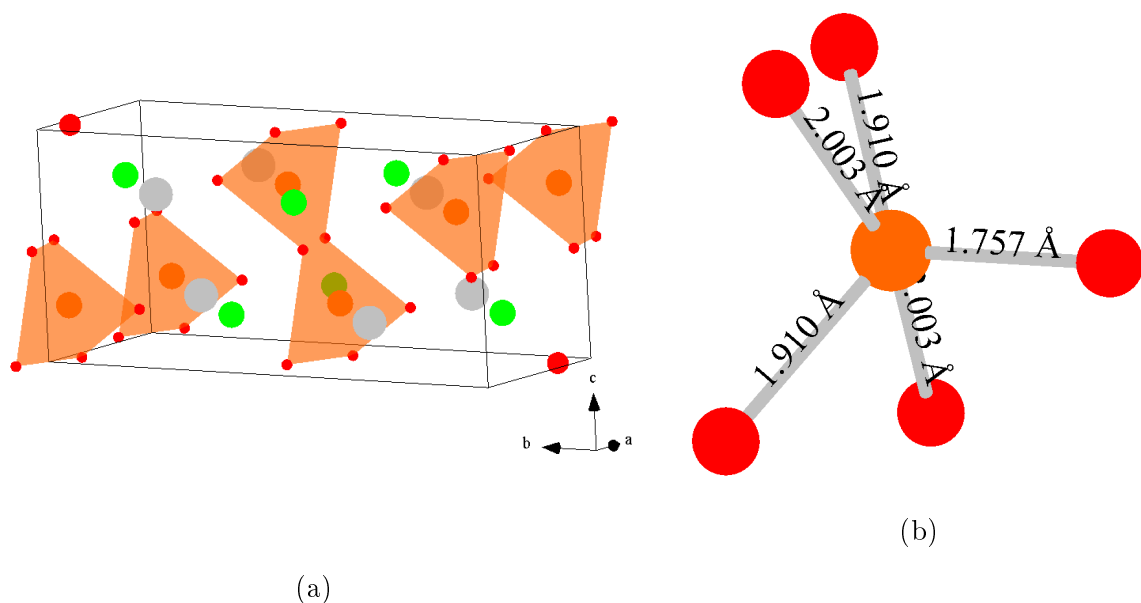


FIGURE 1.32 – (a) Maille de KNaTiO_3 et (b) pyramide à base carrée TiO_5 . L'atome Ti est en orange, O en rouge, K en gris et Na en vert.

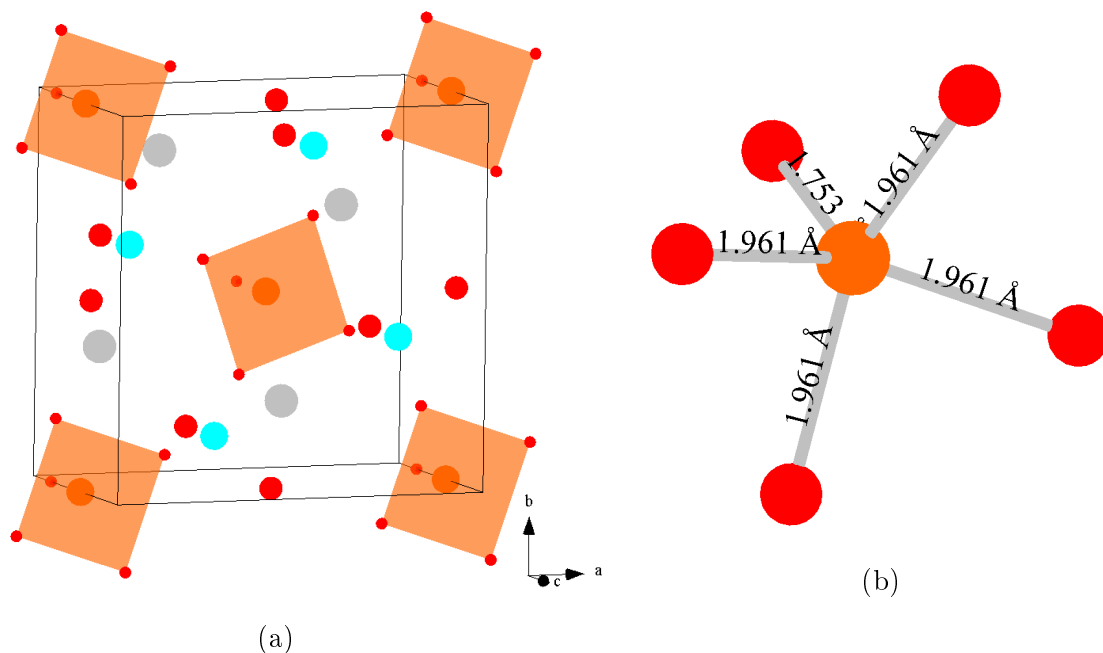


FIGURE 1.33 – (a) Maille de $\text{Sr}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ et (b) pyramide à base carrée TiO_5 . L'atome Ti est en orange, O en rouge, Sr en gris et Si en bleu.

On retrouve donc dans les phases cristallisées contenant des atomes Ti différents types d'environnement : TiO_4 , TiO_5 et TiO_6 . La distance minimale retrouvée pour la liaison Ti-O dans les phases cristallisées présentées est environ égale à 1,7 Å. Cette distance est plus courte que les distances Ti-O retrouvées dans l'anatase ou la rutile (respectivement

1,934 Å et 1,945 Å) ou même dans la phase TiTe_3O_8 (1,955 Å).

Il est à noter que les distances les plus courtes trouvées dans les polyèdres TiO_4 et TiO_5 sont généralement plus courtes que dans les polyèdres TiO_6 .

Systèmes hors équilibre

Le système vitreux $(100-x)\text{TeO}_2-x\text{TiO}_2$ n'offre qu'un domaine vitreux assez limité ($0 \leq x \leq 20\%$). Selon les auteurs et la méthode de trempe, la littérature rapporte une limite haute du domaine vitreux égale à un pourcentage molaire de 20% pour TiO_2 [40,48,99,135–137]. Pour obtenir un verre avec les plus grandes concentrations de TiO_2 ($15 \leq x \leq 20\%$), des méthodes de trempe rapide, telles qu'une trempe dans un bain de glace ou une trempe à l'aide de rouleaux, sont nécessaires.

De manière générale, la structure et les propriétés des verres sont dépendantes de l'histoire thermique de l'échantillon, c'est-à-dire les conditions de chauffe et le temps de relaxation, durant laquelle le verre est d'abord formé par solidification d'un liquide surfondu puis relaxé en relâchant les contraintes internes. En changeant les conditions de synthèse, la configuration structurale (lien entre les polyèdres, ordre à moyenne distance...) pourrait varier.

Dans la littérature, différentes méthodes de trempe ont été utilisées : trempe dans un moule en bronze, méthode des rouleaux, trempe à l'air, trempe dans l'eau, ce qui entraîne des vitesses de trempe différentes, de 10^1 - 10^2 °C/s pour une trempe à l'air jusqu'à 10^6 - 10^9 °C/s avec la méthode des rouleaux. Un autre facteur important est la méthode de fusion, régie par trois paramètres : la température, le temps et la fréquence de mélange, qui permettent d'assurer une bonne homogénéité du système.

Concernant les méthodes de fusion de TeO_2 - TiO_2 , on peut trouver dans la littérature des températures de fusion allant de 720 à 950°C. La température de fusion moyenne (T_m) pour les verres à base de dioxyde de tellure est généralement dans la gamme de 800 à 900°C ($T_m = 733^\circ\text{C}$ pour TeO_2 et 1843°C pour TiO_2).

Enfin, en se basant sur différentes études [40,48,95,99,112,138] (tableau 1.7), malgré les méthodes de fusion et de trempe différentes, des tendances peuvent être observées. L'ajout de 5 à 15 mol% de TiO_2 dans un verre de TeO_2 entraîne :

- L'augmentation de la température de transition vitreuse d'environ 15%
- L'augmentation de la stabilité thermique (on définit la stabilité thermique comme la différence de température entre la température de première cristallisation et la température de transition vitreuse) de presque 50%
- La diminution de la densité de moins de 3%, qui peut s'expliquer par la masse molaire plus faible de TiO_2 par rapport à celle de TeO_2 (79,9 g.mol⁻¹ comparée à 159,6 g.mol⁻¹)
- L'augmentation de 1,4% de l'indice de réfraction linéaire (de 2,147 à 2,176)
- L'augmentation de la susceptibilité non-linéaire d'ordre 3 $\chi^{(3)}$ de 16%, passant de

$1,4 \times 10^{-12}$ esu (electrostatic units) pour le verre TeO₂ pur à $1,66 \times 10^{-12}$ esu pour un échantillon 85%TeO₂-15%TiO₂. Parmi les oxydes métalliques MO_x, TiO₂ entraîne une des plus fortes modifications du $\chi^{(3)}$ dans les verres TeO₂-MO_x (avec M = Sc, Ti, V, Nb, Mo, Ta, W) [48]

Concernant la structure des verres de ce système, différentes études s'accordent sur deux points : (i) l'ajout de TiO₂ permet un maintien global de l'organisation particulière du verre pur TeO₂ [41, 99] et (ii) l'ajout de TiO₂ entraînerait la substitution des ponts Te-O-Te par des ponts Te-O-Ti qui renforceraient ainsi le réseau vitreux [99, 112, 136, 138, 139], les résistances mécanique et thermique seraient alors améliorées [41]. Ces ponts sont aussi présents dans la phase cristallisée TiTe₃O₈ où les octaèdres TiO₆ sont liés *via* des disphénoïdes TeO₄. Notons qu'une autre hypothèse a été avancée par Zaki [32] proposant une description différente de celle associée à la substitution des ces ponts. Cette hypothèse sera présentée plus en détail dans la section 1.4.

TABLEAU 1.7 – Propriétés physiques des verres du système binaire (100- x)TeO₂- x TiO₂ avec T_g la température de transition vitreuse, ΔT la stabilité thermique, ρ la masse volumique, n l'indice de réfraction et $\chi^{(3)}$ la susceptibilité non-linéaire d'ordre 3.

$x =$	T _g (°C)	ΔT (°C)	ρ (g.cm ⁻³)	n	$\chi^{(3)}$ (esu)
			5,52 [112]		
5	313 [99]	48 [99]	5,56 [48] 5,57 [40]	2,147 [48]	$14,2 \cdot 10^{-13}$ [48]
			5,43 [99]		
10	335 [99]	62 [99]	5,50 [48] 5,46 [137] 5,47 [40]	2,164 [48]	$15,8 \cdot 10^{-13}$ [48]
			5,36 [99]		
15	356 [99]	71 [99]	5,47 [48] 5,36 [137] 5,39 [40]	2,176 [48]	$16,6 \cdot 10^{-13}$ [48]
			5,31 [99]		
18	372 [99]	74 [99]	5,33 [40]	-	-

De la même manière que pour les phases cristallisées, on retrouve dans les phases vitreuses les atomes Ti dans des environnements différents. Ainsi, on retrouve des TiO₆ et des TiO₅ de manière majoritaire, avec tout de même la présence de TiO₄. Des études ont été menées sur des verres silicates contenant du titane par Farges [140] ainsi que sur

du TiO_2 liquide par Alderman *et al.* [141]. Farges a réalisé une étude par XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) de huit verres du système $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9\text{-Na}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ et six verres $\text{A}_2\text{O} \cdot \text{TiO}_2 \cdot 2\text{YO}_2$ avec $\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ et $\text{Y} = \text{Si}, \text{Ge}$. Dans tous les verres, l'atome Ti se trouve dans des unités TiO_5 ($\geq 50 \pm 10$ % du nombre total d'atomes Ti). On retrouve l'atome Ti sous forme de TiO_6 dans les verres contenant du sodium, la proportion de ceux-ci augmentant avec la quantité de TiO_2 (jusqu'à 40 ± 10 % du nombre total d'atomes Ti dans le verre le plus riche en TiO_2 dans le système $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9\text{-Na}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$). Les unités TiO_4 sont détectées dans de faibles proportions dans les verres $\text{A}_2\text{O} \cdot \text{TiO}_2 \cdot 2\text{YO}_2$ ne contenant pas de sodium, mais le pourcentage de ces unités était souvent situé à la limite de détection de l'appareil. Alderman *et al.* ont mesuré le facteur de structure du TiO_2 liquide par une expérience de diffusion des rayons X et ont étudié la structure de ce matériau par dynamique moléculaire. Ils montrent que la coordinence de l'atome Ti dans le TiO_2 liquide est proche de 5,0, valeur inférieure à celle des polymorphes cristallisés TiO_2 (6,0), aussi, les auteurs donnent une valeur pour les distances Ti-O dans le TiO_2 liquide égale à 1,881 Å. On trouve dans le liquide une prédominance de TiO_5 ($\simeq 50$ %) avec des proportions variables de TiO_4 et TiO_6 selon le rayon de coupure. Alderman *et al.* avancent que ces résultats vont dans le sens d'autres études [142], où la coordinence des cations dans les oxydes liquides tend à être inférieure à celle dans l'oxyde sous sa forme cristallisée.

1.4 Homogénéité, séparation de phases ou microségrégation ?

Comme évoqué précédemment, la question de la séparation de phases, de la micro-ségrégation ou, au contraire, de l'homogénéité se pose dans les verres. Nous proposons dans cette partie l'application des deux théories qui pourraient nous renseigner sur ces phénomènes dans nos systèmes d'intérêt, à savoir les systèmes vitreux $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O}$ et $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$, accompagnées d'une discussion de la pertinence de ces outils au regard des résultats expérimentaux disponibles.

◊ Le cas du système vitreux $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O}$

Les verres du système $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O}$ ont été étudiés à plusieurs reprises par spectroscopie Raman, notamment par Sekiya *et al.* [96], Dexpert-Ghys *et al.* et Noguera *et al.* [28, 143, 144]. Une étude menée par Noguera *et al.* [28] sur l'évolution des spectres Raman du système $(100-x)\text{TeO}_2\text{-}x\text{Tl}_2\text{O}$ en fonction de la composition et de la température a permis d'appuyer l'hypothèse de la microségrégation dans ces verres (figure 1.34). On peut observer une évolution nette des spectres Raman avec l'ajout de Tl_2O . De façon générale dans les verres tellurites, on peut observer des bandes en deçà de 550 cm^{-1} caractéristiques des ponts dans le réseau et des bandes au-delà de 550 cm^{-1} caractéristiques

des liaisons Te-O. La bande autour de 450 cm^{-1} visible dans le verre pur TeO_2 est assignée à des mouvements de vibration des ponts Te-O-Te et au vu de son intensité, ces ponts sont relativement symétriques. Les bandes autour de 650 et 760 cm^{-1} sont généralement attribuées aux vibrations d'unités TeO_4 et celle à 720 cm^{-1} aux vibrations d'entités TeO_3 . Avec l'ajout de Tl_2O , l'intensité des bandes à 450 , 650 et 760 cm^{-1} s'atténue au profit de celle de la bande à 720 cm^{-1} . Cette évolution marquée est le signe d'une dépolymérisation structurale : on observe une transformation progressive des unités TeO_4 en unités TeO_3 associée à une diminution du nombre de ponts Te-O-Te dans le réseau avec l'ajout de Tl_2O qui joue ici le rôle type d'un oxyde modificateur fort (Tl^+ jouant le rôle de cation modificateur faible).

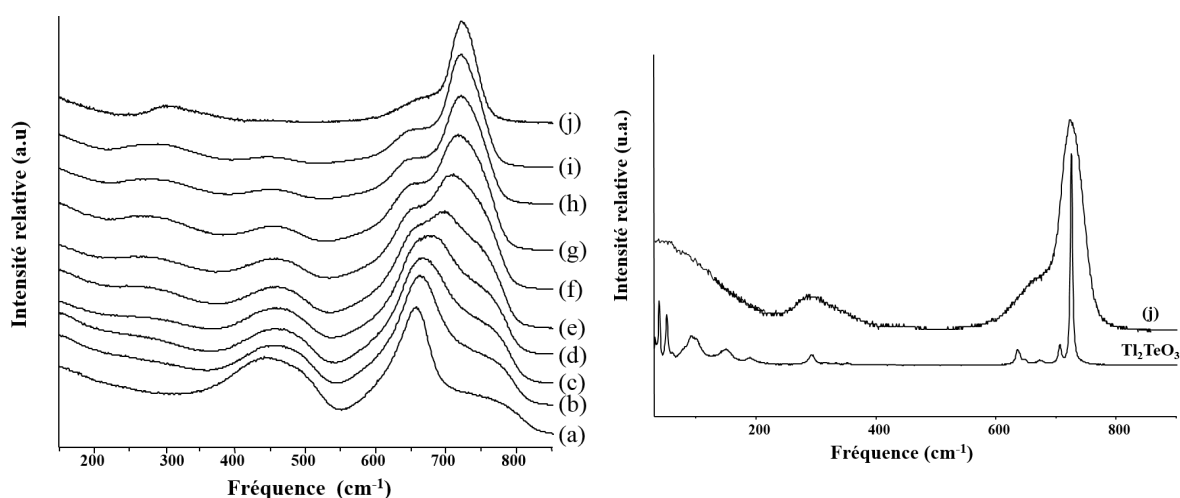


FIGURE 1.34 – Spectres Raman du système vitreux $(100-x)\text{TeO}_2-x\text{Tl}_2\text{O}$ avec : (a) $x = 0\%$, (b) $x = 8\%$, (c) $x = 11\%$, (d) $x = 14\%$, (e) $x = 18\%$, (f) $x = 21\%$, (g) $x = 25\%$, (h) $x = 29\%$, (i) $x = 33\%$ et (j) $x = 50\%$. Le spectre Raman de la phase cristallisée Tl_2TeO_3 est aussi présenté. [28]

Noguera *et al.* affirment que les spectres vibrationnels de ce système à température ambiante sont interprétables comme étant la superposition des spectres des phases vitreuses TeO_2 et Tl_2TeO_3 . Ceci serait alors la signature de la microségrégation de ces deux phases TeO_2 et Tl_2TeO_3 , traduite par la présence d'agrégats d'entités chargées Tl^+ et $[\text{TeO}_3]^{2-}$ et d'agrégats de molécules neutres TeO_2 dans le verre considéré (voir la théorie de l'inhomogénéité de phases dans les verres tellurites, paragraphe 1.1.3). Ces résultats se rapprocheraient du modèle de Greaves mis en évidence dans les verres silicates. Greaves affirmait que la microségrégation du modificateur est la conséquence du mélange d'un cation modificateur formant une liaison ionique avec un atome O (avec une distance longue d'environ $2,4\text{ Å}$; on a dans la phase cristallisée Tl_2O $d_{\text{Tl-Omin}} \simeq 2,4\text{ Å}$) et d'un cation formateur formant une liaison covalente avec O (avec une distance plus courte d'environ $1,6\text{ Å}$; on a dans TeO_2 $d_{\text{Te-Omin}} \simeq 1,9\text{ Å}$). Selon la théorie de la force de champ cationique appliquée au système $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O}$, la différence de force de champ ΔFS entre Te^{4+}

et Ti^{4+} est égale à 0,87. Pour une telle valeur, la théorie de Dietzel de 1942 ne prévoit pas de séparation de phases (qui serait observable à l'échelle micrométrique grâce aux outils de l'époque lorsque $\Delta\text{FS} \simeq 0$) et ne donne évidemment pas d'information quant à la microségrégation envisagée dans le cadre du modèle de Greaves de 1985. En compilant ces divers travaux, on peut supposer que les verres du système $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$ présentent une microségrégation mais pas de séparation de phases.

◊ *Le cas du système vitreux $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$*

Concernant les verres de dioxyde de tellure contenant du dioxyde de titane, la littérature s'accorde sur une description structurale basée sur le remplacement des ponts Te-O-Te par des ponts Te-O-Ti dans le réseau vitreux [41, 99, 112, 136, 138, 139]. L'ajout de TiO_2 a peu d'influence sur l'évolution des spectres Raman (voir figure 1.35), à la différence de ce qui est observé dans le cas du système vitreux $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O}$. Associé à TeO_2 , TiO_2 joue ici le rôle d'oxyde intermédiaire (Ti^{4+} jouant le rôle de cation intermédiaire). Ceci peut s'expliquer par des distances et des forces de liaisons comparables entre Te-O et Ti-O , similitudes retrouvées au niveau de la force de champ de chaque cation ($\text{FS} = 0,99$ pour Te^{4+} et $\text{FS} = 1,05$ pour Ti^{4+}), engendrant des similitudes entre ponts Te-O-Te , Ti-O-Ti et Te-O-Ti .

Lors de sa thèse à l'IRCER, Zaki [32] avance une autre hypothèse basée sur une étude par spectroscopie Raman. Dans le composé cristallisé TiTe_3O_8 (75% TeO_2 -25% TiO_2), la bande caractéristique des vibrations d'élongation des ponts Te-O-Ti est visible à 477 cm^{-1} et très intense (fig. 1.35). Zaki avance que si les ponts Te-O-Ti participaient au squelette du réseau les verres du système $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$, une augmentation de l'intensité autour de 477 cm^{-1} devrait être observée sur les spectres de ces verres avec l'ajout de TiO_2 , ce qui n'est pas le cas. De plus, en se référant à la figure 1.36, Zaki avance que l'on retrouve dans l'enveloppe des spectres Raman des verres du système $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$ une signature du spectre de la phase TiO_2 rutille nanométrique à 850 cm^{-1} . Zaki a alors avancé l'hypothèse d'une microségrégation avec une structure composée de régions riches en TiO_2 de type rutille (nano-domaines) dans un réseau riche en TeO_2 . Cependant cette hypothèse se base sur la bande peu intense autour de 850 cm^{-1} observée dans le spectre Raman de la phase rutille nanométrique. On peut se demander pourquoi cette bande en particulier aurait une influence marquée sur les spectres des verres $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$. Dans les spectres Raman des verres, plutôt que d'attribuer cette bande autour de 850 cm^{-1} à la signature de TiO_2 rutille nanométrique, nous pouvons faire l'hypothèse que la présence de liaisons Ti-O courtes (environ $1,7\text{ Å}$) pourrait entraîner l'apparition d'une bande à des nombres d'onde élevés, dont l'intensité augmenterait avec l'ajout de TiO_2 . L'existence de telles liaisons est observée dans le chapitre 4 par diffusion totale des rayons X et dynamique moléculaire lors de l'étude des verres du système $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$. Concernant le domaine autour de 450 cm^{-1} dans les spectres des verres qui évolue très peu, cela ne semble pas forcément en contradiction avec le fait que la bande associée aux vibrations des ponts Te-O-Ti augmente

lors de l’ajout de TiO_2 puisque dans le même temps, celle associée aux vibrations des ponts Te-O-Te , qui se situe dans le même intervalle, diminue lorsque Te est remplacé par Ti . Les liaisons Te-O et Ti-O présentent en effet des signatures spectroscopiquement indifférenciables.

La théorie de la force de champ cationique prévoit pour ce système vitreux une séparation de phases puisque $\Delta\text{FS} = -0,06 \simeq 0$. Pourtant, jusqu’à présent aucune séparation de phases n’a été mise en évidence pour ce système, la majorité des travaux s’accordant sur un remplacement des ponts Te-O-Te par Te-O-Ti et allant à l’encontre de la théorie de Dietzel. Rappelons que cette théorie souligne des tendances obtenues sur un grand nombre de systèmes mais n’est pas absolue. On peut par exemple relever qu’elle n’est pas en accord avec la séparation de phases observée dans les verres du système $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ [145–148] alors que $\Delta\text{FS} = 1,38$. Selon la théorie d’inhomogénéité dans les verres tellurites avancée par Noguera *et al.*, nous ne devrions pas observer de microségrégation dans le système vitreux $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$, Ti^{4+} ne jouant pas le rôle de cation modificateur mais celui de cation intermédiaire. Une étude par microscopie électronique en transmission (MET) sur les systèmes binaires tellurites pourrait être intéressante afin d’apporter des réponses quant à une éventuelle microségrégation. Lors de ce travail de thèse, nous avons réalisé des observations MET sur des échantillons vitreux dans le système $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$ mais n’avons pas obtenu d’images exploitables nous permettant de tirer une conclusion claire sur cette problématique de microségrégation.

L’analyse de ces travaux nous amène à supposer que les verres du système $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$ ne présentent ni séparation de phases ni microségrégation. Nous nous proposons dans la suite de ce travail d’utiliser la diffusion totale des rayons X ainsi que la dynamique moléculaire pour investiguer une éventuelle microségrégation dans les systèmes vitreux $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O}$ et $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$ présentant un comportement différent. La synthèse des échantillons d’intérêt est décrite dans le prochain chapitre et leur structure est analysée dans le chapitre 4 grâce aux fonctions de distribution de paires (PDFs) obtenues expérimentalement par diffusion totale des rayons X. Pour le second système, cette analyse est couplée à une simulation structurale des verres effectuée par dynamique moléculaire dont le principe est décrit dans le prochain chapitre.

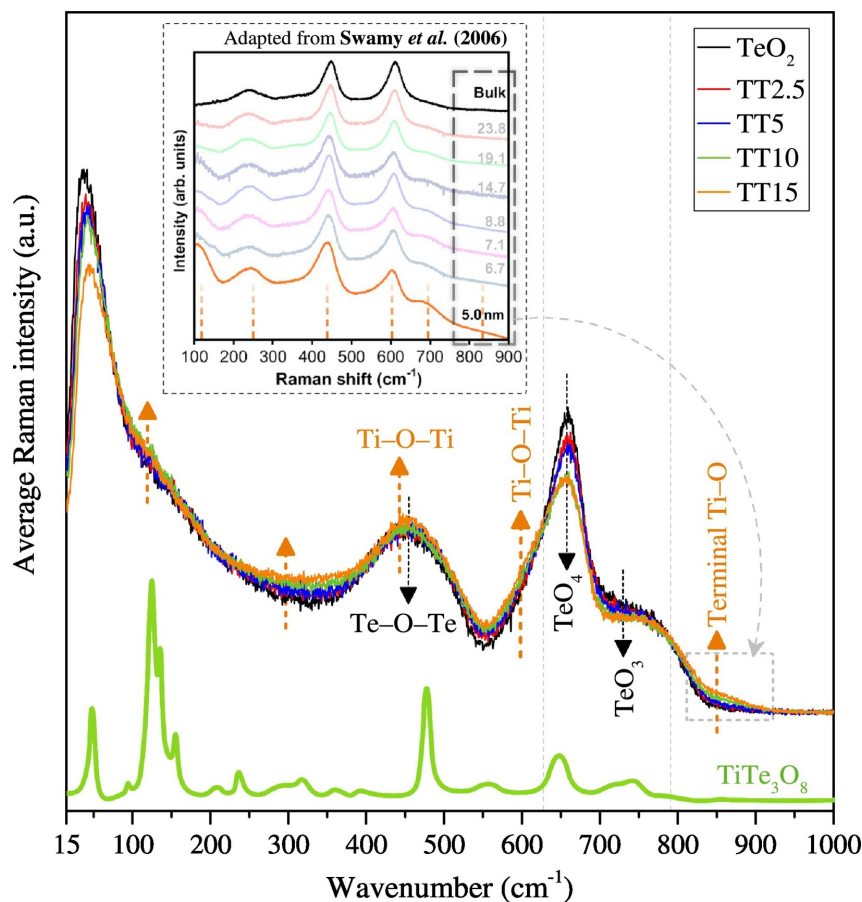


FIGURE 1.35 – Spectres Raman normalisés sur l'aire totale des verres $(100-x)\text{TeO}_2-x\text{TiO}_2$ (avec $x = 0 ; 2,5 ; 5 ; 10 ; 15$) et spectre Raman de la phase cristallisée TiTe_3O_8 [32].

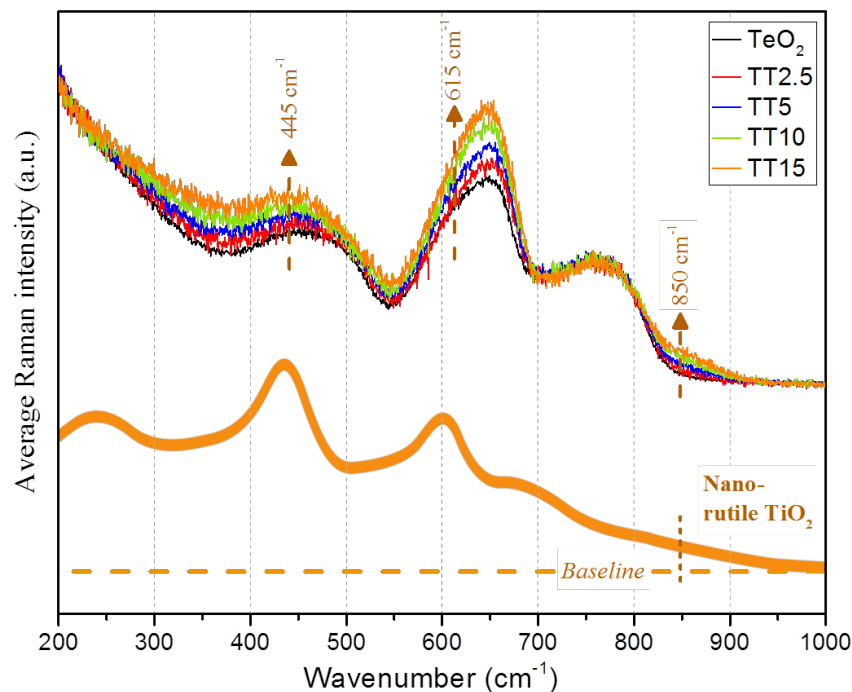


FIGURE 1.36 – Spectres Raman normalisés sur l'aire totale des verres $(100-x)\text{TeO}_2-x\text{TiO}_2$ (avec $x = 0 ; 2,5 ; 5 ; 10 ; 15$) et spectre Raman de la phase rutile nanométrique de TiO_2 [32].

CHAPITRE 2

Synthèse des échantillons vitreux TeO_2 , $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O}$ et $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$ et méthodes de caractérisation structurale

Dans ce chapitre, nous présentons la méthode expérimentale utilisée pour synthétiser les échantillons vitreux de TeO_2 pur, $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$ et $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O}$. Les techniques de diffraction des rayons X et spectroscopie Raman sont décrites et permettent de vérifier le caractère amorphe des échantillons. Le contexte théorique de la diffusion totale des rayons X et de l'extraction des fonctions de distribution de paires ainsi que les montages expérimentaux associés sont présentés ci-après. Enfin, la méthode de simulation par dynamique moléculaire classique est décrite en fin de chapitre.

2.1 Synthèse du verre pur TeO_2 et des verres des systèmes $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O}$ et $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$

Les échantillons de verre pur TeO_2 et du système $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$ ont été synthétisés par une méthode classique de fusion-trempe. Les précurseurs oxydes ont été analysés par diffraction des rayons X afin de vérifier la pureté de leur composition. Les diagrammes de diffraction sont présentés sur la figure 2.1 et leurs caractéristiques sont présentées dans le tableau 2.1.

TABLEAU 2.1 – Caractéristiques des poudres commerciales utilisées.

Composition	Fournisseur	Pureté (%)	Température de fusion ($^{\circ}\text{C}$)
$\text{TeO}_2 - \alpha$	Alfa Aesar	99,99	733
TiO_2	Sigma Aldrich	99,98	1843

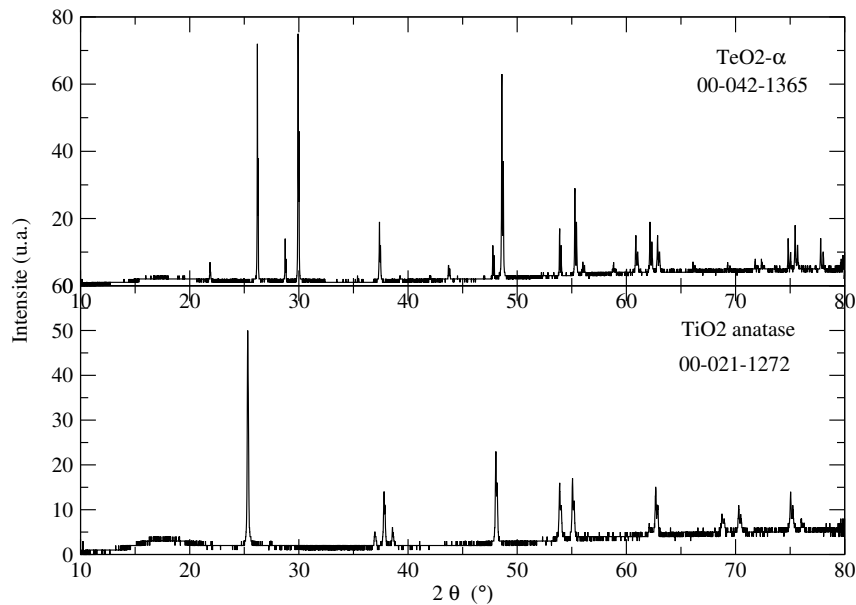


FIGURE 2.1 – Diagrammes de diffraction des rayons X des précurseurs utilisés pour les synthèses des échantillons du système $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$.

Les poudres sont tout d'abord pesées et broyées à la main dans un mortier en agate pendant 30 min dans des quantités adéquates afin d'obtenir 400 mg de poudre pour les compositions contenant du TiO_2 et 60 mg de poudre pour l'échantillon TeO_2 . Le mélange de poudre est ensuite transféré dans un creuset en platine pour la fusion. Le four est préalablement chauffé à 850°C et le creuset y est introduit. Le mélange est laissé pendant 1 h dans le four et subit une agitation manuelle toutes les 15 min. Après fusion, le creuset est trempé à la main dans un mélange eau-éthanol- NaCl glacé, maintenu à $\simeq -11^\circ\text{C}$ dans lequel un trou de la taille du creuset a été réalisé.

Quatre compositions ont été synthétisées dans le système $(100-x)\text{TeO}_2\text{-}x\text{TiO}_2$: $x = 0, 5, 10, 15$ %. Des tentatives de synthèses ont été réalisées pour $x = 20$ % mais ont toujours conduit à la cristallisation de l'échantillon.

Les masses de poudres ont été relevées avant et après synthèse et sont présentées dans le tableau 2.2. La légère perte de masse est probablement attribuée à une perte de TeO_2 au vu de sa température de fusion (733°C) plus faible que celle de TiO_2 (1843°C).

TABLEAU 2.2 – Echantillons synthétisés pour le système $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$.

Composition	m avant fusion (mg)	m après fusion (mg)	perte de masse (%)
TeO_2	55,9	52,1	6,8
95% TeO_2 -5% TiO_2	393,6	372,4	5,4
90% TeO_2 -10% TiO_2	397,2	376,8	4,1
85% TeO_2 -15% TiO_2	390,1	372,7	4,5

Les verres du système $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O}$ ont été synthétisés par fusion-trempe lors d'une étude réalisée précédemment au laboratoire par Portal [149], de la même manière que les échantillons du système $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$, à partir de dioxyde de tellure $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ et de carbonate de thallium Tl_2CO_3 . Ce dernier a été préféré à l'oxyde Tl_2O qui est extrêmement hygroscopique et qui s'oxyde très facilement en Tl_2O_3 dès 50°C .

Plus précisément, nous avons étudié le système $(100-x)\text{TeO}_2\text{-}x\text{TlO}_{0,5}$ afin de travailler avec un nombre de cations constant (un cation Tl^+ remplace un cation Te^{4+} lors de l'ajout de $\text{TlO}_{0,5}$). Les réactifs sont mélangés en les broyant manuellement pendant 30 min dans un mortier en agate dans les proportions adéquates. Une faible quantité de poudre est introduite dans un creuset en platine qui est placé dans un four à 800°C pendant 20 minutes. Le mélange liquide est trempé rapidement dans un mélange eau-éthanol- NaCl glacé. Les verres synthétisés et les phases cristallisées correspondantes, si elles existent, sont présentés dans le tableau 2.3.

TABLEAU 2.3 – Verres $(100-x)\text{TeO}_2\text{-}x\text{TlO}_{0,5}$ synthétisés et phases cristallisées de composition correspondante.

$x =$	Phase cristallisée correspondante
0%	$\text{TeO}_2\text{-}\alpha$
10%	-
20%	-
30%	-
40%	$\text{Tl}_2\text{Te}_3\text{O}_7$
50%	$\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{-}\alpha$

La difficulté d'obtention d'une phase vitreuse est dépendante de la composition souhaitée. Pour obtenir les verres avec $x = 40\%$ et $x = 50\%$, il a été possible d'introduire jusqu'à 500 mg de poudre dans le creuset. Pour le verre avec $x = 0\%$, la quantité introduite dans le creuset en platine pour la fusion est de 35 mg.

Le contrôle du caractère amorphe et de l'homogénéité à l'échelle micrométrique des échantillons ainsi synthétisés s'effectue par diffraction des rayons X sur poudre et par spectroscopie Raman dont les principes sont présentés dans la suite de ce chapitre.

2.2 Diffraction des rayons X conventionnelle

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse structurale non destructive utilisée pour identifier les caractéristiques structurales et microstructurales d'un échantillon. Les solides peuvent être classés en deux catégories : les solides cristallins et les verres, dont une définition a été donnée dans le chapitre 1. Les solides cristallins sont constitués d'atomes arrangés régulièrement et répétitivement dans les trois directions de l'espace. La diffraction des rayons X par les plans atomiques dans un solide cristallin produit une vague d'interférences constructives ou destructives. Si l'angle θ (entre le rayon incident et la famille de plans) et la distance interréticulaire d répondent à une condition, une interférence constructive se produit, et une intensité peut être mesurée. Cette condition est donnée par la loi de Bragg :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (2.1)$$

avec h , k et l les indices de Miller des plans considérés, d_{hkl} la distance interréticulaire, θ l'angle incident, n un entier représentant l'ordre de réflexion et λ la longueur d'onde de la source de rayons X.

Dans le cadre de cette thèse, les analyses de diffraction des rayons X ont été réalisées sur un diffractomètre Bruker D8 Advance, avec une géométrie Bragg-Brentano. La

source est en cuivre, avec une longueur d'onde moyenne $\lambda(\text{K}_{\alpha 1-2}) = 1,54 \text{ \AA}$. La gamme angulaire θ utilisée est comprise entre 10 et 80° . L'intensité diffractée est mesurée à l'aide d'un détecteur LYNXEYE XE-T permettant une assez bonne discrimination en énergie permettant d'éliminer la raie K_{β} du cuivre. Les diagrammes de diffraction sont obtenus par comptage avec un pas de $0,015^\circ$ pendant 1 h .

Cette technique a été utilisée afin de vérifier la pureté des précurseurs avant de réaliser les synthèses et afin de confirmer la synthèse des phases cristallisées désirées et leur pureté. De plus, elle a été utilisée afin de vérifier le domaine vitreux des systèmes binaires étudiés. En effet, si la diffraction conventionnelle classique ne permet pas d'obtenir une identification de la composition du matériau étudié, elle permet de confirmer, ou d'infirmer, le caractère vitreux de l'échantillon. La figure 2.2 présente la différence entre le diagramme de diffraction d'un échantillon cristallisé (fig. 2.2a) et celui d'un verre (fig. 2.2b).

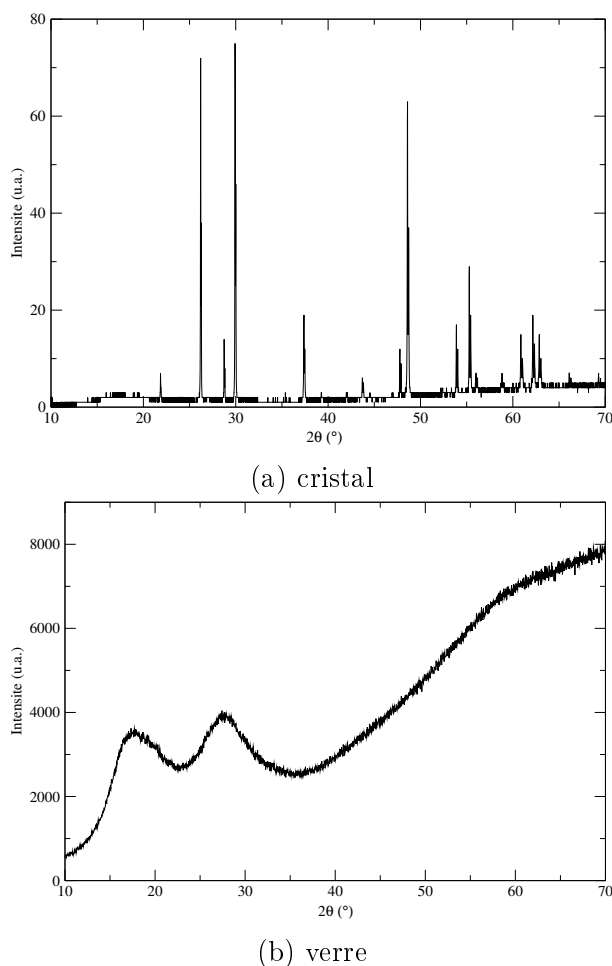


FIGURE 2.2 – Diagrammes de diffraction des rayons X obtenus sur (a) un échantillon cristallin de la phase $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ (b) un verre TeO_2 pur.

La figure 2.3 présente les diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons du système $(100-x)\text{TeO}_2\text{-}x\text{TiO}_2$. Le diagramme de diffraction de l'échantillon TeO_2 pur est

présenté sur la figure 2.2b. On peut noter que pour $x = 0, 5, 10, 15 \%$ les diagrammes ne présentent pas de pics de diffraction, ce qui confirme le caractère amorphe des échantillons. Concernant le diagramme de l'échantillon $x = 20 \%$, on remarque l'apparition de pics fins sur un diagramme semblable à celui d'un verre, traduisant la présence d'une phase cristallisée dans une matrice vitreuse. Cette phase a été identifiée comme étant la phase cristallisée TiO_2 rutile.

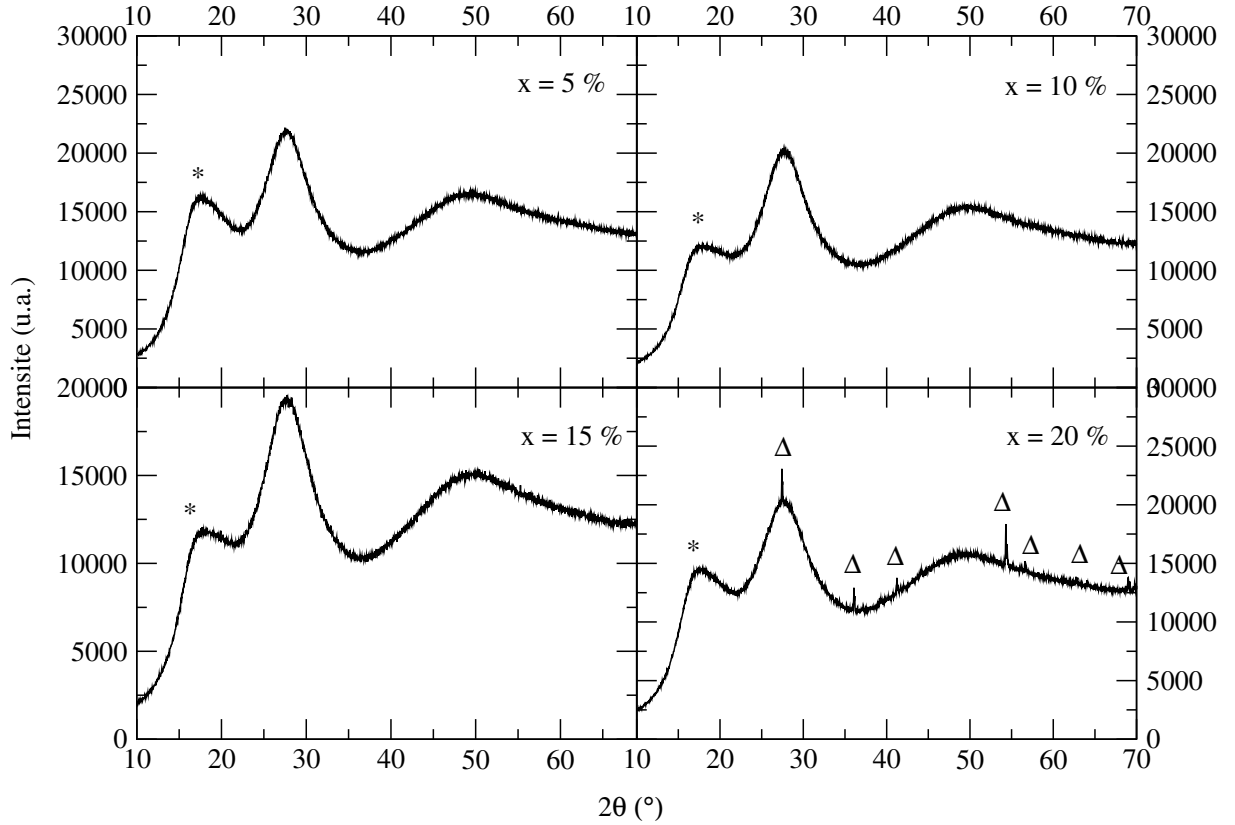


FIGURE 2.3 – Diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons du système $(100-x)\text{TeO}_2\text{-}x\text{TiO}_2$ avec * : contribution du porte-échantillon et Δ : TiO_2 rutile (fiche JCPDS 01-089-0554).

La diffraction des rayons X conventionnelle se focalise principalement sur l'acquisition précise de la position et de l'intensité des pics de Bragg, donc sur la structure moyenne d'un échantillon. En effet, la position des pics dépend de la métrique de la maille cristalline et l'intensité donne une information sur la position moyenne des atomes dans la maille.

Dans le cas des matériaux non cristallisés, il faut s'intéresser au fond continu qui, lui, contient les informations de diffusion diffuse de l'échantillon. Cette diffusion diffuse permet d'extraire des informations sur la déviation de la structure réelle par rapport à la structure moyenne et fournit des informations structurales intéressantes, notamment sur la nature du désordre structural.

Dans la partie suivante, nous nous intéressons à la diffusion totale des rayons X en proposant un contexte théorique à cette technique de caractérisation puis une description

des montages expérimentaux utilisés au laboratoire dans le cadre de ce travail.

2.3 Diffusion totale des rayons X

La diffusion totale des rayons X repose sur la mesure de tout le signal diffusé : la diffusion de Bragg (c'est-à-dire les pics de diffraction) et la diffusion diffuse. La transformée de Fourier de ce signal permet d'extraire la fonction de distribution de paires (PDF) de l'échantillon étudié.

La diffusion totale des rayons X est utilisée depuis de nombreuses années pour l'étude de la structure des verres et des liquides. Dans les années 1980, elle a été utilisée pour des solides cristallins. Cette nouvelle utilisation a été possible grâce à la disponibilité des sources de rayonnement synchrotron qui, avec leur faible longueur d'onde, permettent l'obtention de PDFs de bonne qualité. Plus récemment, l'amélioration des diffractomètres permet également d'obtenir des PDFs de bonne qualité en laboratoire.

2.3.1 Diffusion de Bragg et diffusion diffuse

Lors d'une expérience de diffusion totale des rayons X, on cherche à mesurer la section efficace différentielle de diffusion, notée $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ en fonction du vecteur de diffusion $\vec{Q}$ défini par $\vec{Q} = \vec{k}_{final} - \vec{k}_{initial}$ avec $\vec{k}_{final}$ et $\vec{k}_{initial}$ représentant respectivement les vecteurs d'onde des ondes diffusée et incidente et $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ le nombre de photons diffusés par unité de temps dans un angle solide $d\Omega$ (figure 2.4).

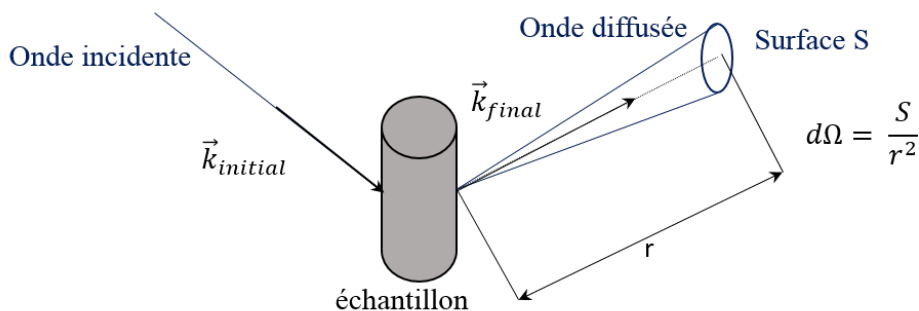


FIGURE 2.4 – Grandeurs associées au phénomène de diffusion.

La norme de ce vecteur, Q , est égale à $\frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$ avec λ la longueur d'onde du rayonnement incident et θ la moitié de l'angle de diffusion 2θ .

L'amplitude de l'onde diffusée dans une direction $\vec{Q}$ est donnée par l'expression (2.2) :

$$A(\vec{Q}) = \sum_{j=1}^N f_j e^{i\vec{Q}\vec{r}_j} \quad (2.2)$$

avec N le nombre d'atomes dans l'échantillon, f_j le facteur de diffusion atomique de l'atome j et $\vec{r}_j$ le vecteur position de l'atome j . La section efficace différentielle élastique mesurée dans une direction $\vec{Q}$ est donnée par la moyenne du carré de l'amplitude diffusée (équation (2.3)).

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = I(\vec{Q}) = \langle A(\vec{Q})A^*(\vec{Q}) \rangle = \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N f_j f_k^* \langle e^{i\vec{Q}(\vec{r}_j - \vec{r}_k)} \rangle \quad (2.3)$$

Comme on le voit, l'intensité fournit une information sur les vecteurs interatomiques $\vec{r}_j - \vec{r}_k$ et non directement sur les positions atomiques. On peut illustrer l'origine de la diffusion de Bragg et de la diffusion diffuse dans le cas d'une structure cristalline présentant un désordre de déplacement. Dans ce cas, on peut décomposer le vecteur position de l'atome j selon :

$$\vec{r}_j = \vec{R}_j + \vec{\delta}_j \quad (2.4)$$

où $\vec{R}_j$ représente la position moyenne de l'atome j dans la structure (la position idéale) et $\vec{\delta}_j$ l'écart par rapport à cette position moyenne. En incluant la décomposition (2.4) dans l'équation (2.3), on obtient :

$$I(\vec{Q}) = \sum_j \sum_k f_j f_k^* e^{i\vec{Q}(\vec{R}_j - \vec{R}_k)} \langle e^{i\vec{Q}(\vec{\delta}_j - \vec{\delta}_k)} \rangle \quad (2.5)$$

Soit u_j la projection du vecteur $\vec{\delta}_j$ sur le vecteur de diffusion, l'équation (2.5) devient :

$$I(\vec{Q}) = \sum_j \sum_k f_j f_k^* e^{i\vec{Q}(\vec{R}_j - \vec{R}_k)} \langle e^{i\vec{Q}(\vec{u}_j - \vec{u}_k)} \rangle \quad (2.6)$$

Elle peut aussi s'écrire sous la forme :

$$I(\vec{Q}) = I_B(\vec{Q}) + I_D(\vec{Q}) \quad (2.7)$$

où $I_B(\vec{Q})$ représente la diffusion de Bragg et $I_D(\vec{Q})$ représente la diffusion diffuse avec :

$$I_B(\vec{Q}) = \sum_j \sum_k f_j f_k^* e^{i\vec{Q}(\vec{R}_j - \vec{R}_k)} \langle e^{i\vec{Q}u_j} \rangle \langle e^{-i\vec{Q}u_k} \rangle \quad (2.8)$$

$$I_D(\vec{Q}) = \sum_j \sum_k f_j f_k^* e^{i\vec{Q}(\vec{R}_j - \vec{R}_k)} (\langle e^{i\vec{Q}(u_j - u_k)} \rangle - \langle e^{i\vec{Q}u_j} \rangle \langle e^{-i\vec{Q}u_k} \rangle) \quad (2.9)$$

La diffusion de Bragg donne lieu aux pics de diffraction et la diffusion diffuse donne lieu à une distribution continue de l'intensité diffusée dans l'espace réciproque. Elle peut être séparé en deux termes ($j=k$ et $j \neq k$) :

$$I_D(\vec{Q}) = \sum_j |f_j|^2 (1 - \langle e^{iQ u_j} \rangle \langle e^{-iQ u_k} \rangle) + \sum_j \sum_{k \neq j} f_j f_k^* e^{i\vec{Q}(\vec{R}_j - \vec{R}_k)} (\langle e^{iQ(u_j - u_k)} \rangle - \langle e^{iQ u_j} \rangle \langle e^{-iQ u_k} \rangle) \quad (2.10)$$

Le premier terme de l'équation (2.10) conduit à l'augmentation d'un fond diffus avec Q . Il correspond au facteur de déplacement généralisé, c'est-à-dire que l'intensité perdue par les pics de Bragg se retrouve dans ce terme. Il tend vers $\sum_j |f_j|^2$, terme d'auto-diffusion, pour les valeurs de Q élevées (alors que les pics de Bragg ne sont plus observables). Le second terme de cette équation contient les informations sur les corrélations des déplacements à travers le terme $e^{iQ(u_j - u_k)}$ et entraîne des modulations du fond diffus. Il devient nul dans le cas où les déplacements ne sont pas corrélés soit lorsque $\langle e^{iQ(u_j - u_k)} \rangle = \langle e^{iQ u_j} \rangle \langle e^{-iQ u_k} \rangle$.

Dans le cas d'un verre, seule la partie diffuse subsiste dans le signal, c'est pourquoi la diffraction des rayons X classique n'est pas adaptée à l'étude des matériaux amorphes.

Dans le cas des échantillons isotropes comme les verres, le signal de diffusion dépend uniquement du module de $\vec{Q}$ et non de sa direction. Ainsi, l'équation (2.5) peut être simplifiée sous la forme de l'équation de diffusion de Debye :

$$I(\vec{Q}) = \sum_j \sum_k f_j f_k^* \frac{\sin(Q r_{jk})}{Q r_{jk}} \quad (2.11)$$

En différenciant les cas où $j=k$ et $j \neq k$, l'expression (2.11) devient :

$$I(Q) = \sum_j \sum_{k \neq j} f_j f_k^* \frac{\sin(Q r_{jk})}{Q r_{jk}} + \sum_j |f_j|^2 \quad (2.12)$$

C'est le premier terme qui contient l'information structurale. On définit enfin la fonction de structure (ou facteur de structure) $S(Q)$ par :

$$S(Q) - 1 = \frac{(I(Q) - \sum_j |f_j|^2)}{|\sum_j f_j^2|} = \frac{I(Q)/N - \langle |f|^2 \rangle}{|\langle f \rangle|^2} \quad (2.13)$$

Cette fonction contient les informations structurales et est liée, comme nous allons le voir, à la PDF.

2.3.2 La fonction de distribution de paires (PDF)

La fonction de structure $S(Q)$, définie dans l'espace réciproque, est liée par transformée de Fourier à la fonction de distribution de paires $G(r)$ définie dans l'espace réel par :

$$Q(S(Q) - 1) = \int_0^\infty 4\pi\rho_0r(G(r) - 1)\sin(Qr)dr \quad (2.14)$$

avec ρ_0 la densité atomique en atome. $\text{\AA}^{-3}$.

Cette fonction $G(r)$ représente la probabilité de trouver dans la structure une paire d'atomes séparés d'une distance r . C'est donc une fonction monodimensionnelle qui présente des pics pour les valeurs de r égales aux distances interatomiques. La figure 2.5 illustre la construction de $G(r)$: chaque atome est pris pour origine et la moyenne est réalisée sur l'ensemble des atomes de l'échantillon.

Pour des distances inférieures à $r_{\min}$, caractéristique des plus courtes distances interatomiques, la fonction est nulle. Pour $r \rightarrow \infty$, $G(r)$ oscille autour de 1. Ces oscillations signent le fait que l'ordre est encore présent dans la structure à ces distances.

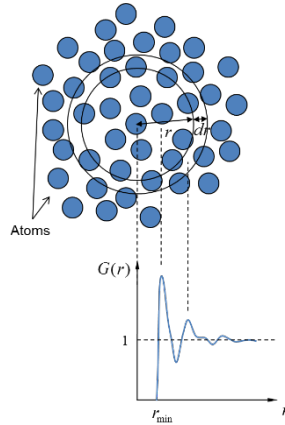


FIGURE 2.5 – Schéma représentant la construction de la fonction de distribution de paires $G(r)$.

La PDF permet la description simple de l'ordre à courte et moyenne distance d'un matériau puisque chaque pic de la PDF est directement associé à une paire d'atomes présente dans le matériau, l'aire d'un pic est proportionnelle à la probabilité de présence de la paire et sa largeur est liée au désordre de position (statistique et dynamique).

Dans la pratique la PDF expérimentale, $G^{exp}(r)$, est obtenue par transformée de Fourier inverse de la fonction de structure mesurée jusqu'à une valeur de Q finie, notée Q_{max} , et non à la limite $Q \rightarrow \infty$:

$$4\pi\rho_0r(G^{exp}(r) - 1) = \frac{2}{\pi} \int_0^{Q_{max}} Q(S(Q) - 1)\sin(Qr)dQ \quad (2.15)$$

On cherche en pratique à mesurer jusqu'à un Q_{max} le plus grand et pour ce faire, une

valeur de λ la plus petite. On peut retrouver des oscillations sur la PDF (particulièrement visibles pour des valeurs de r très faibles) dues aux effets de troncature à $Q_{\max}$.

2.3.3 Cas des systèmes polyatomiques

Dans le cadre de ce travail, les systèmes étudiés sont composés de plusieurs types d'atomes. Dans ce cas, la fonction de distribution de paires $G(r)$ peut être décomposée approximativement comme une combinaison linéaire des fonctions partielles $G_{\alpha\beta}(r)$ de chaque type de paire α et β (équation (2.16)). Les poids des fonctions partielles dans la combinaison linéaire sont les facteurs de Faber-Ziman $\gamma_{\alpha\beta}(Q_0)$ calculés à une valeur Q_0 arbitraire souvent prise égale à 0.

$$G(r) \simeq \sum_{\alpha=1}^n \sum_{\beta=1}^n \gamma_{\alpha\beta} G_{\alpha\beta}(r) \quad (2.16)$$

$$\text{avec } \gamma_{\alpha\beta}(Q_0) = \frac{c_\alpha c_\beta f_\alpha(Q_0) f_\beta(Q_0)}{(\sum_{\alpha=1}^n c_\alpha f_\alpha(Q_0))^2} . \text{ Si } Q_0 = 0 : \gamma_{\alpha\beta}(0) \simeq \frac{c_\alpha c_\beta Z_\alpha Z_\beta}{(\sum c_\alpha Z_\alpha)^2} \quad (2.17)$$

où f_α et f_β sont les facteurs de diffusion atomique des espèces α et β et c_α la concentration de l'espèce α . On peut noter que de façon générale les logiciels (comme PDFgui [150] ou RINGS [151]) utilisent le calcul approché de la fonction de distribution de paires. Le calcul exact de cette fonction a été obtenue par O. Masson et son expression est présentée dans [152]. Les décompositions des PDFs expérimentales présentées dans le chapitre 4 de ce manuscrit ont été réalisées en utilisant le calcul exact de la PDF.

Les fonctions $G(r)$ et $G_{\alpha\beta}(r)$ sont construites de manière similaire. En particulier, elles tendent vers 1 pour des grandes distances et sont nulles pour des valeurs de r inférieures à $r_{\min}$. On peut aussi noter que la fonction partielle ne dépend que de la structure atomique du matériau alors que la fonction $G(r)$ dépend de la technique expérimentale (diffusion totale des neutrons, des rayons X...) du fait de la présence de $\gamma_{\alpha\beta}$. Chaque technique de caractérisation aura donc une sensibilité différente à chaque partielle et pour déterminer de façon précise toutes les contributions, des études complémentaires sont nécessaires.

Dans la littérature, les auteurs utilisent d'autres fonctions de corrélation atomique. Sont présentées ici les fonctions utilisées dans ce manuscrit, autres que $G(r)$, ainsi que les définitions associées.

- la fonction de distribution réduite $g(r)$ définie par :

$$g(r) = 4\pi r \rho_0 (G(r) - 1) \quad (2.18)$$

Cette fonction est nulle pour $r = 0$, adopte une pente négative pour $r \leq r_{\min}$ et oscille autour de 0 quand $r \rightarrow \infty$. C'est cette fonction qui est obtenue expérimenta-

lement directement par transformée de Fourier de la fonction de structure réduite $s(Q)$ définie par $s(Q) = Q(S(Q)) - 1$, c'est-à-dire :

$$g(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^{Q_{max}} s(Q) \sin(Q) dQ \quad (2.19)$$

Elle a pour principal avantage de bien révéler les corrélations aux distances intermédiaires. Nous l'utiliserons majoritairement dans ce manuscrit.

- la fonction de distribution radiale $R(r)$ est définie par :

$$R(r) = 4\pi r^2 \rho_0 G(r) \quad (2.20)$$

- La fonction de corrélation totale $T(r)$ est définie par :

$$T(r) = 4\pi r \rho_0 G(r) \quad (2.21)$$

$T(r) = 0$ pour $r < r_{min}$ et $T(r)$ oscille autour d'une droite de pente constante et croissante pour $r \rightarrow \infty$.

2.3.4 Montages expérimentaux et traitement des données

Montage développé au laboratoire

Le diffractomètre utilisé initialement pour ce travail a été développé au laboratoire et sa description détaillée est donnée dans la thèse de R. Mayet [153]. Il est composé de (figure 2.6) : un tube scellé constitué d'une anode en molybdène jouant le rôle de source de rayons X, un monochromateur en graphite taillé selon les plans cristallographiques (002) permettant la sélection de la longueur d'onde $\lambda_{K_\alpha} = 0,7093 \text{ \AA}$ du doublet ($K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$) du molybdène, une tête goniométrique servant de support au capillaire contenant la poudre analysée et devant être réglée de sorte à ce que l'axe du capillaire coïncide parfaitement avec l'axe de rotation du goniomètre, deux collimateurs constitués de fentes de 1 et 2 mm (le collimateur avant permet de définir un faisceau incident quasi-parallèle, le collimateur arrière définit la direction 2θ), un détecteur à scintillation permettant de compter les photons diffusés par l'échantillon.

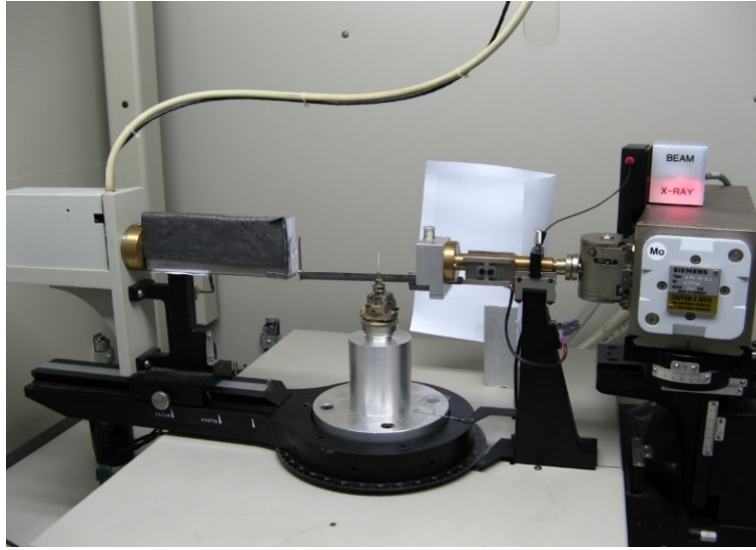


FIGURE 2.6 – Montage développé au laboratoire utilisé pour les expériences de diffusion totale des rayons X.

Dans l'optique de limiter l'absorption du faisceau de rayons X incident par la poudre et donc pour limiter les corrections d'absorption, il est nécessaire de déterminer les coefficients d'absorption linéaire μ de chaque composé et de prévoir un diamètre de capillaire convenable. Ainsi, les coefficients d'absorption massique $\frac{\mu}{\rho}$ sont calculés pour chaque échantillon selon la formule (2.22). X_i représente la fraction massique de chaque élément i et $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i$ son coefficient d'absorption massique. Ces derniers peuvent être trouvés dans les Tables Internationales de Cristallographie. La masse volumique ρ est calculée en considérant la compacité de la poudre dans le capillaire de l'ordre de 40%.

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{total} = \sum_i X_i \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i \quad (2.22)$$

Le rayon r du capillaire est ensuite déterminé de sorte à obtenir : $\mu r \simeq 1$. Cependant, les tailles de capillaires disponibles ne sont pas toujours parfaitement adaptées. Le diamètre supérieur le plus proche est alors choisi pour limiter les difficultés de remplissage pouvant entraîner une baisse de la compacité de la poudre. Durant ce travail, des capillaires de 0,3 mm de diamètre ont été choisis pour les échantillons. Une fois rempli, le capillaire est scellé à l'aide d'une flamme puis placé sur la tête goniométrique et réglé de manière à rester au centre du rayon incident pendant sa rotation. Ce réglage permet d'ajuster le berceau et la translation, et s'effectue à l'aide d'une lunette. L'acquisition des données s'effectue sur un ordinateur relié au diffractomètre à l'aide du programme XTSscan (X-ray Total Scattering scan) développé par O. Masson au laboratoire. L'intensité diffusée par l'échantillon est récoltée par le détecteur monté sur le support 2θ . Les paramètres d'acquisition sont les suivants :

- $Q_{min} = 0 \text{ \AA}^{-1} (2\theta = 0^\circ)$

- $Q_{max} = 17,2 \text{ \AA}^{-1}$ ($2\theta = 152,3^\circ$)
- pas $\Delta Q = 0,02 \text{ \AA}^{-1}$
- durée de la mesure pour un échantillon : $\simeq 7$ jours

Montage Bruker D8 Advance



FIGURE 2.7 – Montage Bruker D8 Advance utilisé pour les expériences de diffusion totale des rayons X.

Au cours de ce travail de thèse, le laboratoire a fait l'acquisition d'un diffractomètre Bruker D8 Advance pour remplacer le montage présenté précédemment, devenu hors-service. Ce nouveau montage présente des différences notables. Il utilise un tube argent comme source de rayons X. Cela nous permet l'utilisation d'une longueur d'onde plus faible $\lambda_{K_{\alpha Ag}} = 0,5594 \text{ \AA}$ et donc d'obtenir des PDFs avec une meilleure résolution. Le montage est équipé d'un miroir de Göbel focalisant et adapté à la longueur d'onde. Il permet la suppression d'une très grande partie de la raie K_{β} de l'argent et l'obtention d'un faisceau intense dont la petite dimension verticale est adaptée aux échantillons. De la même manière que pour le précédent montage, l'échantillon sous forme de poudre est placé dans un capillaire lui-même placé sur une tête goniométrique de telle façon que l'axe du capillaire coïncide avec l'axe de rotation de la tête goniométrique. Le détecteur linéaire LYNXEYE XE-T permet des acquisitions avec une bonne statistique de comptage. Il présente de plus l'avantage de permettre une bonne discrimination en énergie, permettant ainsi la suppression de la fluorescence ainsi que du reste de la raie K_{β} de l'argent. Contrairement au premier montage où les mesures étaient réalisées à pas constant en Q ($\text{\AA}^{-1}$), elles sont ici réalisées à pas constant en 2θ .

Le choix du capillaire et la préparation de l'échantillon se fait de la même manière, avec un diamètre de capillaire adapté. Les paramètres d'acquisition sont les suivants :

- $Q_{min} = 0 \text{ \AA}^{-1}$ ($2\theta_{min} = 0^\circ$)

- $Q_{max} = 21,8 \text{ \AA}^{-1}$ ($2\theta_{max} = 152,1^\circ$)
- pas $\Delta Q = 0,02 \text{ \AA}^{-1}$
- durée de la mesure pour un échantillon : $\simeq 2$ jours

Corrections et normalisation des données

Plusieurs mesures sont effectuées pour chaque échantillon pour améliorer la statistique de comptage en particulier pour les grands angles. Pour obtenir la fonction de structure, il est nécessaire de réaliser un certain nombre de corrections des données brutes, et en particulier d'éliminer toutes les diffusions parasites et inélastiques pour ne garder que la diffusion élastique $I_{sample}(Q)$ propre à l'échantillon. Les différentes corrections sont obtenues soit par calcul soit avec des mesures complémentaires. Au cours des manipulations sur le premier montage, pour corriger la fluorescence par exemple, il est nécessaire de réaliser une mesure supplémentaire en plaçant un filtre en aluminium sur le détecteur.

L'intensité diffusée de l'échantillon mesurée lors de l'expérience, I_{sample} est liée à la diffusion élastique de l'échantillon $I(Q)$ par la relation :

$$I_{exp}(Q) = \frac{1}{P(Q)} \frac{1}{A(Q)} [I_{sample}(Q) - \alpha A'(Q) I_{fluo} - Y(Q) A''(Q) I_{comp}(Q) - I_{mul}(Q)] \quad (2.23)$$

- $P(Q)$ est le facteur de polarisation
- $A(Q)$ est le facteur d'absorption de l'échantillon pour le rayonnement incident de longueur d'onde λ
- I_{fluo} est l'intensité du rayonnement de fluorescence
- $A'(Q)$ est le facteur d'absorption de l'échantillon pour le rayonnement incident de longueur d'onde λ' avec $\lambda' > \lambda$
- α est la fraction de fluorescence effectivement mesurée par le détecteur
- $I_{comp}(Q)$ est l'intensité diffusée Compton
- $A''(Q)$ le facteur d'absorption de l'échantillon pour la diffusion Compton à la longueur d'onde λ'' avec $\lambda'' > \lambda$
- $Y(Q)$ la fraction de la diffusion Compton effectivement mesurée par le détecteur
- $I_{mul}(Q)$ l'intensité résultant de la diffusion multiple dans l'échantillon

L'intensité totale diffusée par l'échantillon $I_{\text{sample}}(Q)$ est obtenue à partir de l'intensité mesurée expérimentalement I_{exp} :

$$I_{\text{sample}}(Q) = I_{\text{exp}} - \beta(Q)I_{\text{EV}}(Q) - A_{\text{C,CE}}(Q)I_{\text{C}}(Q) \quad (2.24)$$

- $I_{\text{EV}}(Q)$ est la diffusion de l'enceinte vide du diffractomètre
- $\beta(Q)$ est la diffusion mesurée avec l'échantillon
- $I_{\text{C}}(Q)$ est la diffusion du capillaire vide
- $A_{\text{C,CE}}$ est l'absorption de la diffusion du capillaire contenant l'échantillon

Les procédures de corrections, de normalisation et d'obtention des PDFs ont été réalisées à l'aide du programme pyTSRedX développé au laboratoire par O. Masson [154]. Les résultats de diffusion totale des rayons X obtenus au cours de ce travail sont présentés et discutés dans les chapitres 3 et 4 de ce manuscrit.

2.4 Spectroscopie Raman

2.4.1 Présentation de la technique

La spectroscopie Raman est une technique de caractérisation utilisée pour observer les modes vibrationnels, rotationnels et autres modes basses fréquences d'un système.

La spectroscopie Raman se base sur le phénomène de diffusion Raman prédit par Smekal en 1923 [155] et découvert par Raman et Krishnan [156] dans les liquides et par Landsberg et Mandelstam dans les cristaux en 1928 [157]. Quand un faisceau laser interagit avec un matériau, ce dernier va diffuser une partie de la lumière incidente. La plupart des photons sont diffusés élastiquement (diffusion Rayleigh) de telle manière que les photons diffusés ont la même énergie (fréquence et longueur d'onde) que les photons incidents. Cependant, une faible partie des photons diffusés le sont par une excitation, avec un changement, bien souvent une baisse, de leur fréquence par rapport aux photons incidents. Ces excitations (ou phonons) sont les modes vibrationnels du système. Ainsi, avec la diffusion Raman, il est possible de déterminer les modes vibrationnels d'un matériau en mesurant la différence d'énergie entre l'excitation et les photons diffusés.

La diffusion inélastique Raman peut être expliquée par la théorie classique où l'interaction lumière-matière est vue comme une perturbation du champ électrique de la molécule, ou par la théorie quantique se basant sur la considération du diagramme d'énergie. Selon cette dernière théorie, un photon incident excite un mode vibrationnel vers un niveau d'énergie virtuel plus élevé. L'énergie diminue pour atteindre un vrai niveau d'énergie vi-

brationnel. La différence d'énergie entre l'état initial et l'état final représente le décalage Raman du photon diffusé. Plusieurs cas de figure sont possibles (fig. 2.8) :

- Si le niveau d'énergie final est supérieur au niveau initial, le photon diffusé a une fréquence inférieure au photon incident ; c'est la diffusion Raman Stokes
- Si le niveau d'énergie final est inférieur au niveau initial, le photon a gagné de l'énergie et possède donc une fréquence plus élevée que le photon incident ; c'est la diffusion Raman anti-Stokes
- Si le niveau final est le même que le niveau initial, c'est la diffusion élastique ou diffusion Rayleigh

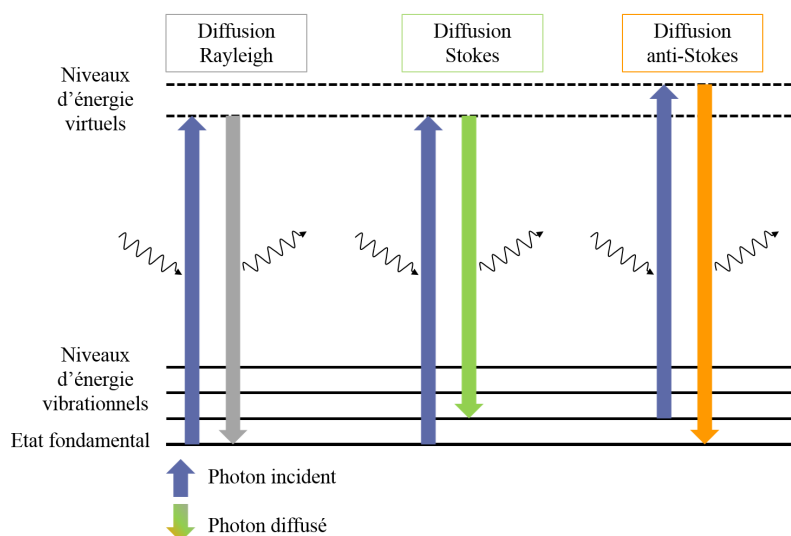


FIGURE 2.8 – Diagramme des niveaux d'énergie en spectroscopie Raman.

Généralement, l'intensité de la diffusion Stokes est plus élevée que celle de la diffusion anti-Stokes, c'est pourquoi la plupart des spectromètres Raman sont configurés pour détecter les photons issus de la diffusion Stokes. Le spectromètre utilisé pour cette étude ne déroge pas à cette généralité.

Un des facteurs intervenant sur l'allure des spectres Raman est la variation de la polarisabilité électronique produite par les mouvements atomiques. C'est ce qui détermine l'intensité des bandes. La polarisabilité électronique d'un composé constitué de liaisons interatomiques covalentes est déterminée par la polarisabilité des nuages électroniques de valence formant les liaisons. Une variation de la polarisabilité de liaison $\Delta\alpha$, induite par une vibration atomique, doit être associée au changement de longueur Δl de la liaison correspondante et le signe de $\Delta\alpha$ est le même que celui de Δl . Ainsi, la plus forte variation de polarisabilité du composé doit être associée avec la vibration d'élongation synchrone des liaisons. La combinaison symétrique des valeurs de Δl doit produire la variation de $\Delta\alpha$ la plus importante et donc la bande la plus intense du spectre Raman. Au contraire, les intensités des bandes correspondant à des vibrations non symétriques doivent être

relativement faibles, voire nulles.

Les spectres Raman de nos échantillons ont été obtenus sur un spectrophotomètre Horiba Jobin-Yvon T64000 doté d'une caméra CCD avec un laser de longueur d'onde 514 nm. Nos échantillons étant sensibles au laser, pour éviter un endommagement du matériau, nous avons choisi les paramètres suivants : une puissance laser de 300mW, un filtre D1 (divisant par 10 la puissance laser initiale) et un temps d'acquisition de 10 secondes. Les spectres ont été enregistrés sur une fenêtre de 10 à 1000 cm^{-1} , à travers un microscope ($\times 50$). Le diamètre du spot laser est d'environ $1\text{ }\mu\text{m}$. Pour chaque échantillon, trois spectres Raman ont été mesurés sur trois points différents. Les spectres ont ensuite été normalisés sur l'aire totale. Ces trois mesures ont été réalisées afin de vérifier l'homogénéité de nos échantillons.

2.4.2 Résultats

Dans cette partie, nous présenterons les résultats obtenus par spectroscopie Raman sur les différents systèmes. Les résultats notables obtenus pour le système $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O}$ ont été rappelés dans le chapitre 1, nous présentons maintenant les résultats obtenus lors de ce travail sur le système $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$.

Concernant les résultats du système $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$ obtenus durant ce travail, présentés en figure 2.9, ils sont en accord avec la littérature [32,41]. On peut voir sur cette figure les spectres Raman acquis en différents points de l'échantillon et normalisés par rapport à l'aire totale. Les spectres se superposant, il est raisonnable de penser que les échantillons synthétisés sont bien homogènes à l'échelle micrométrique. La figure 2.10 présentent les spectres Raman des échantillons du système $(100-x)\text{TeO}_2\text{-}x\text{TiO}_2$ en comparaison avec le spectre Raman de la phase cristallisée TiTe_3O_8 . On peut tout d'abord noter la différence entre le spectre Raman d'un verre et celui d'un cristal, qui présente des bandes plus fines à des nombres d'onde donnés. La spectroscopie Raman permet donc, comme la diffraction des rayons X, d'attester du caractère vitreux d'un échantillon.

Pour les compositions avec $x = 5\text{ }\%$, $10\text{ }\%$ et $15\text{ }\%$, on retrouve globalement sur le spectre Raman les mêmes caractéristiques que sur le spectre du verre pur TeO_2 . Au dessus de 550 cm^{-1} , les spectres de chaque composition présentent deux domaines de bandes intenses dans la gamme de nombres d'onde comprise entre 650 cm^{-1} et 760 cm^{-1} . De la même manière que pour le système $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O}$, ces bandes sont assignées aux vibrations des liaisons Te-O dans les unités TeO_4 et TeO_3 . En dessous de 550 cm^{-1} , autour de 450 cm^{-1} , on retrouve la bande caractéristique des mouvements de vibration symétrique des ponts Te-O-Te. Mais, contrairement aux spectres Raman du système $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O}$ (*cf.* 1.34), aucune évolution significative de la structure n'est observée. Les spectres ne montrent pas la signature de la dépolymérisation structurale observée dans d'autres systèmes.

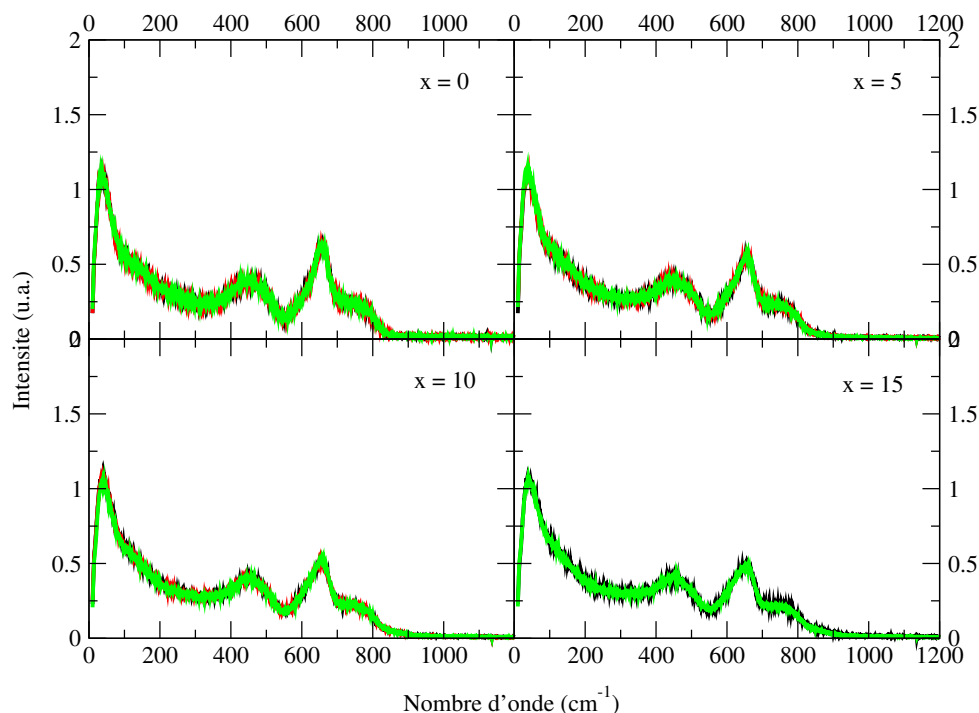


FIGURE 2.9 – Spectres Raman réalisés en trois différents points de chaque échantillon du système binaire $(100-x)\text{TeO}_2\text{-}x\text{TiO}_2$.

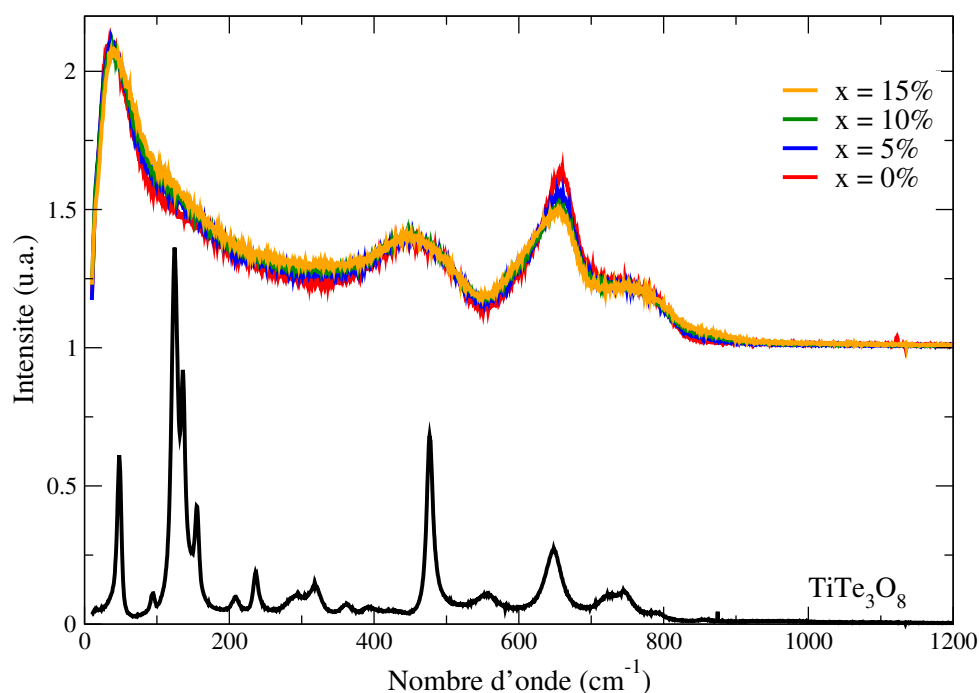


FIGURE 2.10 – Evolution des spectres Raman des échantillons vitreux du système binaire $(100-x)\text{TeO}_2\text{-}x\text{TiO}_2$ en fonction de x et spectre Raman de la phase cristallisée TiTe_3O_8 .

Concernant le spectre Raman de TiTe_3O_8 , seule phase cristallisée du système $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$, il présente deux bandes autour de 460 et 650 cm^{-1} , aux mêmes endroits que les bandes du spectre de TeO_2 vitreux. Ces bandes sont assignées aux vibrations des ponts

X-O-Y (avec X,Y = Te ou Ti). Les ponts Ti-O-Te dans TiTe_3O_8 ont des caractéristiques vibrationnelles similaires à celles des ponts Te-O-Te dans TeO_2 vitreux. Ainsi, il est possible de supposer que les ponts Te-O-Te sont progressivement remplacés par des ponts Ti-O-Te quand la quantité de TiO_2 augmente, ces derniers étant spectroscopiquement indifférenciables des premiers (les distances Te-O et Ti-O sont très proches, cela entraîne des valeurs de constantes de force très proches [41]).

2.5 Mesure expérimentale de la masse volumique

La pycnométrie à gaz est une méthode permettant de mesurer la masse volumique d'un échantillon, connaissant la masse introduite dans l'appareil. Le volume de l'échantillon est mesuré comme étant l'espace n'étant pas accessible à un gaz introduit dans la chambre de mesure. Ainsi, la masse volumique peut être calculée comme étant le rapport de la masse de l'échantillon, renseignée par l'utilisateur, sur le volume de l'échantillon mesuré.

La masse volumique des échantillons vitreux sous forme de poudre broyée est mesurée par pycnométrie à hélium, en utilisant un pycnomètre Micromeritics AccuPyc II 1340. Une série de 10 mesures successives est réalisée pour chaque échantillon afin d'obtenir une masse volumique moyennée et ainsi réduire l'incertitude de mesure. Les valeurs de masses volumiques moyennes mesurées pour le système $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$ sont présentées dans le tableau 2.4. Notons que les masses volumiques sont très proches entre TeO_2 et 95% $\text{TeO}_2\text{-5}\%\text{TiO}_2$, probablement dû aux faibles quantités de poudre utilisées pour les mesures.

TABLEAU 2.4 – Masses volumiques moyennées sur 10 mesures obtenues par pycnométrie à hélium pour les échantillons du système $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$.

Composition	Masse volumique (g.cm^{-3})
TeO_2	5,6199
95% $\text{TeO}_2\text{-5}\%\text{TiO}_2$	5,6186
90% $\text{TeO}_2\text{-10}\%\text{TiO}_2$	5,4766
85% $\text{TeO}_2\text{-15}\%\text{TiO}_2$	5,3666

2.6 Principe de la simulation par dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire classique est une méthode de simulation permettant d'étudier l'évolution dynamique d'un système à température finie. Chacune des particules du système est représentée par une masse ponctuelle interagissant avec les autres particules *via* un potentiel que l'on doit préalablement définir. La dynamique moléculaire consiste à appliquer, pas à pas, la deuxième loi de Newton (principe fondamental de la dynamique).

La figure 2.11 présente le schéma de principe d'un calcul par dynamique moléculaire. Il se décompose en trois blocs : (i) initialisation, (ii) simulation et (iii) traitement.

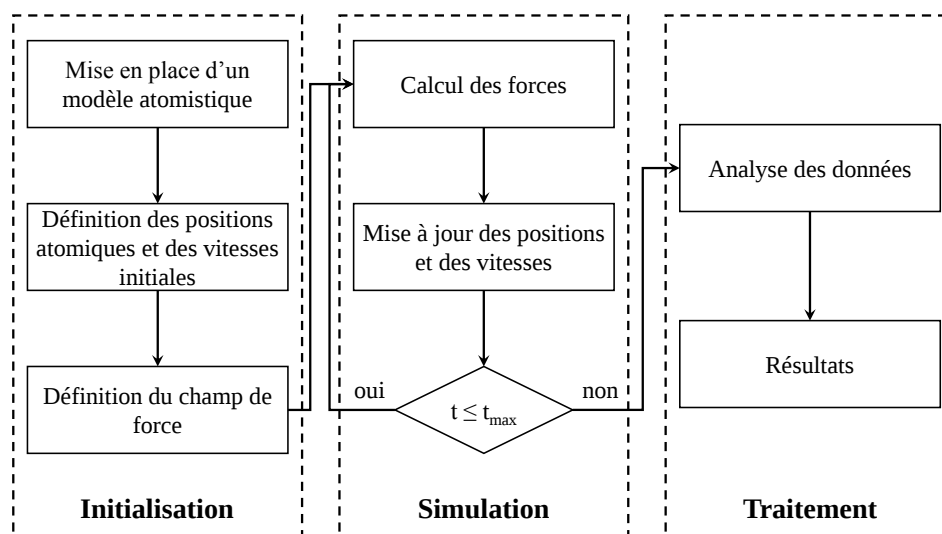


FIGURE 2.11 – Principe schématisé de la dynamique moléculaire.

Le modèle des particules utilisé dans ce travail de thèse sera détaillé dans le chapitre 3, nous nous intéressons maintenant aux conditions aux limites utilisées.

La première étape est la mise en place d'un modèle atomistique du système à étudier : les paramètres de la boîte de simulation, afin de respecter la densité du système, la nature et le modèle utilisé pour chaque particule, et aussi définir les conditions de simulation (pression, température, conditions aux limites). Les simulations sont généralement menées sur un nombre limité de particules (entre 10 et 10 000). Malgré l'évolution des composants informatiques, des superordinateurs et des algorithmes optimisés, la taille des systèmes simulés qui pourrait théoriquement atteindre les 10 millions d'atomes reste relativement faible dans la réalité [158]. Afin de simuler un matériau massif, nous avons utilisé des conditions périodiques aux limites [159,160]. La boîte est répliquée dans les trois directions de l'espace, formant ainsi un maillage infini. Lors de la simulation, si un atome bouge dans la boîte initiale, son mouvement est reproduit sur toutes ses images périodiques. Ainsi, si un atome venait à quitter la boîte centrale, une image rentrerait dans cette boîte par la face opposée. Une illustration est donnée sur la figure 2.12. L'utilisation des conditions périodiques aux limites permet d'imiter un échantillon macroscopique tout en conservant une taille de système raisonnable permettant l'utilisation d'un nombre de CPU ("central processing unit" ou processeur) raisonnable pour s'assurer une bonne puissance de calcul en un temps de calcul raisonnable.

Dans ce travail, nous utilisons des conditions périodiques aux limites appliquées à une boîte de simulation dont la taille permet de reproduire un modèle de verre jusqu'à une distance r suffisamment grande pour que le mouvement entre atomes ne soit plus corrélé.

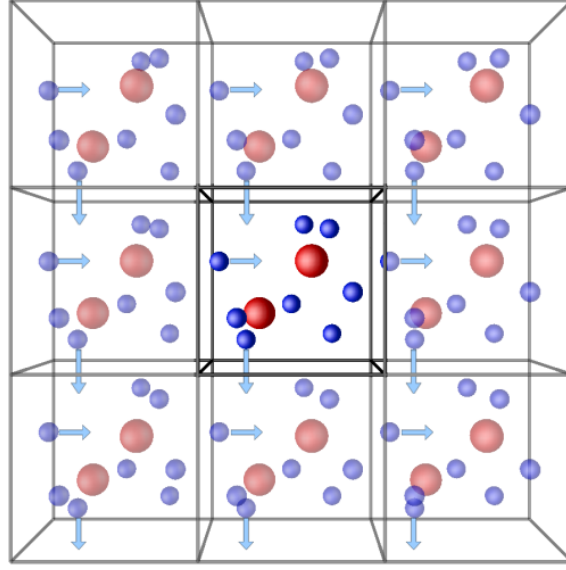


FIGURE 2.12 – Représentation schématique des conditions périodiques aux limites [161].

Il faut ensuite définir les coordonnées et les vitesses initiales des atomes dans la boîte de simulation. Pour finir cette étape d'initialisation, il faut définir un champ de force, c'est-à-dire donner une description des interactions entre les atomes. Dans le cadre de cette thèse, des potentiels interatomiques de type Buckingham, dont la description détaillée est proposée dans le chapitre 3, sont utilisés. L'étape d'initialisation (figure 2.11) est propre à chaque composition, ainsi elle sera présentée dans le chapitre 3, section 3.3.2 pour le verre pur TeO_2 et dans le chapitre 4, section 4.2.2 pour les verres du système $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$.

La deuxième étape présentée en figure 2.11 est la simulation. C'est en réalité une boucle, qui consiste à propager dans le temps les forces, les positions atomiques et les vitesses (créer la trajectoire des atomes) à chaque pas de simulation jusqu'à atteindre un temps de simulation maximal donné t_{max} . Lors des simulations réalisées pendant cette thèse, t_{max} était égal à 380 ps.

Connaissant la masse m d'un atome i dans un ensemble de N particules, et la force F agissant sur lui à un instant t , on peut calculer l'accélération $a_i(t)$ de cet atome, avec l'équation :

$$F_i(t) = m_i a_i(t) \text{ avec } i = 1, \dots, N \quad (2.25)$$

La force étant la dérivée de l'énergie potentielle $V(r(t))$, l'équation devient, pour chaque atome i :

$$-\frac{\delta V(r_i(t))}{\delta r_i} = m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} \quad (2.26)$$

Le potentiel V dépend des positions des particules $r_1, \dots, r_N$, ce qui conduit à un système de $f \times N$ équations différentielles du second ordre où f est la dimension de l'espace.

En connaissant les positions et vitesses initiales ($r_i(t = 0)$ et $v_i(t = 0)$), une résolution numérique des équations 2.25 est possible en utilisant un algorithme d'intégration des équations du mouvement. Ce dernier donne accès aux positions, vitesses et forces agissant sur les particules à tout instant t .

Il existe de nombreux algorithmes d'intégration des équations du mouvement, tels que les algorithmes d'Euler [162] et les algorithmes de Verlet : le Verlet simple [163], le leapfrog Verlet [164] et le Verlet Vitesse (VV, Velocity Verlet) [165]. C'est ce dernier, implémenté dans le logiciel DL_POLY 4 [166] que nous avons utilisé dans ce travail de thèse. L'algorithme Verlet Vitesse est un algorithme d'intégration des équations du mouvement qui permet l'obtention d'un bon compromis entre mémoire utilisée, rapidité et précision de calcul. La première étape nécessite la connaissance des positions (r_i), de la vitesse (v_i) et de la force (f_i) à un temps t . En appliquant un développement de Taylor à l'ordre deux à $r_i(t)$ et un développement de Taylor à l'ordre un à $v_i(t + (1/2)\Delta t)$ on obtient :

$$r_i(t + \Delta t) \leftarrow r_i(t) + v_i(t)\Delta t + \frac{f_i}{2m_i}\Delta t^2 \quad (2.27)$$

$$v(t + \frac{1}{2}\Delta t) \leftarrow v(t) + \frac{\Delta t}{2} \frac{f(t)}{m} \quad (2.28)$$

avec Δt le pas de temps (1 fs dans le cadre de ce travail). En couplant ces deux équations, on obtient :

$$r_i(t + \Delta t) \leftarrow r_i(t) + v_i(t + \frac{1}{2}\Delta t)\Delta t \quad (2.29)$$

Les forces à $t + \Delta t$ peuvent être déduites des positions à $t + \Delta t$ et la propagation des vitesses peut être réalisée :

$$v(t + \Delta t) \leftarrow v(t + \frac{1}{2}\Delta t) + \frac{\Delta t}{2} \frac{f(t + \Delta t)}{m} \quad (2.30)$$

Un schéma représentant le fonctionnement de cet algorithme est présenté sur la figure 2.13.

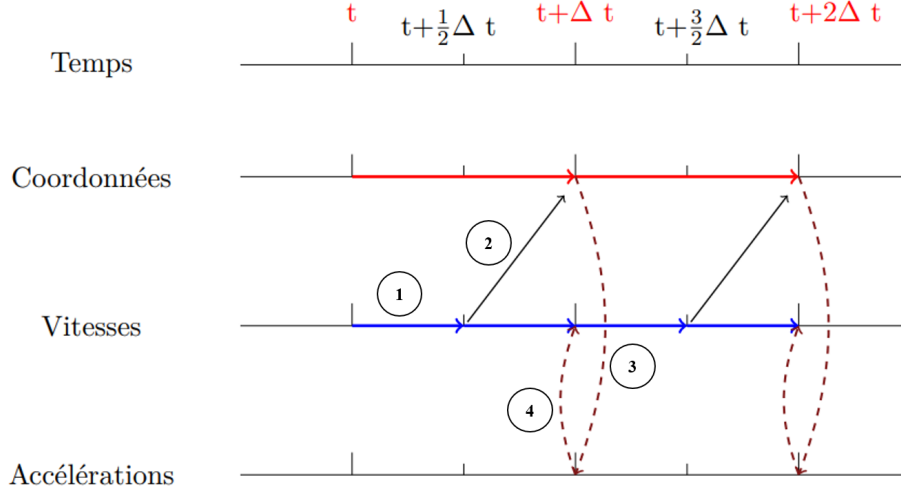


FIGURE 2.13 – Principe schématisé de l'algorithme d'intégration Verlet Vitesse. On peut distinguer quatre étapes : ① : propagation des vitesses à $t + \frac{1}{2}\Delta t$ (intégration des forces à t), ② : propagation des positions à $t + \Delta t$ à partir des vitesses à $t + \frac{1}{2}\Delta t$, ③ : déduction des forces à $t + \Delta t$ à partir des positions à $t + \Delta t$, ④ : propagation des vitesses de $t + \frac{1}{2}\Delta t$ à $t + \Delta t$ à partir des forces à $t + \Delta t$ [167].

Pour réaliser les simulations de processus réels se déroulant dans des conditions précises, on utilise en dynamique moléculaire des concepts issus de la physique statistique et en particulier la notion d'ensembles statistiques. Cette dernière a été introduite en 1902 par Gibbs [168]. D'après la définition de Gibbs, un ensemble statistique consiste à considérer une collection de répliques d'un système physique dans l'ensemble des états accessibles où il est susceptible de se trouver, compte tenu des contraintes extérieures qui lui sont imposées (volume, nombre de particules, énergie, température). Cinq ensembles statistiques peuvent être décrits :

- le système est isolé thermodynamiquement, il ne peut échanger ni énergie, ni particule avec le milieu extérieur. Le volume V du système, son énergie totale E et le nombre de particules N sont des paramètres extérieurs, ils ont des valeurs fixes. C'est l'ensemble microcanonique ou NVE
- le système est en contact avec un thermostat, sa température T est donnée mais son énergie totale n'est plus définie (en raison des échanges avec le thermostat). Le nombre de particules N et le volume V sont fixes. C'est l'ensemble canonique ou NVT
- le système est en contact avec un barostat, sa pression interne est donnée, mais le volume n'est plus défini (en raison des échanges avec le barostat). Le nombre de particules N et la température T sont fixes. C'est l'ensemble isotherme-isobare ou NPT
- ni l'énergie E du système, ni le nombre de particules N sont fixes, le volume V , la température T et le potentiel chimique μ sont des constantes. C'est l'ensemble

grand-canonique ou μVT

- le volume V du système est une variable dynamique. Le nombre de particules N , la pression P et l'enthalpie H du système sont fixes. C'est l'ensemble isoenthalpique-isobare ou NPH

Pour une simulation de dynamique moléculaire qui obéit aux équations de Newton, on a $\frac{dE}{dt} = 0$, l'énergie totale du système E est constante. On est donc dans le cas d'un ensemble microcanonique. Cependant, cet ensemble ne correspond pas aux conditions expérimentales. Afin de pouvoir étendre le domaine d'application de la dynamique moléculaire, il a été nécessaire de développer des méthodes permettant de travailler dans des ensembles différents. Lors de ces travaux de thèse, nous avons travaillé dans des ensembles NVT et NPT . Pour décrire ces ensembles, le système étudié doit être couplé à un thermostat (pour travailler dans l'ensemble NVT) ou un barostat (pour travailler dans l'ensemble NPT).

Dans le cadre du travail dans un ensemble NVT , différentes approches ont été développées pour incorporer un thermostat, les techniques les plus populaires étant le thermostat d'Andersen [169], de Berendsen [170], de Nosé-Hoover [171–174] et de Langevin [175]. Dans cette étude, nous avons utilisé un thermostat de Berendsen qui a permis un maintien correct de la température durant toutes les étapes du cycle thermique.

Dans le cas du thermostat de Berendsen, le système est couplé à un thermostat dont la température est fixée à T_0 . Les vitesses sont renormalisées à chaque pas d'intégration, de telle manière que la variation de température $\frac{dT(t)}{dt}$ soit proportionnelle à la différence entre la température $T(t)$ et la température cible T_0 :

$$\frac{dT(t)}{dt} = \frac{1}{\tau}(T_0 - T(t)) \quad (2.31)$$

avec τ le paramètre de couplage (de l'ordre de 0,2 ps dans ce travail) qui détermine la nature du couplage entre le thermostat et le système. Le changement de température entre chaque pas est donné par :

$$\Delta T = \frac{\delta t}{\tau}(T_0 - T(t)) \quad (2.32)$$

Le facteur d'échelle permettant la renormalisation des vitesses ($v \rightarrow \lambda v$) est :

$$\lambda^2(t) = 1 + \frac{\Delta t}{\tau} \left\{ \frac{T_0}{T(t)} - 1 \right\} \quad (2.33)$$

Dans le cadre du travail dans un ensemble NPT , il existe, de la même manière que pour les thermostats, différentes techniques : le barostat de Langevin [176], de Berendsen [170, 177], de Nosé-Hoover [178, 179], de Parrinello-Rahman [180]. Dans cette étude, c'est le barostat de Berendsen qui a été retenu. Notons que dans l'ensemble NPT , l'utilisation du thermostat de Berendsen, précédemment choisi, est encore nécessaire pour maintenir

une température donnée.

Concernant le barostat de Berendsen, le système est couplé à un barostat dont la pression est fixée à P_0 . De la même manière que pour le thermostat, les vitesses sont renormalisées à chaque pas d'intégration de sorte que la variation de pression $\frac{dP(t)}{dt}$ soit proportionnelle à la différence entre la pression instantanée $P(t)$ et la pression cible P_0 :

$$\frac{dP(t)}{dt} = \frac{(P(t) - P_0)}{\tau_P} \quad (2.34)$$

avec τ_P la constante de couplage (de l'ordre de 0,3 ps dans ce travail). Un terme supplémentaire est ajouté aux équations du mouvement, introduisant comme variable le volume de la boîte de simulation :

$$\dot{r} = v + \alpha r \quad (2.35)$$

L'expression du facteur d'échelle α sera explicitée par la suite. La variation de volume est définie comme suit :

$$\dot{V} = 3\alpha V \quad (2.36)$$

La modification de la pression est liée à la compressibilité isotherme β . C'est une constante liée au matériau considéré représentant la variation relative de volume sous l'effet d'une pression appliquée. Dans les faits, DL_POLY 4 [166] prend comme valeur la compressibilité isotherme de l'eau liquide.

$$\frac{dP}{dt} = -\frac{1}{\beta V} \frac{dV}{dt} = -\frac{3\alpha}{\beta} \quad (2.37)$$

Avec l'équation 2.34, on peut évaluer α comme :

$$\alpha = -\frac{\beta(P_0 - P)}{3\tau_P} \quad (2.38)$$

La valeur exacte de β n'est pas critique puisque α repose sur le ratio β/τ_P , τ_P étant la constante de couplage choisie par l'utilisateur.

Finalement, l'équation de mouvement devient :

$$\dot{r} = v - \frac{\beta(P_0 - P)}{3\tau_P} r \quad (2.39)$$

Enfin, la troisième étape de la simulation, présentée en figure 2.11, est le traitement des données. De la même manière que pour l'étape d'initialisation, cette étape est propre à chaque composition. Nous présentons les résultats dans les chapitres suivants de ce manuscrit (chapitre 3 pour le verre de TeO_2 pur, chapitre 4 pour les verres du système $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$). Les simulations par dynamique moléculaire ont été réalisées sur le cluster de calcul Curta du MCIA (Mésocentre de Calcul Intensif Aquitain) de l'Université de Bordeaux et l'Université de Pau et des Pays de l'Adour.

Des échantillons des systèmes vitreux $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$ et $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O}$ ont été synthétisés et caractérisés. La diffraction des rayons X classique et la spectroscopie Raman ont permis de vérifier le caractère amorphe des échantillons et cette dernière technique a également permis de valider l'homogénéité à l'échelle micrométrique de nos échantillons, en nous confirmant des informations relevées dans la littérature sur la modification de la structure du verre en fonction de l'oxyde ajouté à TeO_2 : Tl_2O entraîne un phénomène de dépolymérisation structurale très prononcé tandis que TiO_2 semble peu modifier le réseau vitreux.

Une attention particulière est portée sur le jeu de potentiels interatomiques pour le système Te(IV)-O dans le chapitre suivant afin d'améliorer la description structurale du verre pur TeO_2 . Les résultats de caractérisation structurale obtenus sur les échantillons vitreux $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O}$ et $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$ grâce aux PDFs expérimentales sont présentés dans le chapitre 4 et dans le cas du système $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$, sont couplés aux PDFs calculées à partir des structures atomiques simulées par dynamique moléculaire.

CHAPITRE 3

Affinement d'un jeu de potentiels interatomiques pour le
système Te(IV)-O

A ce jour, seul un jeu de potentiels interatomiques pour le système Te-O est connu, il a été déterminé à l'IRCER dans le cadre de la thèse d'A. Gulenko. Les détails sont donnés dans [33, 58]. Ce jeu de potentiels permet de reproduire la structure des différents polymorphes de TeO₂ ainsi que de plusieurs composés cristallisés à base de TeO₂ avec une erreur par rapport aux valeurs expérimentales de paramètres de maille inférieure à 5%. Toutefois, ce jeu de potentiels présente un problème de stabilité lors de simulation à haute température et, bien que le modèle du verre de TeO₂ pur soit bon, l'accord avec les résultats expérimentaux n'est pas optimal. Dans le but de décrire la structure des matériaux amorphes binaires par dynamique moléculaire, il est primordial de s'appuyer sur des potentiels interatomiques (IAP, pour "interatomic potential") robustes. La paire atomique Te(IV)-O constituant la majorité des liaisons mises en jeu dans les systèmes vitreux étudiés (TeO₂ pur, TeO₂-Tl₂O et TeO₂-TiO₂), nous nous sommes proposés d'affiner ce jeu de potentiels durant ce travail afin d'obtenir un jeu de potentiels stable à haute température et permettant d'obtenir un meilleur accord entre les résultats expérimentaux et la simulation.

Les IAPs ont été affinés sur trois polymorphes de TeO₂ puis nous avons vérifié leur transférabilité vers des phases tellurite cristallines avant d'appliquer cette nouvelle paramétrisation du jeu de potentiels au composé vitreux TeO₂. Les résultats du verre pur sont comparés à ceux de Gulenko *et al.*.

3.1 Forme des potentiels interatomiques

Nous présentons ici la forme des potentiels interatomiques proposée par Gulenko *et al.*. Ils ont été développés dans le cadre du modèle ionique de Born. L'énergie potentielle du système U_{tot} pour les interactions entre deux ions i et j est donnée par :

$$U_{tot} = U_{coul} + U_{sr} \quad (3.1)$$

avec U_{coul} représentant les interactions coulombiennes et U_{sr} représentant les interactions à courte portée ("short range"), U_{sr} correspondant à un potentiel de Buckingham. Le potentiel coulombien s'écrit comme suit :

$$U_{coul}(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (3.2)$$

avec q_i la charge de l'ion i (+4 pour Te et -2 pour O), r_{ij} la distance entre les ions i et j et ϵ_0 la permittivité du vide. Le potentiel "short range" est donné par :

$$U_{sr}(r_{ij}) = Ae^{-r_{ij}/\rho} - Cr_{ij}^{-6} \quad (3.3)$$

où A et ρ sont des paramètres empiriques. Le premier terme définit les interac-

tions répulsives (figure 3.1) décrivant l'interpénétration des nuages électroniques et le second terme définit les interactions attractives (figure 3.1) de van der Waals, avec C une constante.

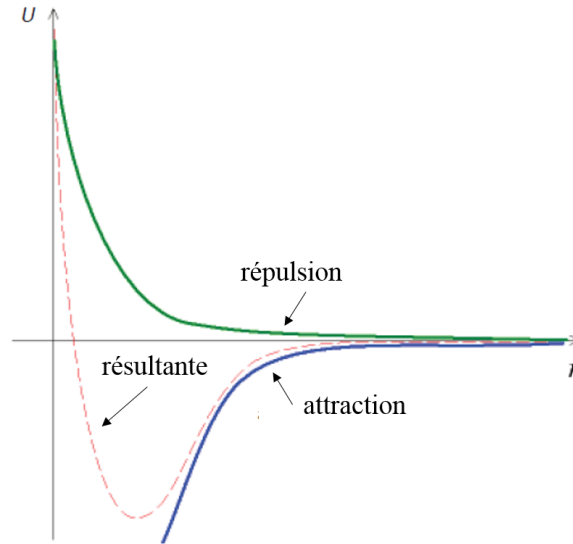


FIGURE 3.1 – Diagramme représentant l'énergie potentielle interatomique U_{sr} résultante de composantes attractive (premier terme de l'équation 3.3) et répulsive (second terme de l'équation 3.3).

Les atomes sont décrits dans le cadre du modèle cœur-coquille ("core-shell") dans lequel l'atome considéré est divisé en deux parties : la masse de l'atome est assignée au cœur et la coquille, sans masse, représente la polarisabilité de l'atome. Le cœur et la coquille sont liés entre eux par une force de rappel représentée par un ressort harmonique. Ce modèle permet d'exprimer la polarisabilité de l'atome par des déplacements relatifs du cœur et de la coquille. Dans le cas d'un ressort harmonique ayant une constante de raideur k_2^{cs} on a un potentiel de la forme :

$$U_{cs} = \frac{1}{2} k_2^{cs} x^2 \quad (3.4)$$

avec x la distance cœur-coquille. Si la charge de la coquille est notée q_s , alors la polarisabilité de l'ion dans le vide, dans le cas d'un ressort harmonique est définie comme :

$$\alpha = \frac{q_s^2}{k_2^{cs}} \quad (3.5)$$

Ce modèle a été discuté pour la première fois par Dick *et al.* en 1958 [181]. La figure 3.2 présente un schéma du modèle cœur-coquille.

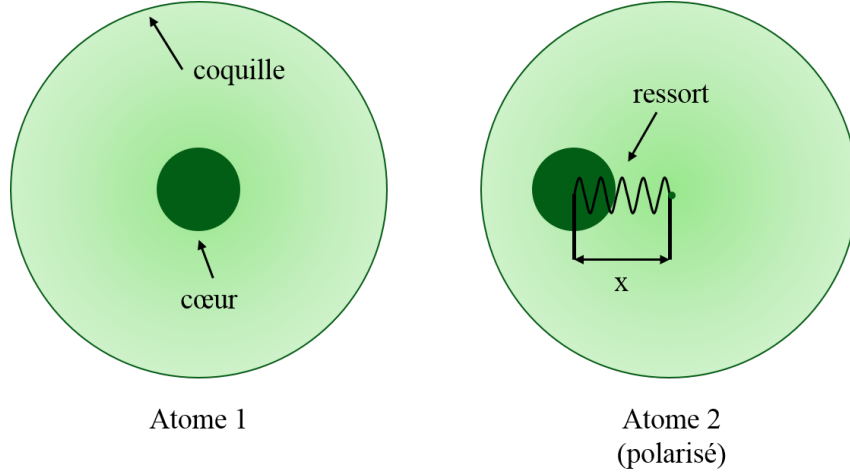


FIGURE 3.2 – Représentation schématique du modèle cœur-coquille. L'atome 1 n'est pas polarisé, la coquille est centrée sur le cœur. L'atome 2 est polarisé, la coquille n'est pas centrée sur le cœur.

Concernant les interactions interatomiques, Gulenko *et al.* ont montré que la meilleure façon de reproduire une distribution correcte des atomes O autour des atomes Te était d'appliquer des forces à courte portée entre la coquille de l'atome O et le cœur de l'atome Te. C'est une particularité qui a été mise en place pour la première fois par Gulenko *et al.* [33] dans le cadre de l'utilisation du modèle cœur-coquille. La figure 3.3 présente le modèle d'interactions utilisé dans cette étude.

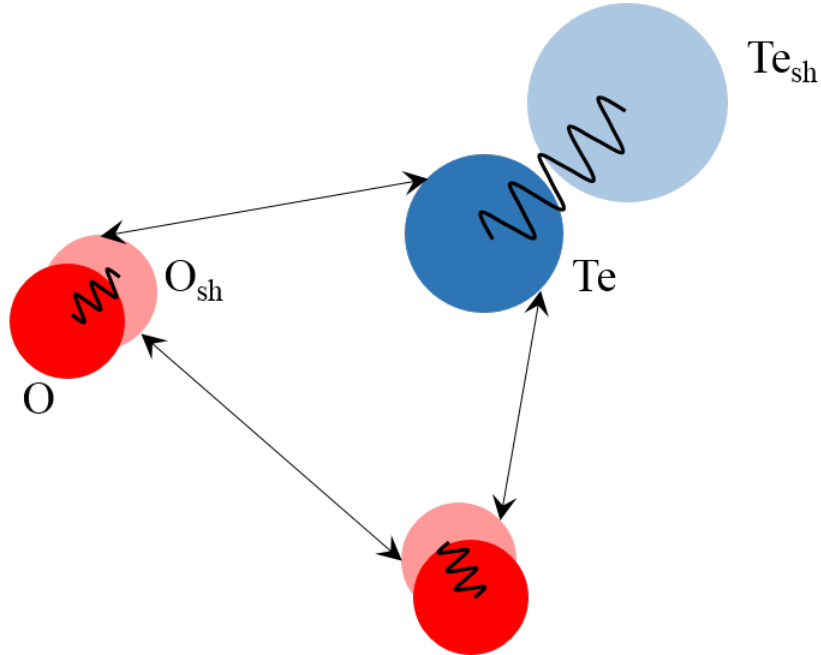


FIGURE 3.3 – Représentation schématique des interactions dans le système TeO_2 dans le cadre du jeu de potentiels de Gulenko *et al.*. Le cœur de l'atome Te est en bleu, sa coquille en bleu transparent, le cœur de l'atome O est en rouge, sa coquille en rouge transparent. Les forces "short range" entre les atomes sont indiquées par des flèches et l'interaction entre le cœur et la coquille d'un atome est représentée par un ressort.

La forte polarisabilité de l'atome Te dans les composés à base de TeO₂ affecte la reproduction des environnements variés de l'atome Te. Afin de reproduire correctement les différents environnements, Gulenko *et al.* ont affiné le modèle du jeu de potentiels en ajoutant un terme anharmonique à U_{cs} de la forme :

$$U_{cs} = \frac{1}{2}k_2^{cs}x^2 + \frac{1}{24}k_4^{cs}x^4 \quad (3.6)$$

avec k_4^{cs} la constante de raideur du ressort anharmonique.

3.2 Principe de l'affinement des potentiels interatomiques

L'affinement des paramètres empiriques définissant les potentiels se base sur la méthode des moindres carrés. La différence entre les propriétés expérimentales observées et les propriétés calculées est minimisée. La somme des carrés, F , est définie comme suit :

$$F = \sum_{observables} w(f_{calc} - f_{obs})^2 \quad (3.7)$$

avec f_{calc} et f_{obs} les quantités calculées et observées et w un facteur de pondération. Dans ce travail, nous avons utilisé une approche de minimisation de Newton-Raphson dans le programme GULP ("General Utility Lattice Program") [182] pour résoudre l'équation 3.7. Toutes les propriétés du matériau peuvent être utilisées durant la détermination des potentiels, notamment les constantes élastiques ou l'énergie de la maille. Cependant, il arrive que seuls les paramètres structuraux du matériau soient connus.

Un affinement est considéré comme bon s'il permet la reproduction des paramètres de maille et des distances interatomiques avec une erreur faible relativement aux valeurs expérimentales. Dans ce travail, nous partons des potentiels déterminés par Gulenko *et al.* [33] et acceptons une erreur inférieure à celles obtenues lors de cette précédente étude. Gulenko *et al.* avaient choisi une erreur maximale acceptable de 5% afin de calculer correctement les paramètres de maille et les distances interatomiques, tout en reproduisant les divers environnements du tellure (IV).

Nous avons suivi un protocole légèrement différent de celui utilisé par Gulenko *et al.* [33, 58]. En effet, les auteurs avaient réalisé un affinement séquentiel sur les différents polymorphes du dioxyde de tellure. Dans ce travail, nous avons réalisé un affinement simultané des trois polymorphes TeO₂- α , - β et - γ . Les potentiels ont été affinés en prenant en compte comme observables les paramètres de maille et les positions atomiques des trois polymorphes. Pour améliorer la fiabilité et la transférabilité des potentiels, nous avons utilisé les constantes élastiques issues de la littérature comme observables pour l'affinement (obtenues expérimentalement pour TeO₂- α [183] et calculées par dynamique

moléculaire *ab initio* [52, 184] pour $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ (tableau 3.1).

TABLEAU 3.1 – Constantes élastiques C_{ij} en GPa pour les phases cristallisées $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ [183] et $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ [52, 184] utilisées comme observables pour l'affinement du jeu de potentiels Te-O.

	$\text{TeO}_2\text{-}\alpha$	$\text{TeO}_2\text{-}\gamma$
C_{11}	55,75	29,6
C_{33}	106,6	67
C_{44}	26,6	28,6
C_{55}	-	11,6
C_{66}	65,8	24,1
C_{12}	51,1	21,7
C_{13}	22,9	7,7
C_{23}	-	2,3

Dans le cas des systèmes à base de TeO_2 , il avait été montré que les caractéristiques suivantes sont nécessaires pour aboutir à une meilleure description de la grande variété d'environnements de l'atome de tellure : (i) l'utilisation d'un ressort entre le cœur et la coquille de l'atome Te avec l'ajout d'un terme d'anharmonicité (k_4^{cs}), (ii) l'utilisation d'un ressort harmonique entre le cœur et la coquille de l'atome O, (iii) les interactions à courte portée (U_{sr}) interviennent entre le cœur d'un atome Te et la coquille d'un atome O ainsi qu'entre coquilles d'atomes O (voir figure 3.3), (iv) les interactions coulombiennes (U_{coul}) font intervenir l'ensemble des particules présentes (cœurs et coquilles des atomes Te et O). Les paramètres du jeu de potentiels de Gulenko *et al.* sont présentés dans le tableau 3.2 et ceux affinés lors de ce travail dans le tableau 3.3.

TABLEAU 3.2 – Paramètres obtenus par Gulenko *et al.* [33] pour les potentiels de Buckingham pour les interactions $\text{Te}^{4+}\text{-O}^{2-}$ et $\text{O}^{2-}\text{-O}^{2-}$ et pour le modèle cœur-coquille pour Te (anharmonicité) et O.

	A (eV)	ρ (Å)	C (eV.Å ⁶)
Potentiel de Buckingham			
$\text{Te}_c^{4+}\text{-O}_{sh}^{2-}$	1595,266748	0,345867	1,0
$\text{O}_{sh}^{2-}\text{-O}_{sh}^{2-}$	82970,688434	0,16099	31,361954
	k_2^{cs} (eV.Å ⁻²)	k_4^{cs} (eV.Å ⁻⁴)	q_s (e)
Modèle cœur-coquille			
Te^{4+}	35,736418	90,0	-1,975415
O^{2-}	61,776616	0,0	-3,122581

TABLEAU 3.3 – Paramètres affinés pour les potentiels de Buckingham pour les interactions $\text{Te}^{4+}\text{-O}^{2-}$ et $\text{O}^{2-}\text{-O}^{2-}$ et pour le modèle cœur-coquille pour Te (anharmonicité) et O. Les valeurs de q_s ont été fixées.

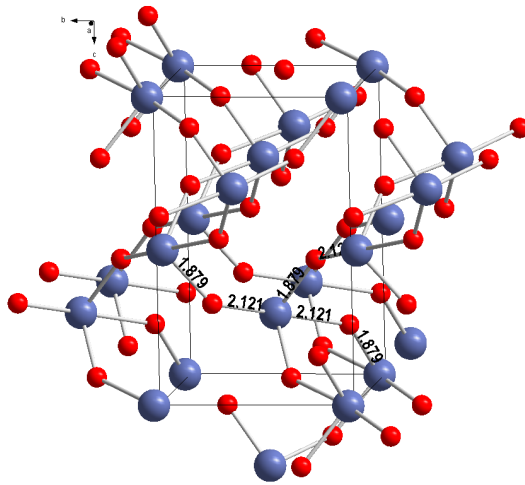
	A (eV)	ρ (Å)	C (eV.Å ⁶)
Potentiel de Buckingham			
$\text{Te}_c^{4+}\text{-O}_{sh}^{2-}$	1631,810731	0,346336	0,020139
$\text{O}_{sh}^{2-}\text{-O}_{sh}^{2-}$	47902,536233	0,175930	33,029759
	k_2^{cs} (eV.Å ⁻²)	k_4^{cs} (eV.Å ⁻⁴)	q_s (e)
Modèle cœur-coquille			
Te^{4+}	30,827429	90,0	-1,975415
O^{2-}	61,600546	0,0	-3,122581

En comparaison avec les résultats de Gulenko *et al.* [33], nous trouvons ici des plus faibles valeurs de A (O-O) et de C (Te-O) ce qui traduit des interactions répulsives et de van der Waals plus faibles au niveau des liaisons O-O et Te-O respectivement. Ainsi, les paramètres de maille expérimentaux sont mieux reproduits avec une erreur moyenne (moyenne des valeurs absolues des erreurs relatives) de 0,9% (2,2% pour [33]) comme le montrent les résultats présentés dans le tableau 3.4.

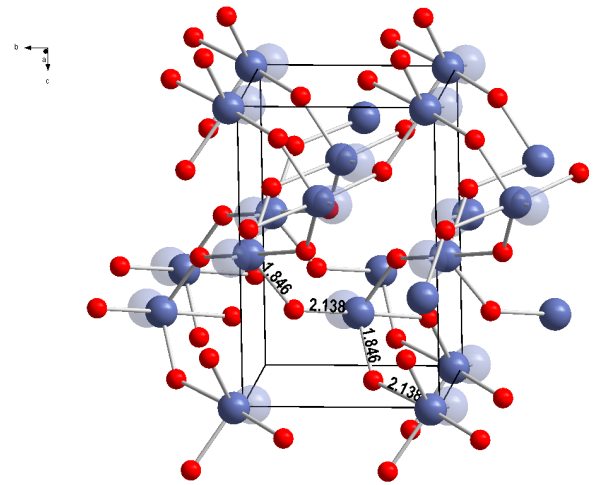
Nous présentons les distances de liaisons Te(IV)-O de trois polymorphes de TeO_2 : $-\alpha$, $-\beta$ et $-\gamma$ dans le tableau 3.5. Les distances dans ces trois phases sont globalement bien reproduites, avec une erreur moyenne de 2,42% (Gulenko *et al.* obtenaient 2,48%) avec 2,29% d'erreur sur les distances courtes et 2,74% sur les distances plus longues. Les figures 3.4 et 3.5 illustrent le fait que l'utilisation du potentiel affiné permet de reproduire la distinction entre les ponts Te-O-Te présents dans les phases cristallisées. On rappelle que dans les deux polymorphes $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ et $-\gamma$, les unités structurales sont liées entre elles *via* des ponts Te-O-Te de nature différente. Dans la phase $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$, on trouve des ponts asymétriques ($d_{\text{Te-O}} = 1,880\text{-}2,121$ Å) entre les unités TeO_4 tandis que l'on retrouve une alternance de ponts quasi-symétriques ($d_{\text{Te-O}} = 1,948\text{-}2,019$ Å) et asymétriques ($d_{\text{Te-O}} = 1,859\text{-}2,197$ Å) entre les unités TeO_x dans la phase $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$. Champarnaud-Mesjard *et al.* [52] avancent que la ressemblance entre les spectres Raman du verre TeO_2 et de la phase cristallisée $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ provient de la vibration des ponts Te-O-Te quasi-symétriques. Il était donc important que notre modèle permette la distinction entre les ponts Te-O-Te quasi-symétriques et asymétriques dans la structure, ainsi que la reproduction de disphénoïdes déformés avec trois liaisons Te-O courtes ($< 2,02$ Å) et une liaison plus longue, comme c'est le cas ici.

TABLEAU 3.4 – Paramètres de maille pour les phases $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$, $\text{TeO}_2\text{-}\beta$ and $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$: comparaison entre les paramètres de maille expérimentaux, calculés avec les IAPs de Gulenko *et al.* [33] et calculés avec les paramètres affinés. Les valeurs entre parenthèses représentent l'erreur relative en comparaison avec les données expérimentales.

Paramètres	Exp.	Gulenko <i>et al.</i> [33] (erreur %)	Ce travail (erreur %)
$\text{TeO}_2\text{-}\alpha$			
a, b (Å)	4,810	4,831 (0,44)	4,841 (0,64)
c (Å)	7,613	7,349 (-3,46)	7,498 (-1,51)
Volume (Å ³)	176,135	171,548 (-2,60)	175,692 (-0,25)
α, β, γ	90,0	90,0 (0,0)	90,0 (0,0)
$\text{TeO}_2\text{-}\beta$			
a (Å)	12,035	11,550 (-4,03)	12,090 (0,45)
b (Å)	5,464	5,473 (0,17)	5,482 (0,33)
c (Å)	5,607	5,549 (-1,03)	5,559 (-0,86)
Volume (Å ³)	368,712	350,814 (-4,85)	368,449 (-0,07)
α, β, γ	90,0	90,0 (0,0)	90,0 (0,0)
$\text{TeO}_2\text{-}\gamma$			
a (Å)	4,898	5,084 (3,79)	4,999 (2,06)
b (Å)	8,576	8,312 (-3,08)	8,581 (0,06)
c (Å)	4,351	4,196 (-3,55)	4,285 (-1,51)
Volume (Å ³)	182,765	177,326 (-2,98)	183,831 (0,58)
α, β, γ	90,0	90,0 (0,0)	90,0 (0,0)



(a) $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$: expérimental



(b) $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$: calculé

FIGURE 3.4 – Représentation des structures expérimentale et optimisée de $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$. Les atomes Te sont représentés en bleu, les atomes O en rouge et les coquilles des atomes Te sont représentées en bleu transparent. Les distances affichées sont en Å.

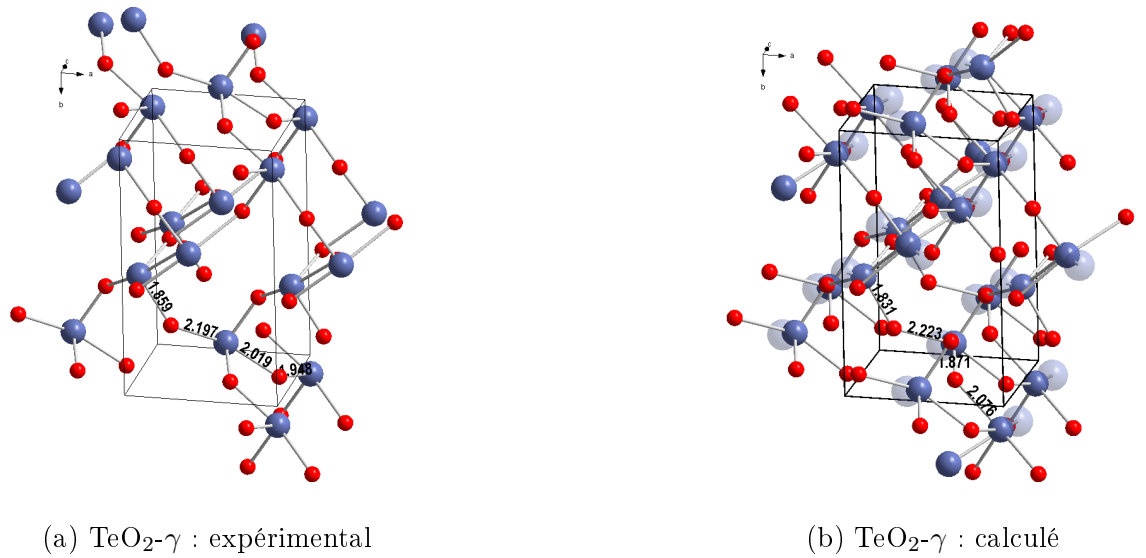


FIGURE 3.5 – Représentation des structures expérimentale et optimisée de TeO₂- γ . Les atomes Te sont représentés en bleu, les atomes O en rouge et les coquilles des atomes Te sont représentées en bleu transparent. Les distances affichées sont en Å.

TABLEAU 3.5 – Distances de liaisons Te(IV)-O pour trois polymorphes de TeO₂ : valeurs expérimentales et calculées selon deux jeux de potentiels Te-O, les erreurs relatives sont indiquées entre parenthèses

Liaison	Exp. (Å)	Gulenko <i>et al.</i> (Å) [33] (erreur %)	Ce travail (Å) (erreur %)
TeO₂-α			
Te(1)-O	1,879	1,836 (-2,29)	1,849 (-1,60)
Te(1)-O	2,121	2,130 (0,42)	2,138 (0,80)
TeO₂-β			
Te(1)-O	1,877	1,836 (-2,18)	1,849 (-1,49)
Te(1)-O	1,927	1,886 (-2,13)	1,901 (-1,35)
Te(1)-O	2,070	2,025 (-2,17)	2,002 (-3,29)
Te(1)-O	2,196	2,299 (4,69)	2,333 (6,24)
TeO₂-γ			
Te(1)-O	1,859	1,819 (-2,15)	1,831 (-1,51)
Te(1)-O	1,948	1,865 (-4,26)	1,871 (-3,95)
Te(1)-O	2,197	2,253 (2,55)	2,223 (1,18)
Te(1)-O	2,019	2,06 (2,03)	2,076 (2,82)

3.3 Validation des potentiels

3.3.1 Transférabilité des potentiels aux phases cristallisées à base de TeO_2

La transférabilité des potentiels nouvellement affinés a été testée sur 13 des structures cristallines à base de TeO_2 précédemment sélectionnées par Gulenko [58] car présentant un panel varié d'environnements atomiques Te (IV) (pyramides à base triangulaire TeO_3 , disphénoïdes TeO_4 , pyramides à base carrée TeO_5 et octaèdres TeO_6) ainsi que sur la structure de TiTe_3O_8 sélectionnée car représentant la seule phase cristallisée du système TeO_2 - TiO_2 (tableau 1.3, chapitre 1). Les paramètres des potentiels de Buckingham associés aux autres paires cation-O ainsi que ceux du modèle cœur-coquille quand celui-ci est utilisé sont extraits de la littérature et présentés dans le tableau 3.6.

Les résultats sont présentés dans le tableau 3.7, les paramètres expérimentaux sont comparés avec les paramètres obtenus avec les IAPs de Gulenko *et al.* [33] et ceux calculés lors de ce travail. Le jeu de potentiels interatomiques Te-O obtenu lors de ce travail reproduit les paramètres de maille expérimentaux des différents systèmes avec une erreur moyenne de 1,48% (contre 1,76 % pour Gulenko *et al.* [33]). Nous donnons aussi la liste des distances de liaisons Te(IV)-O dans les structures cristallisées étudiées dans le tableau 3.8. On remarque une bonne reproduction des distances de manière générale avec une erreur moyenne de 2,74% (contre 3,20% pour Gulenko *et al.*), notamment concernant les distances les plus courtes (erreur moyenne de 1,35% ; 1,89% pour Gulenko *et al.*) et on note cependant une erreur plus importante pour les distances plus longues (erreur moyenne de 6,93% ; 7,12% pour Gulenko *et al.*). Ces résultats permettent de valider ce nouveau jeu de potentiels et de l'utiliser dans l'étude de systèmes désordonnés à base de TeO_2 .

TABLEAU 3.6 – Paramètres des potentiels interatomiques (Buckingham) et des modèles cœur-coquille pour les structures étudiées.

Potentiels interatomiques				
Interaction	A (eV)	ρ (Å)	C (eV.Å ⁶)	Référence
Ag ⁺ -O ²⁻	962,197	0,3	0,0	[185]
Ba ²⁺ -O ²⁻	4818,416	0,3067	0,0	[186]
Bi ³⁺ -O ²⁻	49529,35	0,2223	0,0	[187]
Ca ²⁺ -O ²⁻	2272,741	0,2986	0,0	[186]
Co ²⁺ -O ²⁻	778,020	0,3301	0,0	[188]
K ⁺ -O ²⁻	3587,570	0,3	0,0	[186]
Li ⁺ -O ²⁻ (Bush)	426,480	0,3	0,0	[186]
Li ⁺ -O ²⁻ (Binks)	828,010	0,2793	0,0	[188]
Mg ²⁺ -O ²⁻	946,627	0,31813	0,0	[189]
Na ⁺ -O ²⁻	1271,504	0,3	0,0	[186]
Ni ²⁺ -O ²⁻	1582,500	0,28820	0,0	[189]
P ⁵⁺ -O ²⁻	1273,42017	0,32272	0,0	[190]
Sr ²⁺ -O ²⁻	1956,702	0,3252	0,0	[186]
Te ⁶⁺ -O ²⁻	2296,526581	0,333786	1,0	[58]
Ti ⁴⁺ -O ²⁻	2088,107	0,2888	0,0	[186]

Modèle cœur-coquille			
	k_2^{cs}	q_s (e)	Référence
Ba ²⁺	34,05	1,831	[186]
Bi ³⁺	359,55	-5,51	[187]
Ca ²⁺	34,05	1,281	[186]
Ni ²⁺	93,70	3,3444	[189]
Sr ²⁺	21,53	1,831	[186]
Ti ⁴⁺	253,6	1,678	[186]

TABLEAU 3.7 – Paramètres de maille expérimentaux et calculés pour 14 structures cristallines à base de TeO₂.

	Exp	Gulenko <i>et al.</i> Calc (erreur %)	Ce travail Calc (erreur %)
Ag₂Te₄O₁₁			
a, Å	7,287	7,201 (-1,19)	7,261 (-0,35)
b, Å	7,388	7,304 (-1,14)	7,332 (-0,75)
c, Å	9,686	9,619 (-0,69)	9,677 (-0,09)
Volume, Å ³	447,728	430,381 (-3,87)	440,476 (-1,62)

Suite à la page suivante

TABLEAU 3.7 – Suite de la page précédente

	Exp	Gulenko <i>et al.</i> Calc (erreur %)	Ce travail Calc (erreur %)
α	95,670	95,82 (-0,16)	95,645 (-0,03)
β	94,100	96,38 (-2,42)	95,647 (1,64)
γ	119,400	119,50 (-0,09)	119,356 (-0,04)
BaTe₂O₆			
a, Å	5,569	5,538 (-0,56)	5,582 (0,22)
b, Å	12,796	13,285 (3,82)	13,266 (3,67)
c, Å	7,320	7,279 (-0,55)	7,317 (-0,04)
Volume, Å ³	521,629	535,589 (2,68)	541,765 (3,86)
α, β, γ	90,0	90,0 (0,0)	90,0 (0,0)
Bi₂Te₄O₁₁			
a, Å	6,991	6,797 (-2,78)	6,818 (-2,47)
b, Å	7,959	7,836 (-1,55)	7,822 (-1,72)
c, Å	18,896	18,299 (-3,16)	18,390 (-2,68)
Volume, Å ³	1047,153	973,246 (-7,06)	978,912 (-6,52)
α, γ	90,0	90,0 (0,0)	90,0 (0,0)
β	95,176	93,049 (-2,23)	93,557 (-1,70)
CaTe₂O₅			
a, Å	9,382	9,376 (-0,07)	9,434 (0,55)
b, Å	5,709	5,679 (-0,53)	5,688 (-0,38)
c, Å	11,132	11,055 (-0,70)	11,081 (-0,45)
Volume, Å ³	539,953	534,479 (-1,01)	535,717 (-0,78)
α, γ	90,0	90,0 (0,0)	90,0 (0,0)
β	115,109	114,764 (-0,30)	115,710 (0,52)
Co₆Te₅O₁₆			
a, Å	11,032	11,146 (1,03)	11,188 (1,42)
b, Å	10,295	10,188 (-1,04)	10,228 (-0,65)
c, Å	12,876	12,807 (-0,54)	12,851 (-0,19)
Volume, Å ³	1462,385	1454,209 (-0,56)	1470,577 (0,56)
α, β, γ	90,0	90,0 (0,0)	90,0 (0,0)
K₂Te₄O₁₂			
a, Å	12,360	12,452 (0,74)	12,539 (1,45)
b, Å	7,248	7,189 (-0,81)	7,240 (-0,12)
c, Å	11,967	12,594 (5,24)	12,764 (6,66)
Volume, Å ³	1032,171	1064,409 (3,12)	1094,858 (6,07)
α, γ	90,0	90,0 (0,0)	90,0 (0,0)

Suite à la page suivante

TABLEAU 3.7 – Suite de la page précédente

	Exp	Gulenko <i>et al.</i> Calc (erreur %)	Ce travail Calc (erreur %)
β	105,68	109,243 (-3,37)	109,115 (3,25)
Li₂TeO₃ – IAP : Bush			
a, Å	5,069	4,847 (-4,38)	4,966 (-2,03)
b, Å	9,566	9,306 (-2,71)	9,242 (-3,39)
c, Å	13,727	13,798 (0,51)	15,278 (11,30)
Volume, Å ³	662,669	616,358 (-6,99)	698,384 (5,39)
α, γ	90,0	90,0 (0,0)	90,0 (0,0)
β	95,40	97,96 (2,68)	95,106 (-0,31)
Li₂TeO₃ – IAP : Binks			
a, Å	5,069	4,694 (-7,39)	4,805 (-5,21)
b, Å	9,566	9,811 (2,56)	9,770 (2,14)
c, Å	13,727	13,911 (1,34)	13,718 (-0,07)
Volume, Å ³	662,669	637,123 (-3,85)	637,876 (-3,74)
α, γ	90,0	90,0 (0,0)	90,0 (0,0)
β	95,40	96,038 (0,67)	97,908 (2,63)
MgTe₂O₅			
a, Å	7,239	7,258 (0,26)	7,327 (1,21)
b, Å	10,658	10,614 (-0,42)	10,734 (0,71)
c, Å	5,988	5,964 (-0,40)	5,904 (-1,41)
Volume, Å ³	462,000	459,433 (-0,56)	464,289 (0,50)
α, β, γ	90,0	90,0 (0,0)	90,0 (0,0)
Na₂Te₄O₉			
a, Å	7,336	7,486 (2,04)	7,576 (3,27)
b, Å	10,449	10,750 (2,88)	10,788 (2,87)
c, Å	6,876	6,849 (-0,40)	6,868 (-0,12)
Volume, Å ³	456,523	472,735 (3,55)	484,863 (6,21)
α	90,11	89,66 (-0,50)	89,568 (-0,60)
β	110,95	111,95 (0,90)	111,063 (0,10)
γ	69,52	69,47 (-0,07)	69,978 (0,66)
Na₂TeO₃			
a, Å	6,882	7,017 (1,96)	6,975 (1,35)
b, Å	10,315	10,740 (4,12)	10,774 (4,45)
c, Å	4,961	4,873 (-1,77)	4,902 (-1,19)
Volume, Å ³	352,023	367,036 (4,26)	367,943 (4,52)
α, γ	90,0	90,0 (0,0)	90,0 (0,0)

Suite à la page suivante

TABLEAU 3.7 – Suite de la page précédente

	Exp	Gulenko <i>et al.</i> Calc (erreur %)	Ce travail Calc (erreur %)
β	91,66	91,938 (0,30)	92,807 (1,25)
NiTe₂O₅			
a, Å	8,868	8,448 (-4,74)	8,407 (-5,20)
b, Å	12,126	12,376 (2,06)	12,452 (2,69)
c, Å	8,452	8,451 (-0,02)	8,619 (1,98)
Volume, Å ³	908,872	883,505 (-2,79)	902,320 (-0,72)
α, β, γ	90,0	90,0 (0,0)	90,0 (0,0)
P₂Te₃O₁₁			
a, Å	12,375	11,895 (-3,88)	11,976 (-3,22)
b, Å	7,317	7,077 (-3,29)	7,160 (-2,14)
c, Å	9,834	9,738 (-0,98)	9,852 (0,18)
Volume, Å ³	881,695	807,998 (-8,36)	832,070 (-5,63)
α, γ	90,0	90,0 (0,0)	90,0 (0,0)
β	98,04	99,69 (1,68)	99,967 (1,97)
SrTe₃O₈			
a, b, Å	6,826	6,829 (0,06)	6,871 (0,66)
c, Å	6,760	6,636 (-1,83)	6,667 (-1,39)
Volume, Å ³	314,964	309,557 (-1,72)	314,712 (-0,08)
α, β, γ	90,0	90,0 (0,0)	90,0 (0,0)
TiTe₃O₈			
a, b, c, Å	10,965	10,414 (-5,03)	10,551 (-3,78)
Volume, Å ³	1318,335	1129,416 (-14,33)	1174,456 (-10,91)
α, β, γ	90,0	90,0 (0,0)	90,0 (0,0)

TABLEAU 3.8 – Distances de liaisons Te(IV)-O pour les phases cristallisées sélectionnées : valeurs expérimentales et calculées, les erreurs relatives sont indiquées entre parenthèses.

Liaison	Exp (Å)	Gulenko <i>et al.</i> Calc (Å) (erreur %)	Ce travail Calc (Å)(erreur %)
Ag₂Te₄O₁₁			
Te(3)-O	2,094	2,062 (-1,53)	2,102 (0,38)
Te(3)-O	2,044	2,006 (-1,86)	2,029 (-0,73)
Te(3)-O	1,892	1,808 (-4,44)	1,846 (-2,43)
Te(3)-O	2,087	2,092 (0,24)	2,069 (-0,86)
Te(3)-O	2,130	2,154 (1,13)	2,159 (1,36)
Te(4)-O	2,000	1,953 (-2,35)	1,988 (-0,60)

Suite à la page suivante

TABLEAU 3.8 – Suite de la page précédente

Liaison	Exp (Å)	Gulenko <i>et al.</i>	Ce travail
		Calc (Å) (erreur %)	Calc (Å)(erreur %)
Te(4)-O	2,174	2,088 (-3,96)	2,143 (-1,43)
Te(4)-O	2,092	2,160 (3,25)	2,119 (1,29)
Te(4)-O	2,311	2,391 (3,46)	2,345 (1,47)
Te(4)-O	1,878	1,823 (-2,93)	1,859 (-1,01)
BaTe₂O₆			
Te(2)-O	2,126	2,092 (-1,58)	2,105 (-0,99)
Te(2)-O	1,830	1,792 (-2,08)	1,819 (-0,60)
Bi₂Te₄O₁₁			
Te(1)-O	1,872	1,853 (-1,01)	1,864 (-0,43)
Te(1)-O	1,876	1,856 (-1,07)	1,870 (-0,32)
Te(1)-O	1,930	1,916 (-0,73)	1,923 (-0,36)
Te(2)-O	1,895	1,966 (3,75)	1,878 (-0,90)
Te(2)-O	2,498	2,519 (0,84)	2,467 (-1,24)
Te(2)-O	1,972	1,943 (-1,47)	1,961 (-0,56)
Te(2)-O	1,870	1,842 (-1,50)	1,851 (-1,02)
Te(3)-O	2,284	2,352 (2,98)	2,348 (2,80)
Te(3)-O	2,074	1,989 (-4,10)	1,999 (-3,62)
Te(3)-O	1,899	1,832 (-3,53)	1,850 (-2,58)
Te(3)-O	1,870	1,833 (-1,98)	1,844 (-1,39)
Te(4)-O	1,955	1,903 (-2,66)	1,921 (-1,74)
Te(4)-O	1,848	1,846 (-0,11)	1,861 (0,70)
Te(4)-O	1,890	1,890 (0,00)	1,896 (0,32)
Te(4)-O	2,408	2,539 (5,44)	2,483 (3,11)
CaTe₂O₅			
Te(1)-O	1,852	1,838 (-0,76)	1,852 (0,00)
Te(1)-O	1,832	1,815 (-0,93)	1,830 (-0,11)
Te(1)-O	1,979	1,992 (0,66)	2,004 (1,26)
Te(1)-O	2,450	2,276 (-7,10)	2,286 (-6,69)
Te(2)-O	2,009	1,949 (-2,99)	1,9612 (-2,38)
Te(2)-O	1,853	1,833 (-1,08)	1,851 (-0,11)
Te(2)-O	1,898	1,856 (-2,21)	1,870 (-1,48)
Te(2)-O	2,179	2,310 (6,01)	2,324 (6,65)
Co₆Te₅O₁₆			
Te(1)-O	1,866	1,851 (-0,80)	1,865 (-0,05)
Te(1)-O	1,886	1,874 (-0,64)	1,889 (0,16)

Suite à la page suivante

TABLEAU 3.8 – Suite de la page précédente

Liaison	Exp (Å)	Gulenko <i>et al.</i>	Ce travail
		Calc (Å) (erreur %)	Calc (Å)(erreur %)
Te(1)-O	1,863	1,841 (-1,18)	1,855 (-0,43)
Te(2)-O	1,904	1,884 (-1,05)	1,896 (-0,42)
Te(2)-O	1,904	1,884 (-1,05)	1,896 (-0,42)
Te(2)-O	1,833	1,846 (0,71)	1,858 (1,36)
Te(3)-O	1,858	1,857 (-0,05)	1,859 (0,05)
Te(3)-O	1,858	1,857 (-0,05)	1,859 (0,05)
Te(3)-O	1,894	1,848 (-2,43)	1,869 (-1,32)
Te(4)-O	2,060	1,985 (-3,64)	1,999 (-2,96)
Te(4)-O	2,060	1,985 (-3,64)	1,999 (-2,96)
Te(4)-O	1,921	1,875 (-2,39)	1,907 (-0,73)
Te(4)-O	1,888	1,896 (0,42)	1,890 (0,11)
K₂Te₄O₁₂			
Te(5)-O	1,973	2,074 (5,12)	2,088 (5,83)
Te(5)-O	2,017	2,074 (2,83)	2,088 (3,52)
Te(5)-O	2,017	2,074 (2,83)	2,088 (3,52)
Te(5)-O	2,275	2,074 (-8,84)	2,088 (-8,22)
Te(5)-O	2,275	2,074 (-8,84)	2,088 (-8,22)
Te(5)-O	-	2,074 (100)	2,088 (100)
Li₂TeO₃ - IAP : Binks			
Te(1)-O	1,848	1,839 (-0,49)	1,852 (0,22)
Te(1)-O	1,929	1,849 (-4,15)	1,860 (-3,58)
Te(1)-O	1,871	1,846 (-1,34)	1,859 (-0,64)
MgTe₂O₅			
Te(1)-O	1,859	1,828 (-1,67)	1,847 (-0,65)
Te(1)-O	1,990	1,982 (-0,40)	1,990 (0,00)
Te(1)-O	1,850	1,832 (-0,97)	1,842 (-0,43)
Te(1)-O	2,405	2,366 (-1,62)	2,372 (-1,37)
Na₂TeO₃			
Te(1)-O	1,882	1,858 (-1,28)	1,872 (-0,53)
Te(1)-O	1,875	1,853 (-1,17)	1,867 (-0,43)
Te(1)-O	1,874	1,848 (-1,39)	1,862 (-0,64)
Na₂Te₄O₉			
Te(1)-O	1,964	1,870 (-4,79)	1,890 (-3,77)
Te(1)-O	2,054	2,061 (0,34)	2,050 (-0,19)
Te(1)-O	2,238	2,344 (4,74)	2,334 (4,29)

Suite à la page suivante

TABLEAU 3.8 – Suite de la page précédente

Liaison	Exp (Å)	Gulenko <i>et al.</i>	Ce travail
		Calc (Å) (erreur %)	Calc (Å)(erreur %)
Te(1)-O	1,899	1,859 (-2,11)	1,875 (-1,26)
Te(1)-O	2,146	2,255 (5,08)	2,256 (5,13)
Te(2)-O	2,450	2,502 (2,12)	2,514 (2,61)
Te(2)-O	1,889	1,862 (-1,43)	1,869 (-1,06)
Te(2)-O	1,919	1,863 (-2,92)	1,891 (-1,46)
Te(2)-O	1,905	1,877 (-1,47)	1,874 (-1,63)
Te(3)-O	1,823	1,809 (-0,77)	1,823 (0,00)
Te(3)-O	2,013	2,09 (3,83)	2,061 (2,38)
Te(3)-O	1,934	1,845 (-4,60)	1,858 (-3,93)
Te(3)-O	2,319	2,236 (-3,58)	2,298 (-0,91)
Te(4)-O	1,902	1,871 (-1,63)	1,886 (-0,84)
Te(4)-O	2,119	2,060 (-2,78)	2,059 (-2,83)
Te(4)-O	1,821	1,799 (-1,21)	1,813 (-0,44)
Te(4)-O	2,123	2,176 (2,50)	2,183 (2,83)
NiTe₂O₅			
Te(1)-O	1,944	2,011 (3,45)	1,994 (2,57)
Te(1)-O	1,863	1,817 (-2,47)	1,837 (-1,40)
Te(1)-O	1,877	1,854 (-1,23)	1,867 (-0,53)
Te(1)-O	2,472	2,302 (-6,88)	2,350 (-4,94)
Te(2)-O	1,886	1,845 (-2,17)	1,856 (-1,59)
Te(2)-O	1,996	1,902 (-4,71)	1,913 (-4,16)
Te(2)-O	1,996	1,902 (-4,71)	1,913 (-4,16)
Te(2)-O	2,247	2,398 (6,72)	2,412 (7,34)
Te(2)-O	2,247	2,398 (6,72)	2,412 (7,34)
Te(3)-O	1,895	1,859 (-1,90)	1,871 (-1,27)
Te(3)-O	1,877	1,862 (-0,80)	1,867 (-0,53)
Te(3)-O	1,877	1,862 (-0,80)	1,867 (-0,53)
P₂Te₃O₁₁			
Te(1)-O	1,876	1,821 (-2,93)	1,831 (-2,40)
Te(1)-O	2,080	2,066 (-0,67)	2,055 (-1,20)
Te(1)-O	2,104	2,131 (1,28)	2,126 (1,05)
Te(1)-O	2,164	2,202 (1,76)	2,260 (4,44)
Te(1)-O	2,145	2,241 (4,48)	2,231 (4,01)
Te(2)-O	2,093	2,086 (-0,33)	2,106 (0,62)
Te(2)-O	1,894	1,842 (-2,75)	1,853 (-2,16)

Suite à la page suivante

TABLEAU 3.8 – Suite de la page précédente

Liaison	Exp (Å)	Gulenko <i>et al.</i>	Ce travail
		Calc (Å) (erreur %)	Calc (Å)(erreur %)
Te(2)-O	1,973	1,977 (0,20)	1,973 (0,00)
Te(2)-O	2,090	2,101 (0,53)	2,097 (0,33)
Te(2)-O	2,202	2,259 (2,59)	2,302 (4,54)
Te(3)-O	2,485	2,603 (4,75)	2,676 (7,69)
Te(3)-O	1,984	2,018 (1,71)	2,029 (2,27)
Te(3)-O	1,830	1,805 (-1,37)	1,823 (-0,38)
Te(3)-O	1,956	1,948 (-0,41)	1,934 (-1,12)
Te(3)-O	2,293	2,284 (-0,39)	2,307 (0,61)
SrTe₃O₈			
Te(1)-O	1,917	1,901 (-0,83)	1,930 (0,68)
Te(1)-O	2,083	2,065 (-0,86)	2,066 (-0,82)
Te(1)-O	2,212	2,153 (-2,67)	2,162 (-2,26)
Te(1)-O	2,075	2,061 (-0,67)	2,063 (-0,58)
TiTe₃O₈			
Te(1)-O	1,867	1,889 (1,18)	1,892 (1,34)
Te(1)-O	1,867	1,889 (1,18)	1,892 (1,34)
Te(1)-O	2,113	2,045 (-3,22)	2,062 (-2,41)
Te(1)-O	2,113	2,045 (-3,22)	2,062 (-2,41)

Concernant la phase cristalline Li₂TeO₃, Gulenko avait choisi d'utiliser un jeu de potentiels interatomiques déterminé par Bush pour la paire Li-O [186]. Cet IAP permettait de reproduire avec une erreur relativement faible les paramètres de maille et les angles de la maille de Li₂TeO₃. Cependant, avec le jeu de potentiels Te-O affiné lors de ce travail, l'erreur sur le paramètre de maille *c* de Li₂TeO₃ était bien trop importante (11,30 %). Nous avons donc choisi de tester différents IAPs pour Li-O et en utilisant les valeurs tabulées par Binks [188], les erreurs sont bien plus raisonnables. Cet IAP a aussi été testé avec les valeurs de l'IAP Te-O de Gulenko, et cette structure reste bien reproduite. Nous avons donc choisi de nous baser sur le potentiel de Binks pour la paire Li-O pour ce travail. Concernant la phase cristallisée TiTe₃O₈, l'affinement du potentiel Te-O permet un écart à la structure expérimentale plus faible qu'avec le potentiel non affiné, l'erreur sur le paramètre de maille est inférieure à la limite de 5% fixée. Le jeu de potentiels utilisé pour la paire Ti-O est tabulé et permet de reproduire la structure TiTe₃O₈ de façon assez satisfaisante, ainsi, nous avons choisi d'utiliser ce potentiel pour la suite de ce travail. Notons aussi que malgré un accord correct entre les paramètres de mailles expérimentaux et calculés de la phase cristallisée K₂Te₄O₁₂, l'environnement de l'atome Te(IV) n'est pas correctement reproduit. Nous obtenons un octaèdre parfait tandis que l'on retrouve

l'atome Te(IV) sous forme de TeO_5 dans la structure expérimentale. Nous n'avons cependant pas trouvé de données supplémentaires (constantes élastiques, *etc.*) qui auraient pu permettre une amélioration du jeu de potentiels.

De manière générale, l'accord est bon entre les paramètres expérimentaux et calculés des structures étudiées. L'affinement du potentiel permet de reproduire des phases cristallisées présentant des unités structurales TeO_x variées et nous laisse à penser que cette nouvelle paramétrisation du potentiel Te-O permettra une simulation correcte de la structure du verre de TeO_2 pur et des verres de systèmes binaires $\text{TeO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$.

3.3.2 Simulation par dynamique moléculaire du verre pur de TeO_2

Cette nouvelle paramétrisation des potentiels nous permettant d'investiguer les structures des systèmes amorphes à base de TeO_2 , nous nous sommes tout d'abord appliqués à réétudier le système TeO_2 en simulant sa structure par dynamique moléculaire classique. Nous présentons tout d'abord le protocole de simulation puis comparons les résultats à ceux obtenus avec le jeu de potentiels de Gulenko *et al.*.

3.3.2.1 Protocole de simulation

Tout comme lors d'une étude expérimentale, la préparation du verre en dynamique moléculaire se fait en chauffant un système jusqu'à atteindre un état considéré comme liquide puis en refroidissant ce système jusqu'à la température ambiante avec une vitesse de trempe appropriée. Pour ce faire, la dynamique moléculaire classique, implémentée dans le programme DL_POLY 4 [166], a été utilisée pour générer un modèle structural pour le verre de TeO_2 . Les paragraphes suivants présentent la construction de la boîte de simulation puis le cycle thermique utilisé dans ce travail.

Le modèle pour le verre TeO_2 a été obtenu en créant une boîte de simulation contenant des particules Te et O (cœurs et coquilles). L'arête de cette boîte cubique a été choisie afin de respecter la densité expérimentale de $0,06362 \text{ atome.}\text{\AA}^{-3}$ ($\rho_{\text{TeO}_2} = 5,62 \text{ g.cm}^{-3}$) et d'englober les distances de corrélation entre atomes allant jusqu'à environ $15 \text{ \AA}$ dans ce verre. Une valeur d'arête supérieure à $15 \text{ \AA}$ permet donc de s'assurer que le mouvement entre atomes espacés de plus de $15 \text{ \AA}$ ne soit pas corrélé et ainsi de respecter le désordre à longue distance. Nous avons réalisé des calculs pour un système de 768 atomes formé de 256 atomes Te (256 cœurs et 256 coquilles) et 512 atomes O (512 cœurs et 512 coquilles) et dont l'arête de la boîte initiale est de $23,00 \text{ \AA}$ (soit une densité atomique initiale d'environ $0,063 \text{ atome.}\text{\AA}^{-3}$). Les calculs ont été réalisés en chauffant la configuration puis en la refroidissant par palier.

Lors des études précédentes, Gulenko *et al.* avaient rencontré un problème avec l'implémentation du modèle cœur-coquille à haute température. Des interruptions de calculs

se sont produites (souvent et aléatoirement) du fait de problèmes de convergence de l'algorithme de relaxation des coquilles dans DL_POLY quand le modèle cœur-coquille était utilisé pour les atomes de tellure et d'oxygène. Afin de pallier ce problème, les auteurs avaient choisi de simplifier le modèle durant la trempe et d'utiliser le modèle d'ions rigides pour l'oxygène, en gardant le modèle cœur-coquille pour le tellure, choix motivé par la forte polarisation de l'atome Te(IV). Le modèle cœur-coquille pour l'oxygène était uniquement appliqué en fin de cycle à température ambiante. La nouvelle paramétrisation des potentiels Te-O nous a permis l'utilisation du modèle cœur-coquille pour les atomes de tellure mais aussi pour les atomes d'oxygène à haute température. L'affinement des potentiels et la possibilité d'implémenter le modèle cœur-coquille pour tous les atomes quand la diffusion atomique est grande (*i.e.* quand le système est à haute température) pourraient avoir une influence sur la structure simulée à moyenne distance dans le verre.

Nous avons utilisé un ensemble NVT (nombre de particules, volume et température constants) pour les étapes de chauffe et de refroidissement jusqu'à la température ambiante. Tout d'abord, le système a été chauffé à 2000K. Cette température se situe bien au-delà de la température de fusion expérimentale (1006K pour TeO_2), mais elle a été utilisée pour s'assurer que toute mémoire de la structure de départ était perdue. Le système a été gardé à cette température pendant 70 ps. Dans notre cas, cela correspond à 70000 pas de simulation, soit un temps de 1 fs entre deux pas. Il a ensuite été refroidi jusqu'à 1000K avec à nouveau un palier de 70 ps, puis à 500K pendant 70 ps. Enfin, le système a été ramené à 300K et maintenu à cette température pendant 70 ps. La configuration finale a été obtenue après un dernier palier à 300K pendant 100 ps, dans l'ensemble NPT (nombre de particules, pression et température constants) afin de permettre une relaxation de la boîte de simulation. La variation de température correspond à une vitesse de trempe de $1,2 \cdot 10^{13}$ K/s en moyenne. Le cycle thermique est montré sur la figure 3.6.

La figure 3.7 présente le déplacement quadratique moyen (MSD, "Mean Square Displacement") des atomes de tellure et d'oxygène à 2000K, avec en bleu les résultats avec les IAPs affinés et en rouge ceux avec les IAPs de Gulenko *et al.* [33]. On peut noter que les nouvelles valeurs des potentiels interatomiques permettent d'obtenir une mobilité importante pour les atomes Te et O, avec des coefficients de diffusion similaires à ceux d'un liquide ($1,2 \cdot 10^{-5}$ cm²/ps pour le tellure et $3,3 \cdot 10^{-5}$ cm²/ps pour l'oxygène). Dans le cas du modèle de Gulenko *et al.* (avec des ions rigides O^{2-} à haute température), la mobilité atomique était inférieure avec des coefficients de diffusion plus petits d'un ordre de grandeur ($1,1 \cdot 10^{-6}$ cm²/ps pour le tellure et $6,2 \cdot 10^{-6}$ cm²/ps pour l'oxygène), même pour des temps de simulation jusqu'à 150 ps. Ce résultat met en avant l'importance de considérer le modèle cœur-coquille pour tous les atomes lors de la modélisation d'oxydes à haute température.

A la fin du cycle thermique, nous obtenons une densité atomique finale de 0,06593 atome.Å⁻³ (moyenne réalisée sur les dernières 50 picosecondes de calcul). Les calculs de

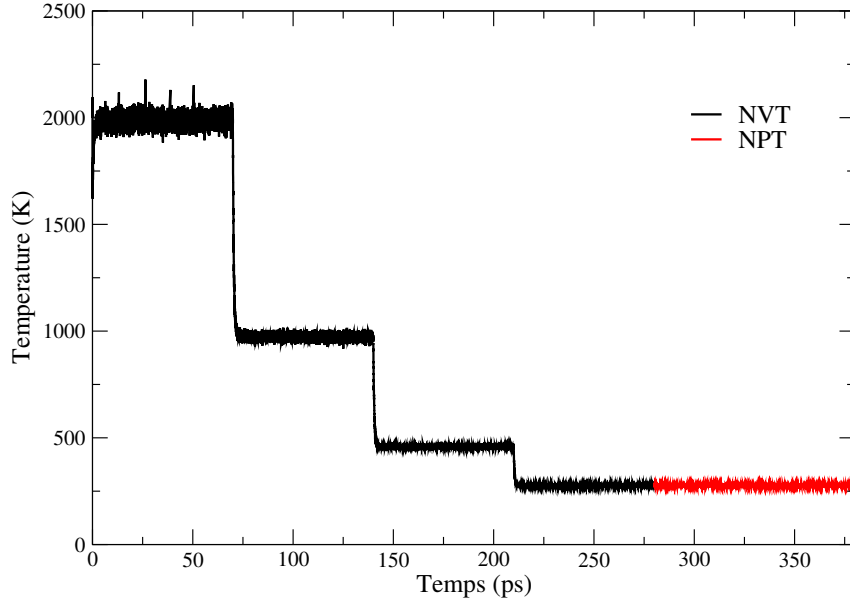


FIGURE 3.6 – Température en fonction du temps pour l'obtention du verre TeO_2 simulé par dynamique moléculaire : en noir les calculs réalisés dans l'ensemble NVT, en rouge le calcul réalisé dans l'ensemble NPT.

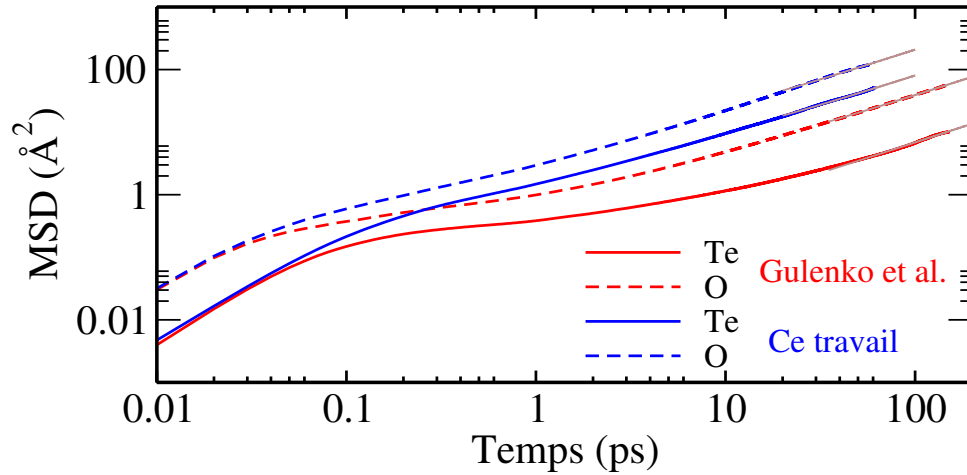


FIGURE 3.7 – Déplacement quadratique moyen (MSD, Mean Square Displacement) en fonction du temps de simulation (en ps).

dynamique moléculaire nous ont permis d'obtenir la trajectoire des atomes du système, c'est-à-dire l'évolution de la position des atomes dans la boîte en fonction du temps de simulation, extraite des fichiers de sortie de DL_POLY. Le traitement des résultats de dynamique moléculaire a été réalisé avec le programme RINGS [151] à partir de la trajectoire des atomes lors de la dernière étape de calcul (relaxation du paramètre de la boîte dans l'ensemble NPT à 300K). Les positions de chacune des particules (les positions des cœurs pour Te et O seront considérées par la suite comme les positions atomiques Te et O) sont enregistrées tous les 10 pas de dynamique. Les premières picosecondes de trajectoire ont été écartées afin de ne considérer que la trajectoire du système à l'équilibre. La structure étudiée est une structure moyenne sur les 50 dernières picosecondes, soit 5000

configurations. Une partie des résultats sur le modèle simulé a aussi été obtenue à l'aide de programmes développés en interne.

Les travaux présentés jusqu'à présent ont fait l'objet d'un article dans le journal à comité de lecture Materials Research Express, publié en janvier 2020 [191]. Durant cette thèse, nous avons étoffé ce travail en réalisant une nouvelle simulation pour un plus grand nombre de particules afin de vérifier la validité des potentiels sur un système de plus grande taille mais aussi pour le comparer à celui de Gulenko *et al.* contenant 2016 atomes. Cette nouvelle simulation a été réalisée pour un système contenant autant d'atomes, soit 672 atomes Te (672 cœurs et 672 coquilles) et 1344 atomes O (1344 cœurs et 1344 coquilles) situés dans une boîte de simulation avec une arête initiale de 31,51 Å, correspondant à une densité atomique initiale d'environ 0,064 atomes.Å⁻³. La densité atomique finale obtenue est de 0,06590 atome.Å⁻³.

3.3.2.2 Comparaison des fonctions de distribution de paires

Nous présentons dans cette partie les fonctions de distribution de paires totales du verre TeO₂ expérimentale et calculée à partir des résultats de simulation pour les deux systèmes (768 et 2016 atomes) ainsi que celle calculée par Gulenko *et al.*. Dans un premier temps, nous avons comparé les PDFs calculées à partir des systèmes de différentes tailles, afin de valider l'utilisation du potentiel affiné sur un système contenant un nombre de particules plus important (figure 3.8). On constate que les PDFs calculées dans notre travail sont très similaires, surtout au niveau de l'ordre à courte distance, quel que soit le nombre d'atomes dans le système. Un plus grand nombre d'atomes permet également de lisser la courbe grâce à une meilleure statistique. Pour ces raisons, nous nous baserons uniquement sur la PDF calculée sur un système contenant 2016 atomes dans la suite de ce paragraphe. Afin de décrire l'influence de chaque paire interatomique sur la PDF totale, nous présentons sur la figure 3.9 la PDF totale calculée avec le potentiel Te-O de ce travail ainsi que les PDFs partielles calculées. On remarque que les premier et troisième pics de la PDF totale sont principalement influencés par la paire Te-O et Te-Te. Le deuxième pic est influencé par deux paires, Te-O et O-O. Ajoutons que les coefficients de Faber-Ziman pour les rayons X dans le cas de TeO₂ (tableau 3.9) indiquent que les contributions principales sont obtenues à partir des paires Te-Te et Te-O, la signature de la paire O-O étant minime avec ce type de rayonnement.

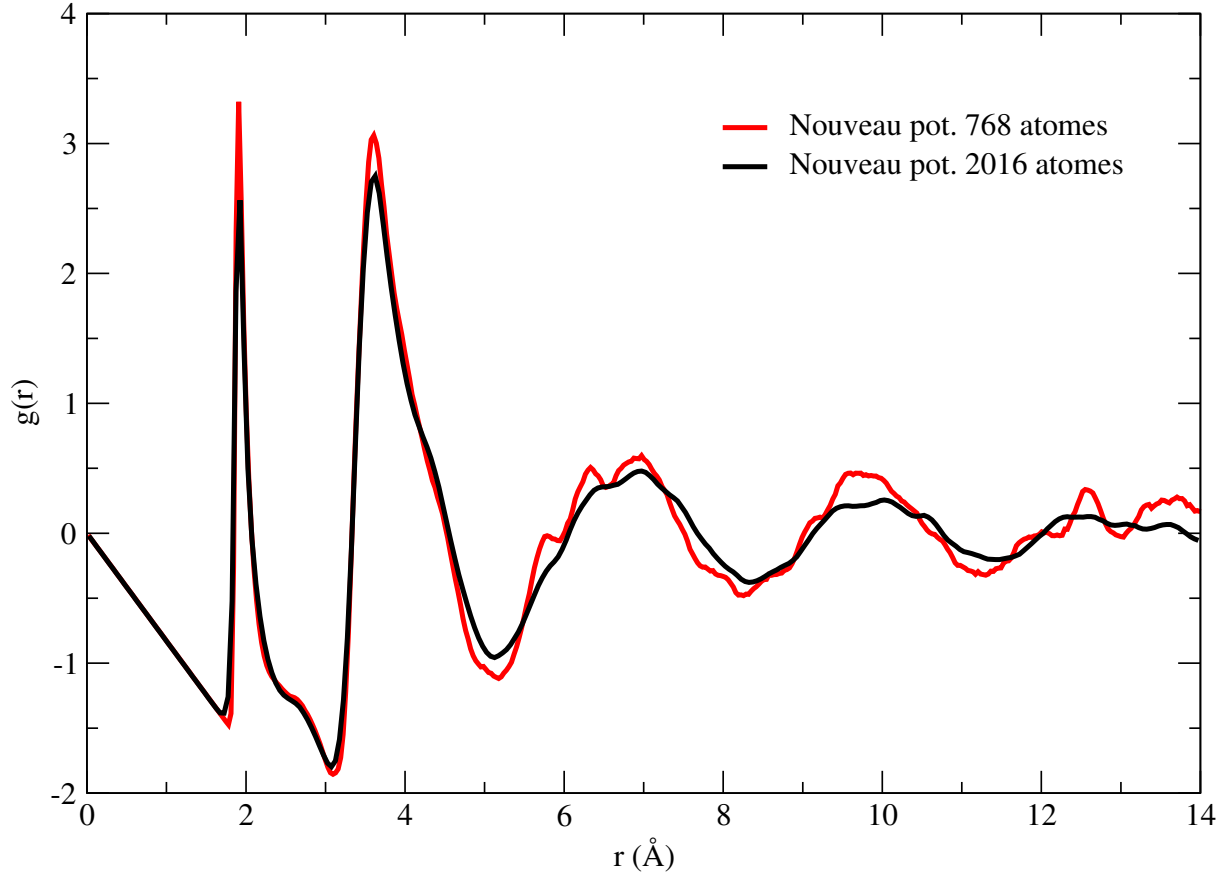


FIGURE 3.8 – PDFs de TeO_2 vitreux calculées pour deux tailles de système : 768 atomes (en rouge) et 2016 atomes (en noir).

TABLEAU 3.9 – Coefficients de Faber-Ziman pour TeO_2 pour un rayonnement X.

paire	Te-O	Te-Te	O-O
coefficient	0,360	0,585	0,055

La figure 3.10 présente les PDFs de TeO_2 vitreux calculées à partir de la structure simulée dans un système de 2016 atomes avec le jeu de potentiels affiné et celui de Gulenko *et al.* en comparaison avec la PDF expérimentale. La PDF expérimentale présente des oscillations de faibles intensités aux très faibles valeurs de r (entre 0 et 1,7 Å) qui sont dues aux effets de la troncature de la transformée de Fourier à $Q_{\max} = 21,8 \text{ Å}^{-1}$.

Nous avons remarqué que les structures obtenues et présentées par Gulenko ont été obtenues en utilisant un paramètre $k_4^{cs} = 15 \text{ eV.Å}^{-4}$ pour le modèle de Te^{4+} contrairement à la valeur de 90 eV Å^{-4} annoncée dans [58] et [33]. Notons également que les résultats de Gulenko *et al.* ci-après sont obtenus sur la structure moyennée sur 3000 configurations à $T = 300\text{K}$.

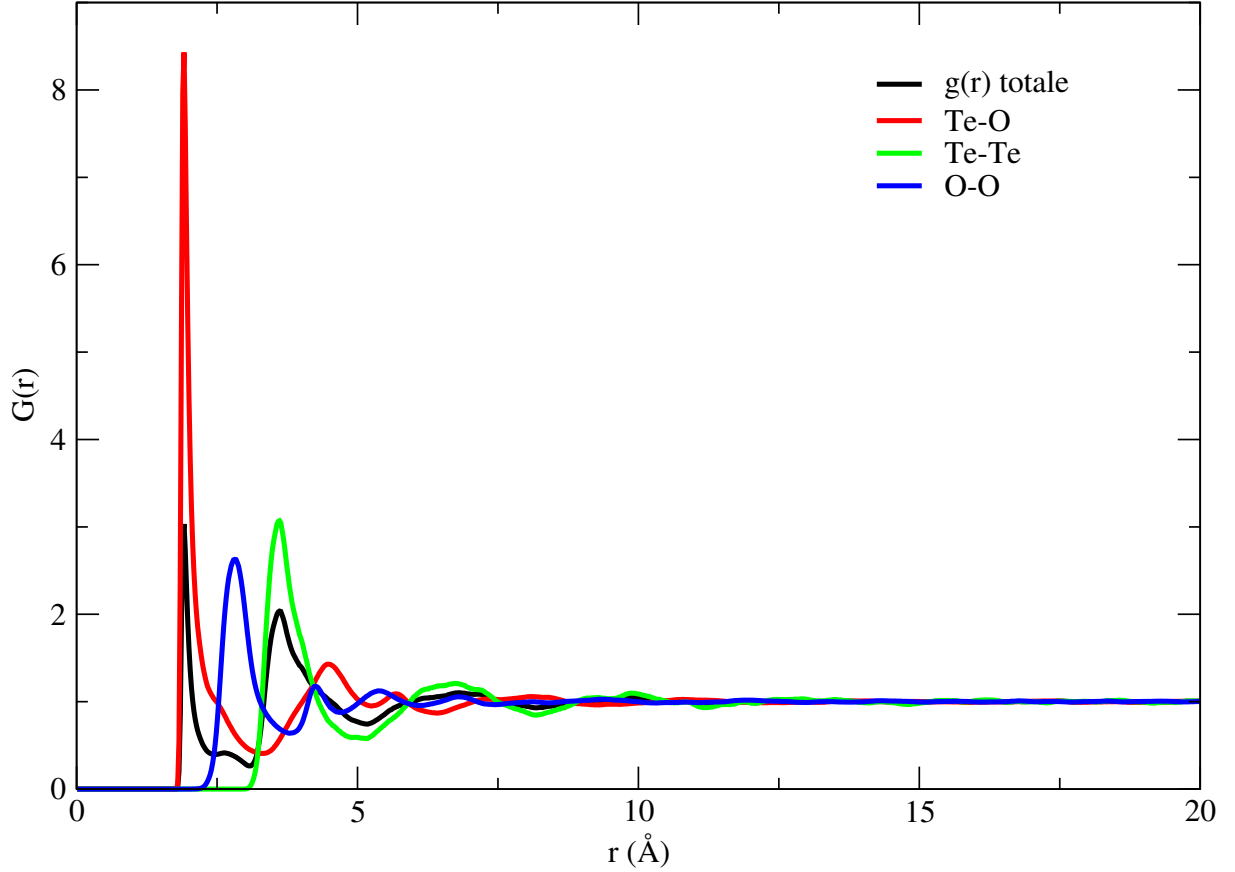


FIGURE 3.9 – PDFs partielles et totale du verre TeO_2 calculées à partir de la structure obtenue avec le potentiel Te-O affiné pour le système contenant 2016 atomes.

On constate que l'enveloppe de la PDF expérimentale est relativement bien reproduite par les deux modèles, avec notamment une très bonne correspondance entre les positions du premier pic du modèle affiné et de l'expérimentale autour $1,92 \text{ \AA}$. Ce premier pic est attribué aux distances Te-O les plus courtes dans une entité TeO_x . Il présente un épaulement autour de $2,2 \text{ \AA}$ correspondant aux distances Te-O longues dans les unités TeO_x . Le montage expérimental possède une bonne résolution et nous permet de faire la distinction des distances Te-O courtes et longues dans les unités. La PDF expérimentale semble présenter un deuxième pic autour de $2,77 \text{ \AA}$, difficile à définir parfaitement du fait des oscillations observées (artefact de correction). Cette distance est généralement attribuée aux distances O-O dans les phases cristallisées (*e.g.* $2,56 \text{ \AA}$ et $2,92 \text{ \AA}$ dans la phase $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$). On note cependant (figure 3.9) que ce pic est aussi influencé par des distances Te-O dont la contribution à la PDF totale est plus importante dans le cas des rayons X (*cf.* tableau 3.9). Il est situé autour de $2,71 \text{ \AA}$ pour Gulenko *et al.* et se voit décalé autour de $2,63 \text{ \AA}$ avec l'affinement du jeu de potentiels. On note cependant que la PDF calculée pendant ce travail semble généralement mieux reproduire la zone et le minimum suivant. La PDF expérimentale présente ensuite deux pics séparés centrés sur $3,52 \text{ \AA}$ et $4,35 \text{ \AA}$. On peut voir que la PDF calculée lors de ce travail présente un pic relativement intense et asymétrique avec un maximum à $3,62 \text{ \AA}$ et un épaulement autour de $4,28 \text{ \AA}$.

La PDF de Gulenko *et al.* reproduit mieux la séparation des pics, qui sont centrés sur 3,47 Å et 3,94 Å. Le premier de ces deux pics est caractéristique des premières distances Te-Te, et donc de la connexion des unités TeO_x entre elles dans la structure. On observe donc un léger décalage du pic calculé lors de ce travail vers des plus grandes valeurs de r laissant penser que le modèle présente des distances Te-Te légèrement supérieures à celle du verre expérimental contrairement au modèle de Gulenko *et al.* qui propose des enchainements Te-Te plus proches. Le deuxième est dépendant de plusieurs contributions : Te-Te, Te-O et O-O dans une moindre mesure, tout comme les pics suivants. Du fait de l'influence de différentes paires, il est difficile d'attribuer une contribution claire à chaque pic et donc de définir l'origine de la différence. En comparant les maxima, on note que l'épaule observé dans notre modèle à 4,28 Å se rapproche du pic expérimental (4,35 Å). La suite des PDFs calculées est assez similaire pour les deux modèles, et ne correspond pas parfaitement à la PDF expérimentale. Les distances semblent généralement être plus faibles dans les modèles que dans l'échantillon expérimental. Cependant, la multiplication des distances influant sur la PDF avec l'augmentation de r rend périlleuse l'identification de la différence.

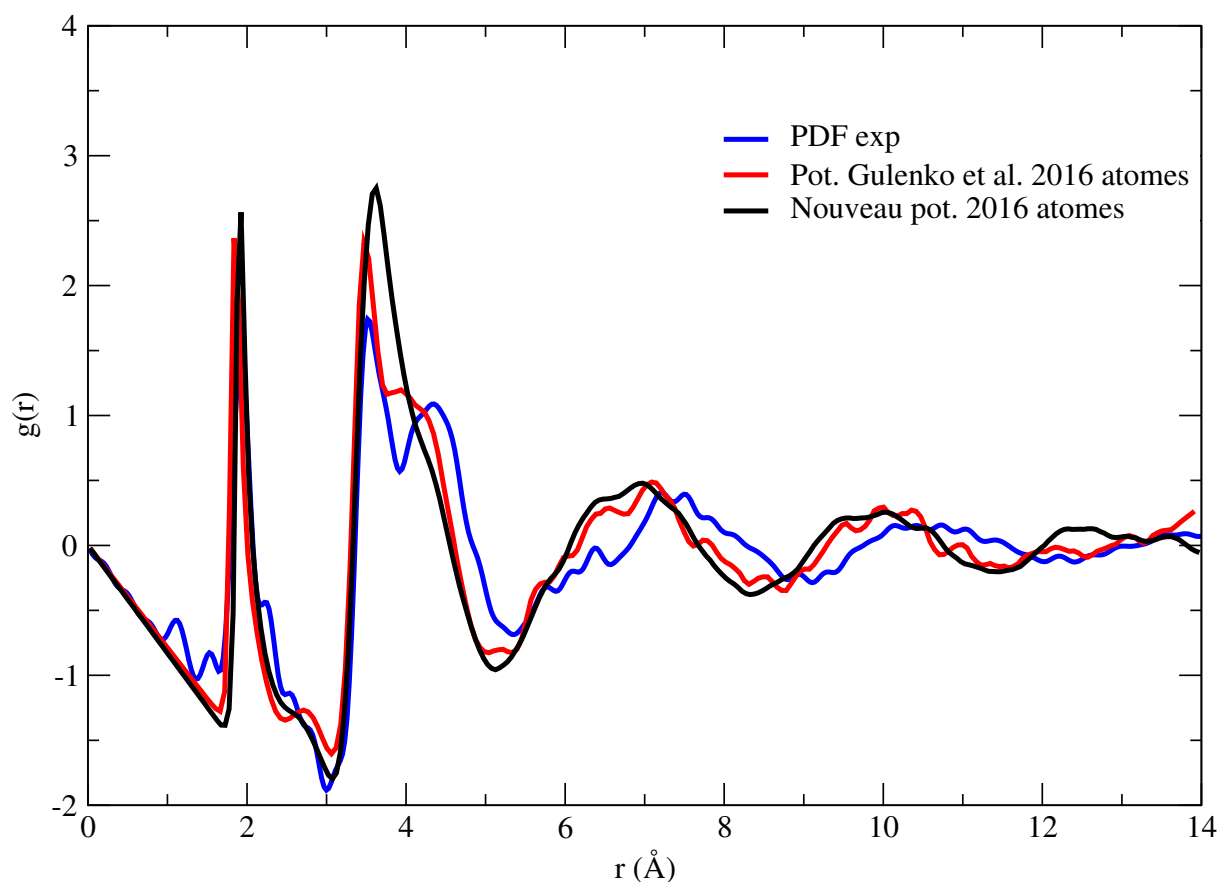


FIGURE 3.10 – PDFs calculées de TeO_2 vitreux et $G(r)$ expérimentale.

La PDF calculée à partir de la simulation d'un système vitreux contenant 2016 atomes avec le potentiel Te-O affiné est considérée comme assez proche de la PDF expérimentale

pour analyser la structure obtenue par simulation.

3.3.2.3 Calcul de la valence de liaison

Le calcul des valences de liaison est une méthode communément utilisée lors de l'étude structurale des matériaux inorganiques, constituant un outil très intéressant de validité d'une structure. En effet, selon Pauling [192], il est possible d'assigner une valence s_{ij} à chaque liaison chimique entre un atome i et les atomes voisins j , de telle sorte que la somme des valences de liaison soit égale à la valence V_i de l'atome i (valeur positive égale au degré d'oxydation de l'atome) :

$$V_i = \sum s_{ij} \quad (3.8)$$

Différentes méthodes de calcul des valences de liaison sont présentées dans la littérature [193–195]. La méthode la plus usitée a été développée par Brown et Altermatt [196] dans laquelle chaque valence de liaison est calculée en suivant la relation :

$$s_{ij} = e^{\frac{R_{ij} - d_{ij}}{b}} \quad (3.9)$$

avec d_{ij} la distance entre les atomes i et j , et R_{ij} et b deux paramètres déterminés empiriquement dépendant des atomes i et j . Ces trois paramètres sont exprimés en Å.

De manière générale, le calcul de la valence V_i est restreint aux plus proches voisins de l'atome i . Pour cela, on introduit un quatrième paramètre : le rayon de coupure R_{cutoff} pour lequel seules les distances interatomiques inférieures ou égales à R_{cutoff} sont prises en compte dans le calcul de la valence.

Dans le cadre de ce travail, les valences ont été calculées sur la structure moyenne simulée à température ambiante. Les valeurs de R_{ij} , b et R_{cutoff} choisies pour cette étude sont présentées dans le tableau 3.10 et correspondent aux valeurs définies par Adams [197, 198]. Le choix des paramètres de valence de liaison a été motivée par une étude préliminaire sur la valence des phases cristallisées. Les valeurs moyennes des valences calculées sont présentées dans le tableau 3.11 et les distributions des valences dans les figures 3.11 pour Te(IV) et 3.12 pour O(-II).

TABLEAU 3.10 – Paramètres de valence de liaison pour la paire Te^{IV}-O.

Atome i	R_{ij} (Å)	b (Å)	R_{cutoff} (Å)	Référence
Te(IV)	1,95290	0,401	5,5	Adams [198]

TABLEAU 3.11 – Valences moyennes calculées de Te(IV) et O(-II).

	Te (IV)	O(-II)
Ce travail	3,98	1,99
Gulenko <i>et al.</i>	4,17	2,09

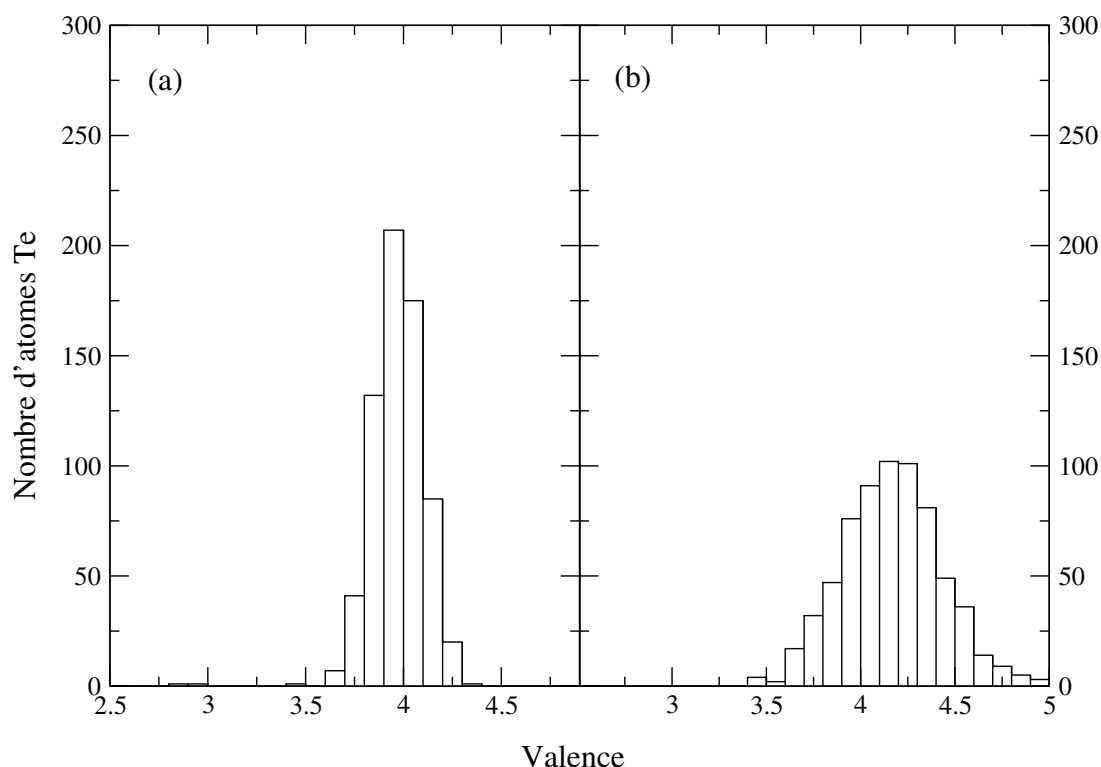


FIGURE 3.11 – Distribution de la valence des atomes Te(IV) pour deux jeux de potentiels : (a) le jeu de potentiels affiné, (b) le jeu de potentiels de Gulenko *et al.*. Un intervalle correspond à 0,1.

Les valences calculées dans ce travail sont extrêmement proches des valences théoriques (4 pour Te et 2 pour O) en comparaison avec celles obtenues par Gulenko *et al.*, légèrement supérieures. Les figures 3.11 et 3.12 montrent qu'avec la nouvelle paramétrisation du jeu de potentiels Te-O, la distribution des valences est plus resserrée autour des valeurs théoriques pour les deux espèces, ce qui tend à indiquer que les environnements locaux sont physiquement réalistes. Les distances Te-O les plus courtes (figure 3.13) correspondent bien à celles présentes dans les phases cristallines tellurites, généralement comprises entre 1,8 Å et 2,3 Å dans les polyèdres TeO_x (chapitre 1). Ces résultats nous confortent dans l'idée que le jeu de potentiels pour le système Te(IV)-O affiné est pertinent même lorsqu'il est transposé dans un système hors-équilibre.

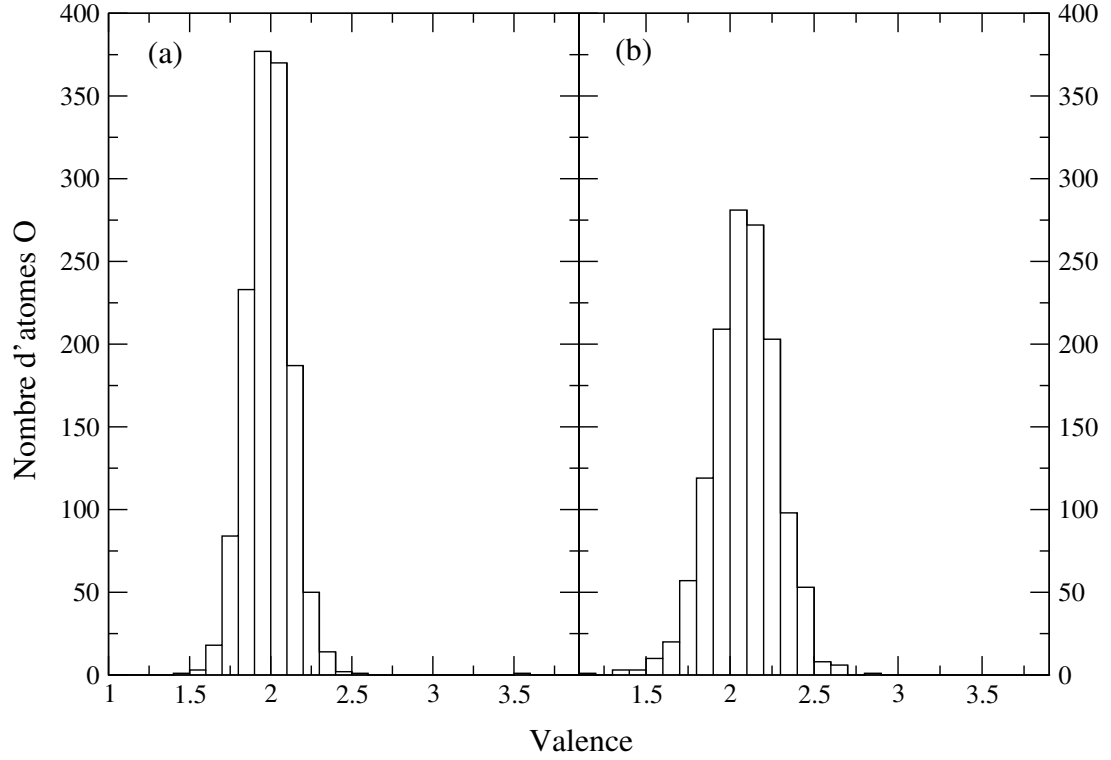


FIGURE 3.12 – Distribution de la valence des atomes O(-II) pour deux jeux de potentiels : (a) le jeu de potentiels affiné, (b) le jeu de potentiels de Gulenko *et al.*. Un intervalle correspond à 0,1.

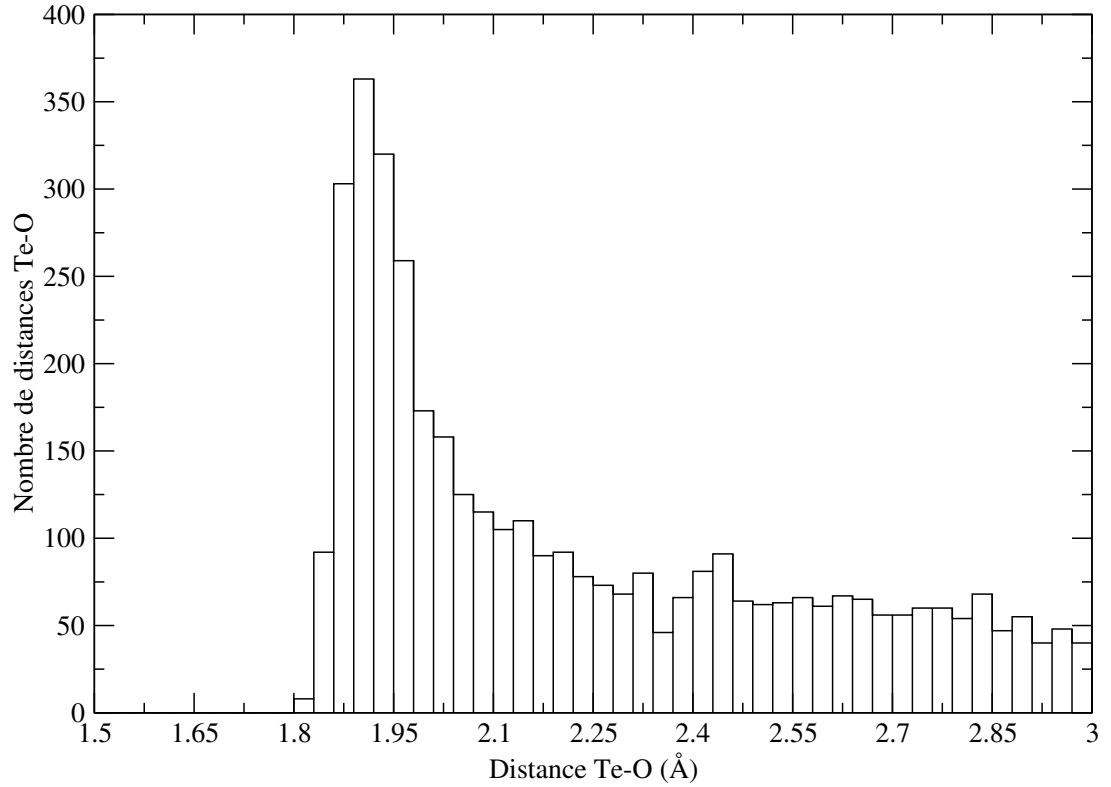


FIGURE 3.13 – Distribution des distances Te-O dans la structure simulée et moyennée du verre TeO₂. Un intervalle correspond à 0,025 Å.

3.3.2.4 Distribution des unités structurales

Cette partie consiste en l'étude des unités structurales dans le verre TeO₂ simulé. Pour ce faire, nous regarderons tout d'abord la distribution des types d'unités à l'aide de la notation Q_m^n . Dans cette notation, m représente le nombre d'atomes d'oxygène liés à un atome central (ici Te(IV)) et n le nombre d'atomes d'oxygène parmi m qui sont également liés à un autre atome central. La valeur m représente donc la coordinence de l'atome central.

Pour définir la première sphère de coordination d'un atome de tellure et calculer sa coordinence, il est difficile de fixer un rayon de coupure r_{cutoff} universel (qui exprimerait une interaction Te-O comme liaison ou non) du fait du caractère continu de la distribution des distances Te-O et de la grande variété d'unités structurales existantes observées dans les phases cristallines. Précisons qu'il s'agit ici d'un rayon de coupure différent de celui utilisé pour le calcul de valence de liaison. Un rayon de coupure de 2,35-2,36 Å est régulièrement rencontré dans la littérature pour les matériaux tellurites [42,77,78,94,196]. Gulenko *et al.* ont montré que la prise en compte d'un angle de coupure Φ_{cutoff} permet de calculer une coordinence variant peu pour des r_{cutoff} différents. Le principe utilisé est le suivant : une unité structurale TeO_{*x*} est constituée de la paire électronique libre de l'atome Te d'un côté et des atomes O liés à cet atome Te de l'autre côté. Les atomes O présents du côté de la paire électronique libre, et donc situés au-delà de cette dernière, ne peuvent être considérés comme liés à l'atome Te même s'ils sont situés à une distance inférieure à r_{cutoff} . En assimilant paire électronique libre et coquille Te, un angle peut être calculé entre la coquille Te, le cœur Te et un atome O à l'intérieur de la sphère de coordination de l'atome Te de rayon r_{cutoff} (égal à 2,46 Å dans les travaux de Gulenko *et al.*). Si cet angle est inférieur à l'angle de coupure Φ_{cutoff} , l'atome O n'est pas pris en compte dans le calcul de la coordinence. La figure 3.14 illustre ce critère d'angle de coupure.

Dans notre travail, r_{cutoff} est considéré égal à 2,463 Å (valeur correspondant au premier minimum local obtenu en effectuant la dérivée de la PDF partielle Te-O) et Φ_{cutoff} égal à 75° (valeur adoptée à partir de celle proposée par Gulenko *et al.*). Le tableau 3.12 regroupe ces valeurs ainsi que celle prise en compte par Pietrucci *et al.* lors de l'étude du verre TeO₂ par dynamique moléculaire *ab initio*.

TABLEAU 3.12 – Rayon r_{cutoff} et angle Φ_{cutoff} de coupure utilisés pour calculer la coordinence du verre TeO₂ simulé.

	r_{cutoff} (Å)	Φ_{cutoff} (°)
Ce travail	2,463	75
Gulenko <i>et al.</i> [33]	2,46	75
Pietrucci <i>et al.</i> [77]	2,36	-

Le tableau 3.13 présente la distribution des unités Q_m en considérant les atomes Te.

La majorité des unités se trouvent sous la forme Q_4 (50,75%) et Q_3 (39,13%), correspondant respectivement à des disphénoïdes TeO_4 et des pyramides trigonales TeO_3 . On trouve 9,97% d'unités atypiques Q_5 tandis que les proportions d'unités atypiques Q_2 et Q_6 sont respectivement négligeables et inexistantes. La coordinence moyenne correspond à la moyenne pondérée de ces unités Q_m en tenant compte de leurs proportions. Elle est égale à 3,71 pour les atomes de Te, tout à fait en accord avec les résultats obtenus par simulation de dynamique moléculaire *ab initio* (3,69 ; Piettruci *et al.* [77]) et expérimentalement par diffusion totale des neutrons (3,68 ; Barney *et al.* [78]) (tableau 3.14).

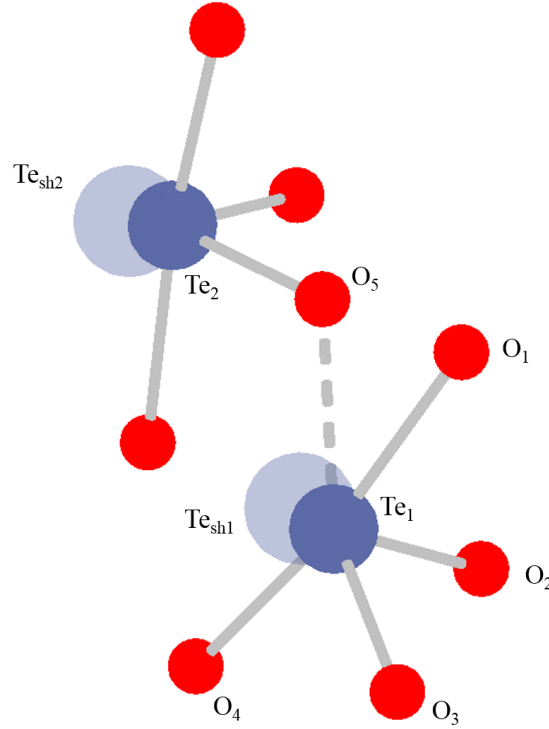


FIGURE 3.14 – Fragment de verre simulé par dynamique moléculaire, " Te_{sh} " est la coquille de Te^{4+} dans le cadre du modèle cœur-coquille. Elle représente la paire électronique libre de Te^{4+} . Les distances Te_1-O_i avec $i = 1, 2, 3, 4, 5$ sont inférieures à r_{cutoff} . Cependant O_5 se trouve du côté de la paire libre de Te_1^{4+} . Le critère Φ_{cutoff} permet de ne pas prendre en compte O_5 dans le calcul de la coordinence de Te_1 : en effet on vérifie bien une valeur supérieure à l'angle Φ_{cutoff} pour les angles $Te_{sh1}-Te_1-O_i$ avec $i = 1, 2, 3, 4$. La valeur de l'angle $Te_{sh1}-Te_1-O_5$ est inférieure à Φ_{cutoff} .

Nous avons également déterminé les proportions d'unités Q_m en considérant les atomes O (tableau 3.13). Les atomes O en coordinence 1 (Q_1) représentent les atomes terminaux (ou atomes non-pontants) présents à 19,72%. Les atomes pontants (un atome O lié à au moins deux atomes Te) représentent donc 80,28% avec des proportions de coordinence 2 (Q_2) et 3 (Q_3) respectivement égales à 75,30% et 4,99%. Cela aboutit à une coordinence moyenne de 1,85 également en parfait accord avec la littérature (tableau 3.14).

Le détail des unités Q_m^n pour les atomes Te est présenté dans le tableau 3.15 et est ici

aussi en accord avec la littérature. On peut noter que les unités principales constituant le réseau sont les unités Q_4^4 (31,70%). Par rapport aux travaux de Gulenko *et al.*, on observe dans notre structure simulée une plus faible proportion d'unités Q_3^2 et Q_4^3 au profit d'unités Q_4^4 et Q_5^5 . Cela est corrélé à une quantité d'atomes O terminaux inférieure (19,72% contre 22,47%) reflétant dans notre cas une structure plus réticulée (ou polymérisée). Ce pourcentage se rapproche des valeurs obtenues par Barney *et al.* expérimentalement (environ 16%) et par Pietrucci *et al.* par dynamique moléculaire *ab initio* (environ 14%).

TABLEAU 3.13 – Distribution des entités Q_m pour Te et O (en %) dans la structure du verre TeO_2 simulé. Pietrucci *et al.* n'ont pas fait apparaître les pourcentages minoritaires, ainsi la somme des Q_m pour l'atome Te n'est pas égale à 100%.

	Q_1	Q_2	Q_3	Q_4	Q_5	Q_6
Te						
Ce travail	0,0	0,15	39,13	50,75	9,97	0,0
Gulenko <i>et al.</i>	0,0	0,0	46,13	47,47	6,1	0,3
Pietrucci <i>et al.</i>	-	-	35,9	53,0	9,4	-
O						
Ce travail	19,72	75,30	4,98	0,0	0,0	0,0
Gulenko <i>et al.</i>	22,47	74,78	2,75	0,0	0,0	0,0
Pietrucci <i>et al.</i>	14,0	85,0	1,0	0,0	0,0	0,0

TABLEAU 3.14 – Coordinences moyennes des atomes Te(IV) et O(-II).

	Te	O
Ce travail	3,71	1,85
Gulenko <i>et al.</i>	3,61	1,80
Barney <i>et al.</i> (exp)	3,68	1,84
Pietrucci <i>et al.</i> (<i>ab initio</i>)	3,69	1,85

TABLEAU 3.15 – Distribution des entités Q_m^n pour Te (en %) dans la structure du verre TeO_2 simulé. Pietrucci *et al.* n'ont pas fait apparaître les pourcentages minoritaires, ainsi la somme des Q_m^n pour l'atome Te n'est pas égale à 100%.

	Q_2^2	Q_3^1	Q_3^2	Q_3^3	Q_4^2	Q_4^3	Q_4^4	Q_5^4	Q_5^5	Q_6^5	Q_6^6
Ce travail	0,15	1,04	14,43	23,66	1,34	17,71	31,70	2,53	7,44	0,00	0,00
Gulenko <i>et al.</i>	0,00	1,04	21,13	23,96	0,45	19,64	27,38	1,04	5,06	0,15	0,15
Pietrucci <i>et al.</i>	-	0,6	14,9	20,4	-	17,1	35,9	-	9,4	-	-

3.3.2.5 Distribution des angles de liaisons

Les distributions des angles de liaisons O-Te-O et Te-O-Te sont présentées sur la figure 3.15 et sont continues du fait de la nature amorphe de l'échantillon.

La distribution des angles O-Te-O, caractéristiques des angles trouvés dans les polyèdres TeO_x , présente deux pics : un premier entre 60° et 120° et un second, moins intense, entre 140° et 180° . Nous avons comparé ces angles à ceux présents dans différentes phases cristallisées : TeO_2 - α , $-\beta$ et $-\gamma$ ainsi que MgTe_2O_5 qui contient des polyèdres TeO_3 liés entre eux. On peut voir que les angles O-Te-O correspondent aux angles retrouvés dans les polyèdres TeO_4 et TeO_3 des phases cristallisées. Le premier pic situé entre 60° et 120° englobe les angles $\text{O}_{eq}\text{-Te-O}_{eq}$ et $\text{O}_{eq}\text{-Te-O}_{ax}$ retrouvés dans les polymorphes du TeO_2 ainsi que les angles O-Te-O des polyèdres TeO_3 de la phase MgTe_2O_5 . Aussi, il est possible d'avancer que le verre contient des polyèdres TeO_x semblables à ces phases. Le second pic englobe les angles $\text{O}_{ax}\text{-Te-O}_{ax}$ des disphénoïdes retrouvés dans les polymorphes TeO_2 . Il est alors possible de supposer que l'on retrouve dans le verre pur TeO_2 des TeO_4 semblables à ceux de ces phases cristallisées.

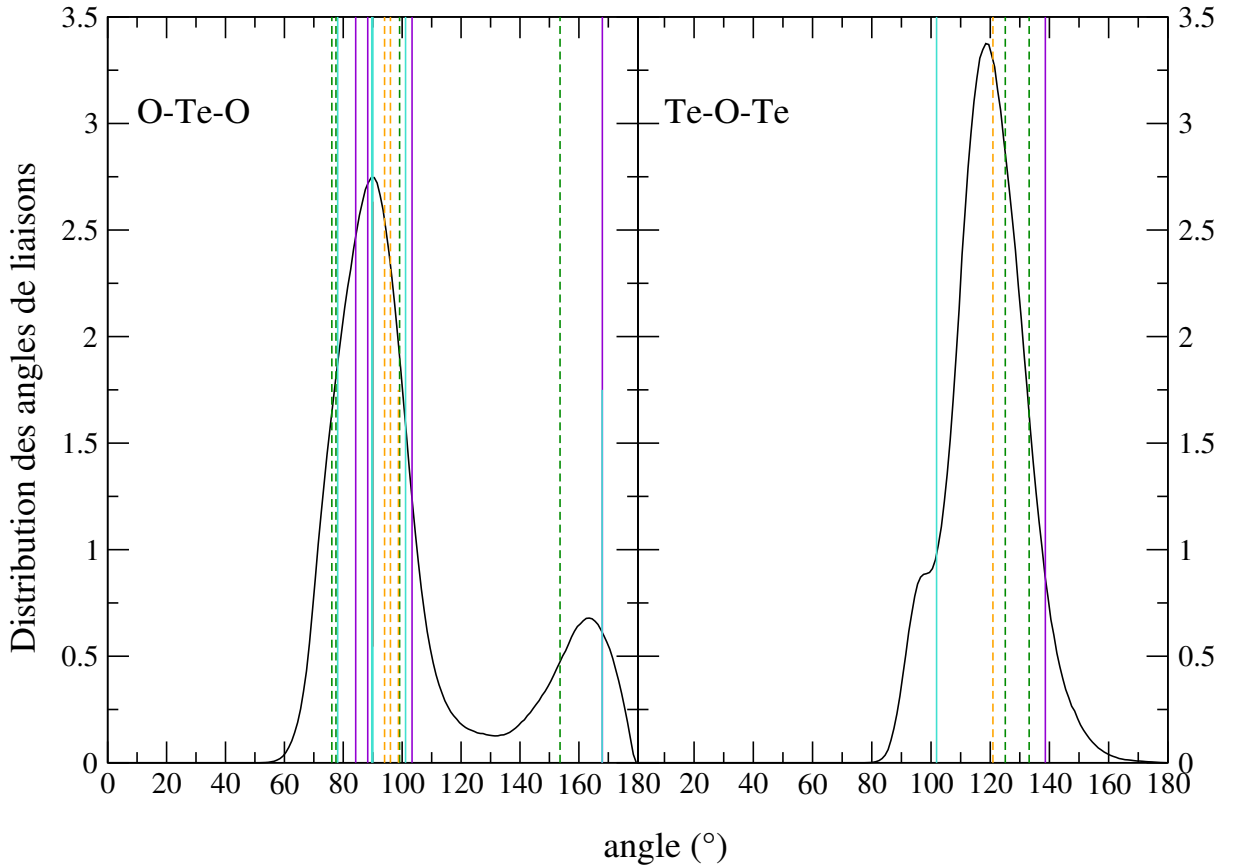


FIGURE 3.15 – Distribution des angles de liaisons O-Te-O et Te-O-Te dans le verre TeO_2 simulé et angles de liaisons correspondants dans les phases cristallisées TeO_2 - α (trait plein, violet), TeO_2 - β (trait plein, turquoise), TeO_2 - γ (trait pointillé, vert) et MgTe_2O_5 (trait pointillé, orange). Cette dernière phase contient des polyèdres TeO_3 liés entre eux.

Concernant la distribution des angles Te-O-Te, elle présente un unique pic compris entre 80° et 160° avec un épaulement entre 80° et 100° . Les angles Te-O-Te sont caractéristiques des enchaînements de polyèdres TeO_x et ont été comparés aux angles des phases cristallisées citées plus haut. L'épaulement semble correspondre à des angles proches de ceux retrouvés dans la phase cristallisée $\text{TeO}_{2-\beta}$ où les atomes Te sont liés par des doubles ponts Te-O-Te. Les valeurs angulaires se rapprochent de celles associées aux enchaînements d'entités retrouvés dans les phases MgTe_2O_5 et $\text{TeO}_{2-\gamma}$. Dans cette dernière phase, on retrouve des ponts Te-O-Te symétriques et asymétriques.

Les paramètres du potentiel interatomique Te(IV)-O ont été affinés. Les structures des trois polymorphes TeO_2 et des phases tellurites cristallines sont globalement mieux reproduites. Les phases cristallisées choisies ont permis la vérification de l'applicabilité de ce potentiel dans la reproduction d'unités TeO_x avec $x = 3, 4, 5, 6$.

Ce jeu de paramètres a été transposé à la phase vitreuse TeO_2 afin de simuler sa structure par dynamique moléculaire classique dans le cas de systèmes contenant 768 atomes et 2016 atomes. Cette paramétrisation du potentiel Te(IV)-O nous a permis d'utiliser un modèle cœur-coquille pour toutes les particules durant toutes les étapes de calculs, permettant la prise en compte de la polarisabilité des particules à chaque température. Les résultats obtenus sur ces systèmes de tailles différentes permettent d'affirmer que le jeu de potentiels est utilisable pour des systèmes contenant un nombre plus important d'atomes et donc qu'il n'y a pas d'effet de taille du système. L'analyse structurale du verre pur TeO_2 simulé se rapproche davantage des travaux de la littérature, ce qui tend à nous conforter dans la robustesse de ce jeu de potentiels affiné. On obtient des valeurs moyennes de valences atomique de 3,98 pour l'atome Te(IV) et 1,99 pour l'atome O(II) avec des distributions de valence assez resserrées autour des valeurs théoriques, nous laissant penser que les environnements locaux simulés sont réalistes. De plus, les distances Te-O minimales obtenues (autour de $1,8 \text{ \AA}$) se rapprochent de celles existant dans les phases cristallisées à base de TeO_2 . On trouve une majorité d'entités Q_4 (disphénoïdes TeO_4 à hauteur de 50,75%) et Q_3 (pyramides trigonales TeO_3 à hauteur de 39,13%) ce qui permet de calculer des coordinences moyennes des atomes Te (3,71) et O (1,85), tout à fait en accord avec la littérature. Nous obtenons une proportion d'atomes O terminaux égale à 19,72%, en accord avec la littérature (14% ; Pietrucci *et al.* [77] et 16% ; Barney *et al.* [78]) et inférieure à la proportion (22,47%) calculée avec les paramètres de potentiel de Gulenko *et al.* [33] nous amenant à proposer une structure un peu plus réticulée que ce qui avait été avancé lors de cette étude au laboratoire.

Dans le dernier chapitre, l'analyse structurale de verres appartenant aux systèmes binaires $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O}$ et $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$ est menée, des simulations structurales par dynamique moléculaire classique étant effectuées sur ce dernier.

CHAPITRE 4

Analyse structurale des verres des systèmes binaires $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O}$
et $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$

Cette dernière partie traite de l'analyse structurale des verres $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O}$ et $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$. Pour rappel, Tl_2O est considéré comme un oxyde modificateur fort induisant de forts changements structuraux sur le réseau TeO_2 alors que TiO_2 est décrit comme un oxyde intermédiaire n'induisant que peu de changements structuraux. Dans le cas du premier système, l'étude est menée en se basant sur les PDFs expérimentales obtenues par diffusion totale des rayons X, la dynamique moléculaire ne pouvant pas être appliquée dans ce cas car le jeu de potentiels interatomiques pour le système Tl(I)-O n'est pas déterminé à ce jour. Dans le cas du second système, nous nous basons sur la comparaison des PDFs expérimentales et des PDFs calculées à partir des structures simulées par dynamique moléculaire. Il est à noter que la simulation structurale d'un système binaire à base de TeO_2 par dynamique moléculaire a été effectuée pour la première fois en utilisant un potentiel interatomique Te(IV)-O universel, transférable à l'ensemble des matériaux tellurites. En outre, la description locale des environnements atomiques repose sur l'analyse des structures simulées (distribution des coordinences, des longueurs de liaisons, des angles de liaisons...).

4.1 Étude structurale des verres du système $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O}$ par diffusion totale des rayons X

Dans un premier temps, nous nous intéressons à l'évolution structurale des verres du système $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O}$ avec l'augmentation du pourcentage de Tl_2O dans un échantillon. Plus précisément, nous avons étudié le système $(100-x)\text{TeO}_2\text{-}x\text{TlO}_{0,5}$ afin de travailler avec un nombre de cations constant (un cation Tl^+ remplace un cation Te^{4+} lors de l'ajout de $\text{TlO}_{0,5}$). La synthèse des échantillons est décrite dans le chapitre 2. Le domaine vitreux s'étend de $x = 0$ à $x = 50\%$.

Les PDFs expérimentales des verres du système $\text{TeO}_2\text{-TlO}_{0,5}$ sont présentées en figure 4.1, elles ont été obtenues à l'aide du premier montage de diffusion totale des rayons X présenté dans le chapitre 2. Les PDFs présentent des oscillations de faibles intensités aux très faibles valeurs de r , de 0 à $1,64 \text{ \AA}$, qui sont dues aux effets de la troncature de la transformée de Fourier à $Q_{\text{max}} = 17,2 \text{ \AA}^{-1}$.

On peut constater une évolution marquée des PDFs avec l'ajout de $\text{TlO}_{0,5}$ dans le système, ainsi on peut supposer une évolution continue de la structure des verres en fonction de l'ajout de $\text{TlO}_{0,5}$.

Le premier pic à $1,9 \text{ \AA}$, caractéristique des distances Te-O , est présent pour tous les composés avec, cependant, deux modifications notables. On observe tout d'abord une diminution de l'aire sous le pic en partie liée à la diminution du nombre de liaisons Te-O . Cette diminution peut être expliquée par un remplacement des atomes Te(IV) par des atomes Tl(I) lors de l'ajout de $\text{TlO}_{0,5}$. L'aire de ce premier pic est aussi proportionnelle à

la coordinence des atomes de tellure (et donc au nombre d'atomes Te et O séparés d'une distance de 1,9 Å). La diminution de l'aire du pic est donc directement liée à la diminution de la coordinence moyenne de l'atome de tellure avec l'ajout de $\text{TlO}_{0,5}$. Dans un second temps, on observe aussi un léger décalage du pic vers les plus faibles valeurs de r quand la quantité de $\text{TlO}_{0,5}$ augmente. Il est à noter que, malgré l'utilisation de capillaire de faible diamètre pour les mesures, l'échantillon est très absorbant vis-à-vis des rayons X du fait du fort taux de thallium dans l'échantillon. Ainsi, les corrections d'absorption ne sont qu'approximatives, ce qui peut expliquer le décalage moins marqué quand la quantité de $\text{TlO}_{0,5}$ augmente. Ce décalage du premier pic vers des valeurs de r plus faibles peut être attribué à une diminution de la distance moyenne Te-O, ce qui reste cohérent avec la diminution de la coordinence de l'atome Te.

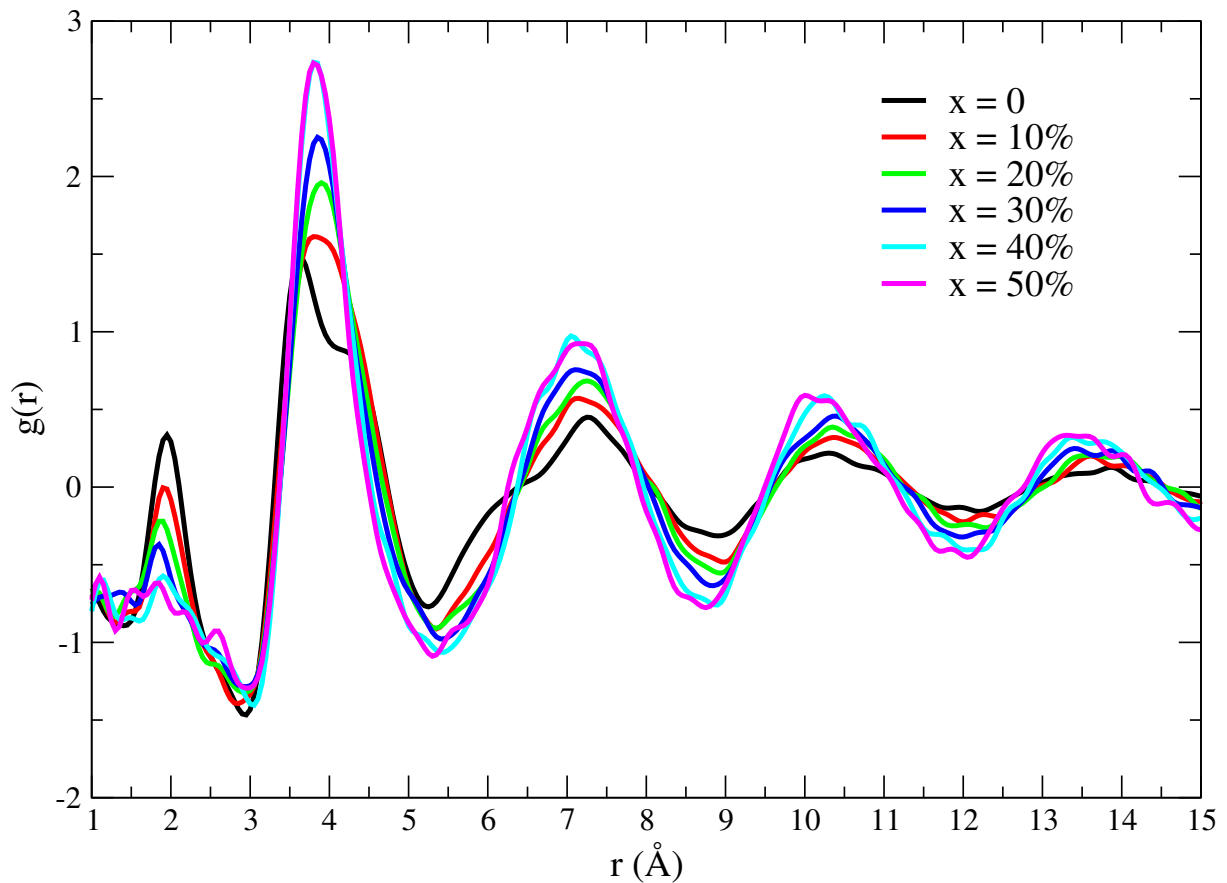


FIGURE 4.1 – PDFs des composés vitreux du système binaire $(100-x)\text{TeO}_2\text{-}x\text{TlO}_{0,5}$, la valeur de x est précisée sur la figure.

Le deuxième pic à 2,6 Å est caractéristique des distances O-O, et on constate une augmentation de l'intensité de ce pic avec l'ajout de $\text{TlO}_{0,5}$. En comparant avec les structures des phases cristallisées, on remarque que les premières distances Tl-O sont aussi proches de 2,7 Å, cela contribue donc probablement à l'augmentation de l'aire du pic avec l'ajout de $\text{TlO}_{0,5}$. Nous indiquons dans le tableau 4.1 les coefficients de Faber-Ziman pour les verres $(100-x)\text{TeO}_2\text{-}x\text{TlO}_{0,5}$ dans le cas des rayons X. Il est à noter que quand la quantité

de $\text{TlO}_{0,5}$ augmente, l'influence de la paire O-O sur la PDF totale diminue (le coefficient de Faber-Ziman passe de 0,06 à 0,02) tandis que l'influence de la paire Tl-O augmente (le coefficient de Faber-Ziman augmente jusqu'à 0,14). Ainsi, l'influence des distances Tl-O sur l'augmentation de l'aire de ce deuxième pic semble confirmée.

Le pic suivant se situe entre 3,6 et 4,2 Å. Il est caractéristique des distances Te-Te et s'il présente un épaulement pour les valeurs de x faibles, ce dernier disparaît et l'intensité maximale du pic augmente avec l'ajout de $\text{TlO}_{0,5}$. Cette évolution peut s'expliquer par une modification de l'enchaînement des disphénoïdes, avec en particulier une transformation des entités TeO_4 en TeO_3 . Des résultats similaires ont été retrouvés dans une étude précédente utilisant la spectroscopie Raman [28].

TABLEAU 4.1 – Coefficients de Faber-Ziman pour les verres $(100-x)\text{TeO}_2\text{-}x\text{TlO}_{0,5}$ avec x le pourcentage de $\text{TlO}_{0,5}$.

paire $x =$	Te-O	Te-Te	Te-Tl	Tl-O	Tl-Tl	O-O
0%	0,36	0,58	-	-	-	0,06
10%	0,29	0,45	0,16	0,05	0,01	0,05
20%	0,22	0,34	0,26	0,09	0,05	0,04
30%	0,17	0,25	0,33	0,11	0,11	0,03
40%	0,12	0,17	0,36	0,13	0,19	0,02
50%	0,09	0,12	0,36	0,14	0,28	0,02

Nous nous sommes aussi intéressés à la comparaison des verres et des phases cristallisées de même composition. Ici, seuls les verres contenant les plus forts taux de $\text{TlO}_{0,5}$ sont concernés, comme présentés dans le tableau 2.3. Les composés cristallisés $\text{Tl}_2\text{Te}_3\text{O}_7$ et $\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{-}\alpha$ ont été étudiés. Les PDFs des phases cristallisées ont été obtenues à grâce au logiciel PDFgui [150]. Cependant, les phases cristallisées sont bien ordonnées et donc les pics des PDFs obtenues sont trop fins pour permettre une comparaison avec les verres de même composition. Les PDFs ont donc été élargies de manière à simuler un désordre sur les positions atomiques. La largeur des pics augmente avec la distance r afin de simuler un désordre de nature paracristalline, similaire à celui présent dans les verres.

La PDF obtenue expérimentalement pour le verre avec $x = 40\%$ et la PDF calculée à partir du composé $\text{Tl}_2\text{Te}_3\text{O}_7$ sont présentées sur la figure 4.2. Les deux PDFs ont une enveloppe similaire. Les pics à 1,9 Å, caractéristiques des distances Te-O, sont superposés. Ceux à 2,7 Å, sont eux aussi relativement bien superposés en r malgré une différence d'intensité, nous rappelons que cette distance correspond à des distances O-O et Tl-O.

Au niveau de l'ordre à moyenne distance caractéristique de l'enchaînement des unités structurales, les positions des pics sont proches, avec des différences pour les plus grandes valeurs de r (autour de 6 et 9 Å). Du fait des fortes similitudes dans les pics jusqu'à 4 Å

entre les phases vitreuse et cristallisée, on peut penser que la phase vitreuse est constituée de groupements similaires à ceux trouvés dans la phase cristallisée aux courtes distances. Cependant, pour des distances supérieures, les entités peuvent s'orienter différemment dans les verres, et ainsi entraîner une variation des distances interatomiques.

Enfin, les PDFs de la phase vitreuse avec $x = 50\%$ et de la phase cristallisée de composition correspondante $\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{-}\alpha$ ont été comparées (figure 4.3). De la même manière que pour la composition précédente, des similitudes d'enveloppes sont observées, mais l'accord entre les deux PDFs est moins bon à courte distance, mais aussi à moyenne distance. On peut penser que les distances sont modifiées dans la phase vitreuse du fait du caractère isotrope de cette dernière : les chaînes d'entités présentes ne sont pas forcément orientées le long d'une direction définie comme c'est le cas dans la phase cristallisée.

L'étude des PDFs du système vitreux $\text{TeO}_2\text{-TlO}_{0,5}$ nous a permis d'observer une évolution de la structure marquée quand la quantité de $\text{TlO}_{0,5}$ augmente. On observe une diminution de la coordinence des atomes de tellure avec l'ajout de $\text{TlO}_{0,5}$, laissant supposer qu'elle tend vers une valeur de 3, caractéristique d'environnements de type pyramide trigonale TeO_3 . L'ajout de $\text{TlO}_{0,5}$ entraînerait donc une dépolymérisation des chaînes constituant initialement la structure.

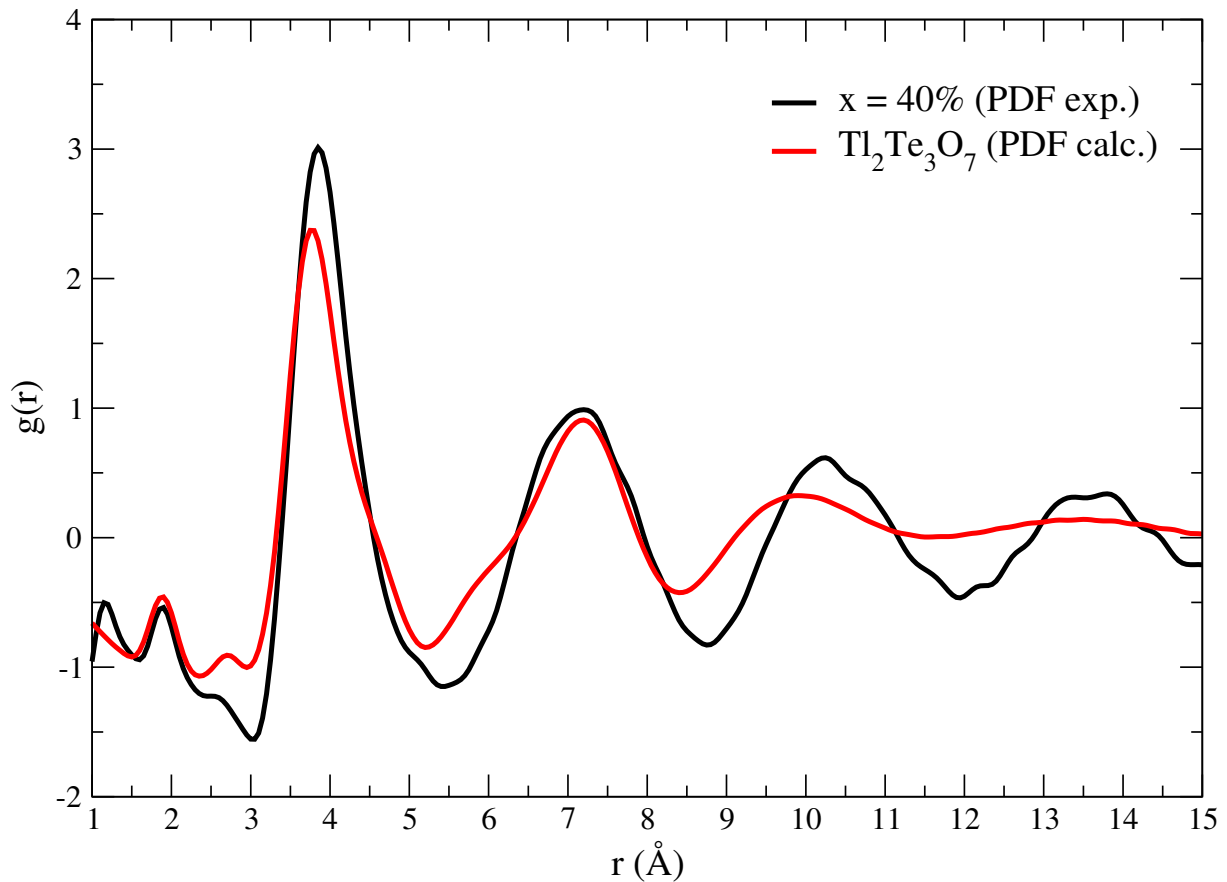


FIGURE 4.2 – Comparaison de la PDF expérimentale du verre avec $x = 40\%$ et de la PDF calculée à partir de la phase cristallisée $\text{Tl}_2\text{Te}_3\text{O}_7$.

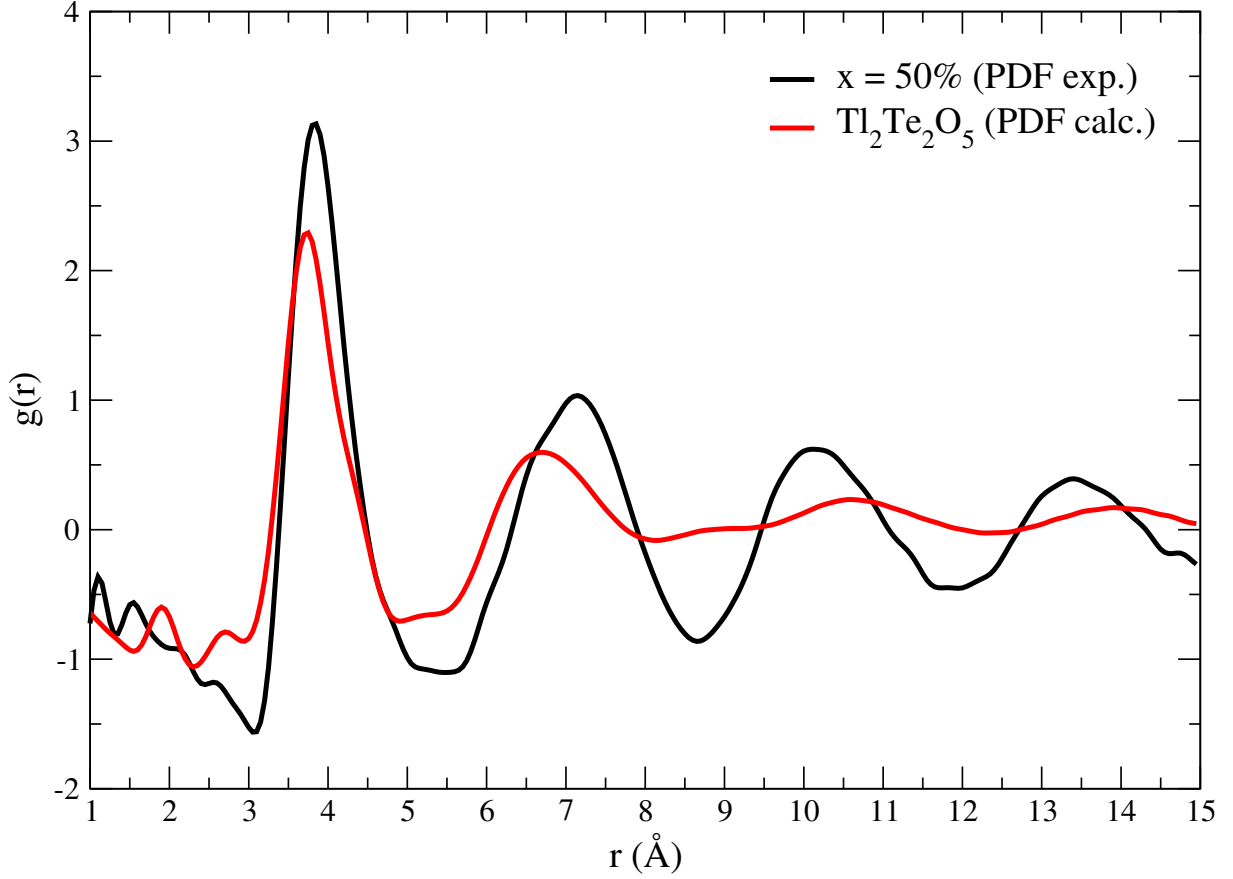


FIGURE 4.3 – Comparaison de la PDF expérimentale du verre avec $x = 50\%$ et de la PDF calculée à partir de la phase cristallisée $\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{-}\alpha$.

La diffusion totale des rayons X, telle qu'utilisée dans cette étude, ne permet pas de conclure sur l'existence d'une microségrégation dans les verres. Cependant, les conclusions sur l'évolution de la structure de ces verres obtenues à partir des résultats de diffusion totale des rayons X sont tout à fait comparables à ceux obtenus par spectroscopie Raman (voir chapitre 1). On observe avec ces deux méthodes une évolution très marquée de la structure avec l'ajout de Tl_2O , signature d'une dépolymérisation du réseau vitreux. Aussi, les résultats ici présentés ne permettent pas de contredire les conclusions avancées après l'étude des spectres Raman à savoir que le phénomène de microségrégation se produirait dans les verres du système $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O}$.

La suite de ce travail est consacrée à l'étude de la structure du système vitreux $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$, avec dans un premier temps, une étude des PDFs expérimentales obtenues par diffusion totale des rayons X et dans un deuxième temps, une étude par dynamique moléculaire de la structure des verres.

4.2 Étude structurale des verres du système $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$ par diffusion totale des rayons X et dynamique moléculaire

4.2.1 Étude structurale des PDFs expérimentales du système $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$ par diffusion totale des rayons X

4.2.1.1 Analyse des PDFs expérimentales

Les PDFs expérimentales des verres du système $(100-x)\text{TeO}_2\text{-}x\text{TiO}_2$, avec $0 \leq x \leq 15\%$, obtenues à partir de la diffusion totale des rayons X sont présentées en figure 4.4 (et la zone 0 à 12 Å est présentée en figure 4.5 pour plus de clarté).

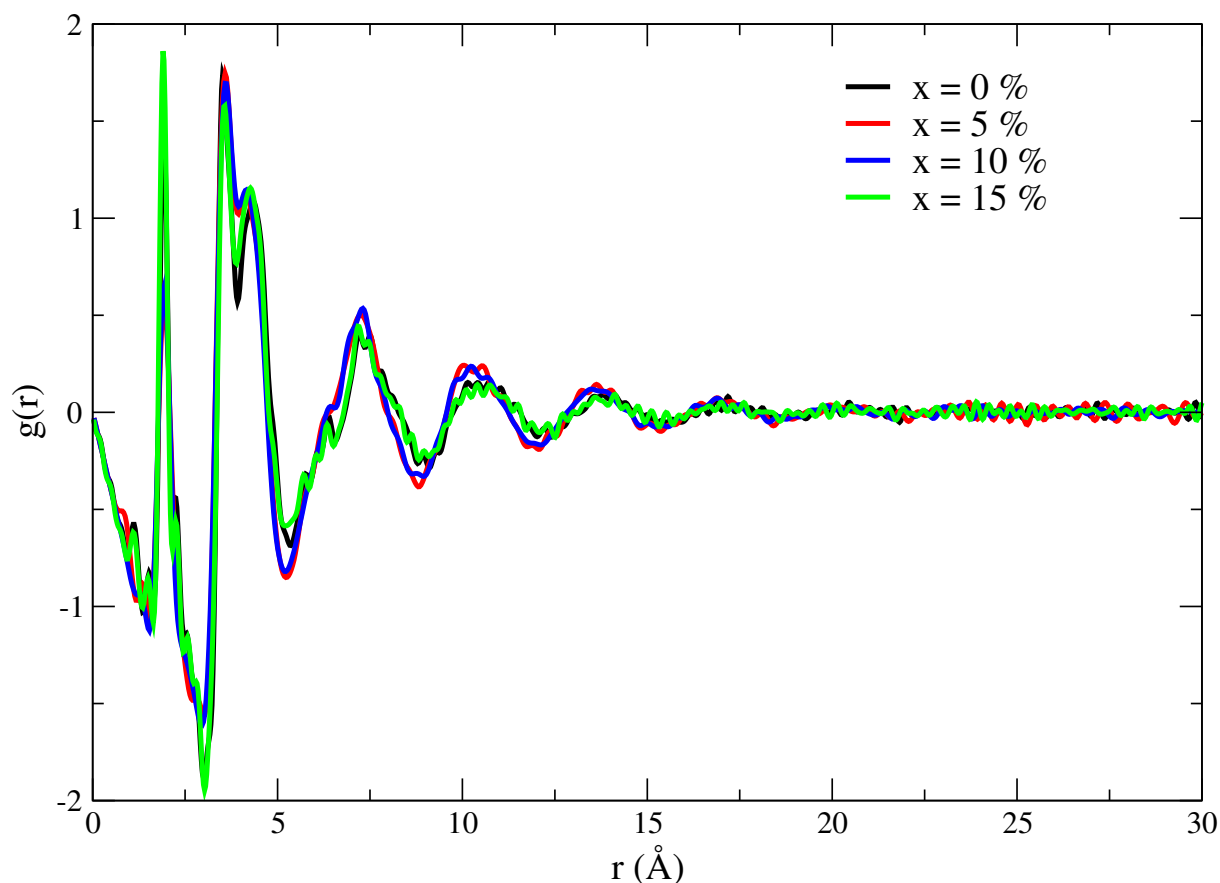


FIGURE 4.4 – PDFs expérimentales des échantillons vitreux TeO_2 et $(100-x)\text{TeO}_2\text{-}x\text{TiO}_2$.

On rappelle que la PDF totale d'un échantillon est constituée de la somme des PDFs partielles de chaque paire atomique pondérées par les coefficients de Faber-Ziman associés, que l'on donne pour les échantillons étudiés dans le tableau 4.2.

TABLEAU 4.2 – Coefficients de Faber-Ziman, pour un rayonnement X, pour les verres étudiés dans le système binaire $(100-x)\text{TeO}_2\text{-}x\text{TiO}_2$.

$x =$ \diagup paire	Te-O	Te-Te	Te-Ti	Ti-O	Ti-Ti	O-O
0%	0,360	0,585	-	-	-	0,055
5%	0,357	0,552	0,025	0,008	<0,001	0,058
10%	0,354	0,518	0,049	0,017	0,001	0,061
15%	0,351	0,485	0,072	0,026	0,003	0,063

Notons que les PDFs présentent des oscillations de faible intensité aux très faibles valeurs de r , de 0 à 1,64 Å, qui sont dues aux effets de la troncature de la transformée de Fourier à $Q_{max} = 21,8 \text{ Å}^{-1}$. La figure 4.4 nous montre que les échantillons, malgré la différence de composition, présentent des similarités structurales, visibles sur les PDFs au niveau de la position des pics et de leurs intensités. Les pics, relativement fins pour les plus petites valeurs de r deviennent plus larges et sont généralement peu intenses. On peut aussi voir qu'à partir de 20 Å, la PDF ne présente plus de pics. Tout ceci traduit l'existence d'ordres aux courtes et moyennes distances, avec un désordre de position plus important aux moyennes distances, et l'absence d'ordre aux longues distances.

Dans cette partie, nous proposons une étude des PDFs expérimentales des échantillons vitreux : TeO_2 et 85% $\text{TeO}_2\text{-}15\%\text{TiO}_2$ représentant les limites du domaine vitreux expérimental dans le système $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$. La figure 4.6 présente les PDFs des deux échantillons dans la zone de 0 à 5 Å. Cette vision plus resserrée nous permet d'étudier les distances interatomiques des deux échantillons en les comparant aux distances retrouvées dans les phases cristallines connues.

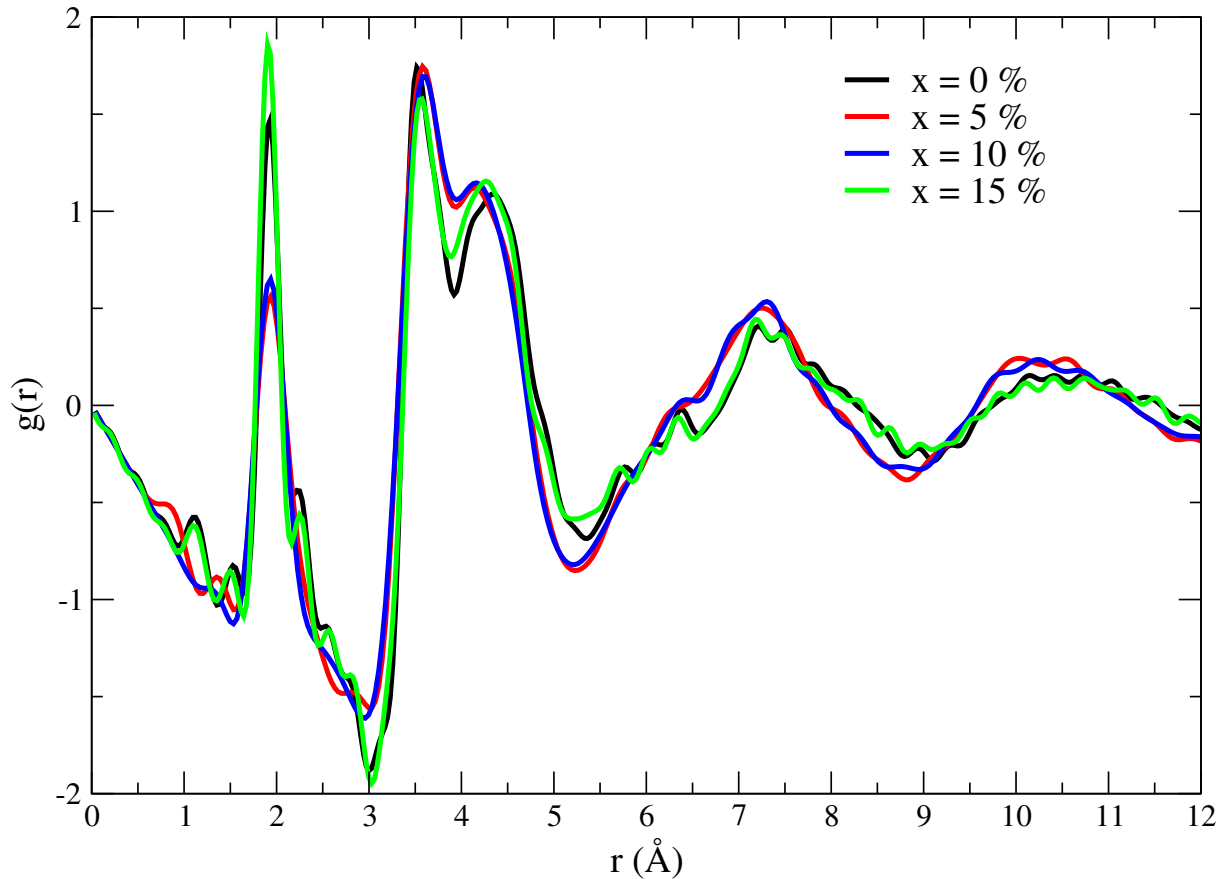


FIGURE 4.5 – PDFs expérimentales des échantillons vitreux TeO_2 et $(100-x)\text{TeO}_2\text{-}x\text{TiO}_2$.

Nous pouvons voir que, même si les PDFs paraissent similaires sur la figure 4.4, elles présentent tout de même des différences. Les positions des deux premiers pics sont similaires quelle que soit la composition avec $r \simeq 1,92 \text{ \AA}$ et $2,24 \text{ \AA}$ respectivement mais leur amplitude évolue. L'intensité du deuxième pic diminue au profit du premier quand le taux de TiO_2 augmente. Dans les phases cristallisées tellurites, on retrouve des distances Te-O entre $1,8$ et $2,3 \text{ \AA}$ et dans les phases cristallisées contenant du titane (TiO_2 rutile et anatase, TiTe_3O_8), on retrouve des distances Ti-O entre $1,9$ et $2,0 \text{ \AA}$. Concernant les phases cristallisées contenant des unités TiO_4 , TiO_5 et TiO_6 , on retrouve des distances Ti-O respectivement entre $1,7 \text{ \AA}$ et $1,9 \text{ \AA}$; $1,7 \text{ \AA}$ et $2,1 \text{ \AA}$ et enfin entre $1,6 \text{ \AA}$ et $2,2 \text{ \AA}$. Ces distances se trouvent dans le même intervalle, ce qui rend difficile l'identification de la contribution de chaque paire interatomique Te-O et Ti-O. On peut cependant s'appuyer sur les coefficients de Faber-Ziman (tableau 4.2) pour constater que la signature de la paire Te-O est largement majoritaire par rapport à celle de la paire Ti-O, même pour le verre contenant 15% de TiO_2 (coefficient égal à 0,351 contre 0,026). On peut légitimement penser que l'augmentation de l'aire du premier pic au détriment de celle du deuxième pic correspond majoritairement à une augmentation du nombre de liaisons Te-O courtes (se rapprochant des liaisons équatoriales présentes dans les phases cristallisées)

et à une diminution du nombre de liaisons Te-O plus longues. Ces distances plus longues correspondent à celles trouvées dans les liaisons axiales des unités TeO_4 ou TeO_{3+1} , notamment présentes dans la phase $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$. Pour rappel, le verre TeO_2 pur se transforme en $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ lors de sa cristallisation et il a déjà été montré à maintes reprises à l'IRCER en utilisant différentes techniques et méthodes que des similitudes structurales existent entre ces deux phases : spectroscopie Raman [144], méthode Monte Carlo inverse [199] et dynamique moléculaire [33]. Cela semble confirmé plus récemment par d'autres équipes, notamment Garaga *et al.* en RMN du solide [84] ou Papadopoulos *et al.* en DFT [85].

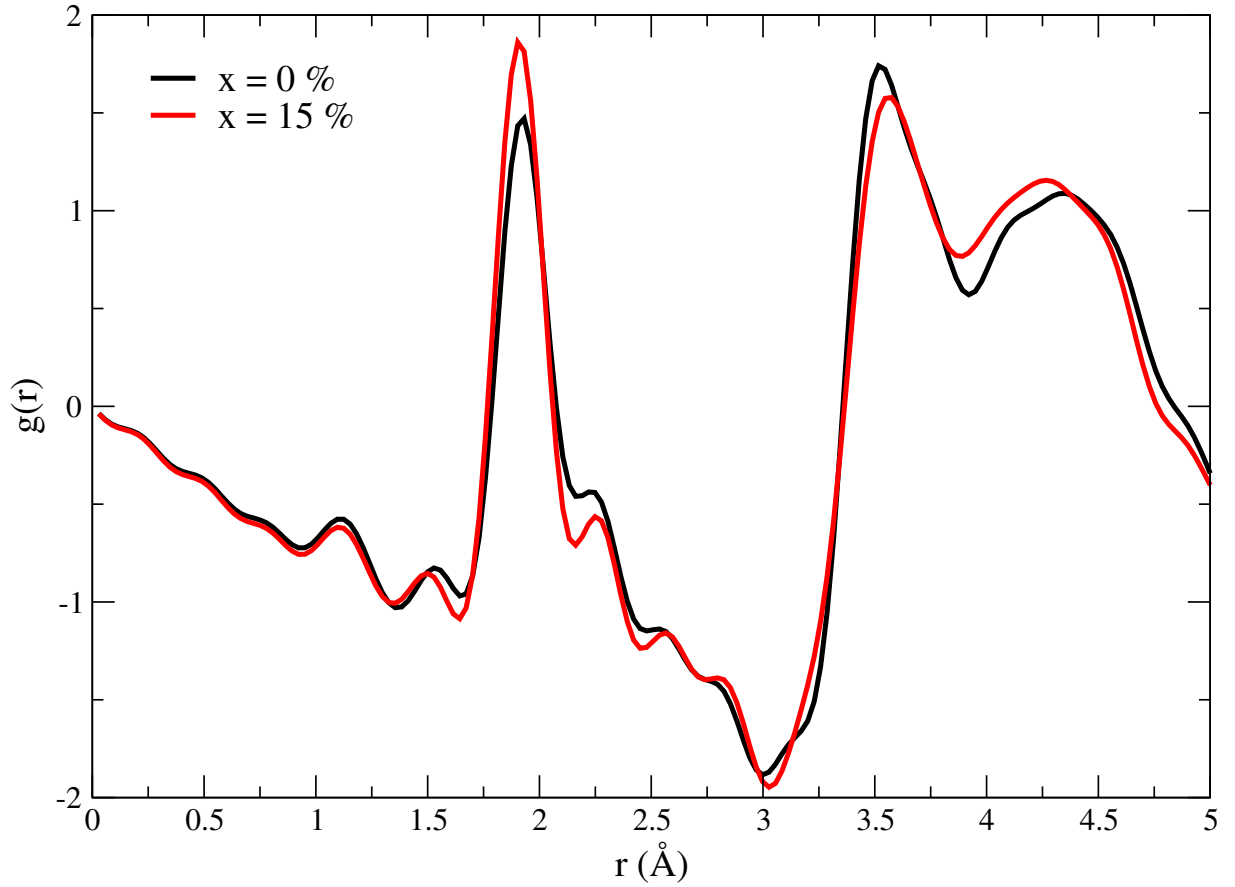


FIGURE 4.6 – PDFs expérimentales des échantillons vitreux TeO_2 et $85\%\text{TeO}_2\text{-}15\%\text{TiO}_2$.

Les pics peu intenses à $2,52 \text{ \AA}$ et $2,79 \text{ \AA}$ sur la PDF du verre TeO_2 se voient décalés à $2,58 \text{ \AA}$ et $2,84 \text{ \AA}$ avec l'ajout de 15% de TiO_2 . Ces distances sont caractéristiques des distances O-O dans le polymorphe $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$, la rutilé, l'anatase et TiTe_3O_8 . On retrouve aussi des distances Te-O à $2,69 \text{ \AA}$, $2,86 \text{ \AA}$ et $2,91 \text{ \AA}$ dans $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$, $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ et TiTe_3O_8 respectivement. Le pic de faible intensité situé à $3,14 \text{ \AA}$ dans la PDF du verre TeO_2 se décale jusqu'à $3,23 \text{ \AA}$ avec l'ajout de TiO_2 . Ces distances sont proches des distances Te-O à $3,17 \text{ \AA}$ et O-O à $3,23 \text{ \AA}$ dans $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$.

Le pic de grande amplitude situé à $3,48 \text{ \AA}$ pour le verre TeO_2 et à $3,50 \text{ \AA}$ pour le verre $85\%\text{TeO}_2\text{-}15\%\text{TiO}_2$ est principalement influencé par les distances Te-Te et Te-O.

Ces distances Te-Te sont caractéristiques de l'enchaînement des unités TeO_x présentes à 3,34 Å dans $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$. Les distances Te-O se retrouvent quant à elles à 3,47 Å dans $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ et à 3,49 Å dans $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$.

Pour des valeurs de r supérieures, il devient extrêmement délicat d'assigner précisément un type de paire interatomique à un pic en se basant uniquement sur ces PDFs expérimentales et sur les données structurales des phases cristallisées. En effet lorsque r augmente, le nombre de distances pour un même type de paire augmente, le nombre de types de paire mis en jeu augmente engendrant une superposition des différentes contributions et enfin, l'élargissement des pics dans une phase vitreuse est de plus en plus prononcé.

4.2.1.2 Influence de l'oxyde de titane TiO_2 sur les PDFs expérimentales

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'influence de TiO_2 sur la structure des verres $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$. Lors de ses travaux de thèse, Zaki [32] a avancé l'hypothèse d'une séparation de phases à l'échelle nanométrique (*cf.* chapitre 1, section 1.6) dans les verres du système $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$. Cette hypothèse repose sur des résultats obtenus en spectroscopie Raman et sur la théorie de la force de champ cationique de Dietzel. Nous proposons dans cette partie de tenter de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse par l'analyse de fonctions de distribution de paires. La démarche repose sur la création d'une PDF hybride en combinant la PDF expérimentale du verre TeO_2 pur et la PDF calculée élargie d'une phase cristallisée TiO_2 anatase, TiO_2 rutile ou TiTe_3O_8 afin d'essayer de reproduire au mieux la PDF expérimentale de l'échantillon 85% TeO_2 -15% TiO_2 . S'il existe une séparation de phases à l'échelle nanométrique, une telle PDF devrait être obtenue par cette méthode.

Les PDFs des phases cristallisées ont été calculées à l'aide du logiciel PDFgui [150]. Ces PDFs ont été élargies et la distance de cohérence a été diminuée afin de simuler un désordre pour se rapprocher un peu plus de la PDF d'un échantillon vitreux. Un exemple est donné en figure 4.7 pour la variété anatase de TiO_2 . L'élargissement évolue en fonction de r : l'ordre à courte distance est globalement conservé et l'élargissement est principalement notable au niveau des ordres à moyenne et longue distances.

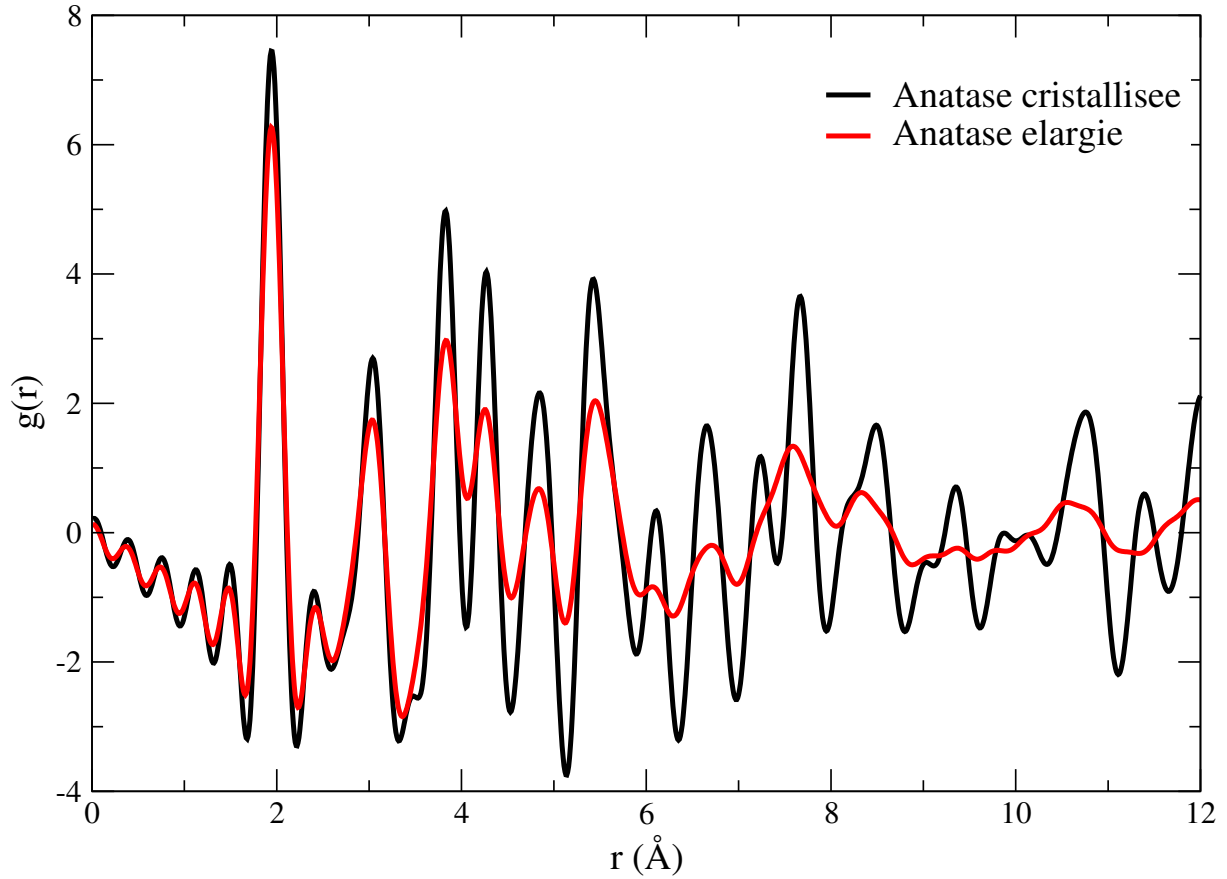


FIGURE 4.7 – PDFs calculées de la variété TiO_2 anatase avant et après modification de l'élargissement et de la distance de cohérence.

PDF hybride à partir de la phase cristallisée TiO_2 anatase

La figure 4.8 présente les PDFs partielles des paires Ti-Ti, Ti-O et O-O de la variété anatase élargie. Ces PDFs nous permettent d'évaluer l'influence de chacune des paires sur la PDF totale de cette phase.

Les coefficients de Faber-Ziman de cette composition sont présentés dans le tableau 4.3.

TABLEAU 4.3 – Coefficients de Faber-Ziman associés à la composition TiO_2 pour un rayonnement X.

paire	Ti-O	Ti-Ti	O-O
coefficient	0,488	0,335	0,177

Le premier pic de l'anatase se situe à $1,94 \text{ \AA}$ et correspond aux distances Ti-O dans les octaèdres TiO_6 . Le deuxième pic se situe à $2,45 \text{ \AA}$ et correspond aux distances O-O d'une même arête dans un octaèdre TiO_6 . Le troisième pic, situé à $3,04 \text{ \AA}$, se compose de la contribution de deux types de distances : les premières distances Ti-Ti et les deuxièmes distances O-O (contribution minoritaire, comme le montrent les coefficients de Faber-

Ziman). Ces distances Ti-Ti correspondent aux distances entre les atomes centraux de deux polyèdres voisins dans l'anatase. Le pic suivant se situe à 3,83 Å et se compose principalement de la contribution des distances Ti-Ti (distances entre les atomes centraux de deux unités TiO_6 voisines ne partageant pas d'arête) et des distances Ti-O (distances entre un atome Ti et un atome O d'une unité TiO_6 voisine). Enfin, le pic à 4,29 Å correspond à des distances Ti-O (entre un atome Ti et un atome O un peu plus éloigné d'une unité TiO_6 voisine).

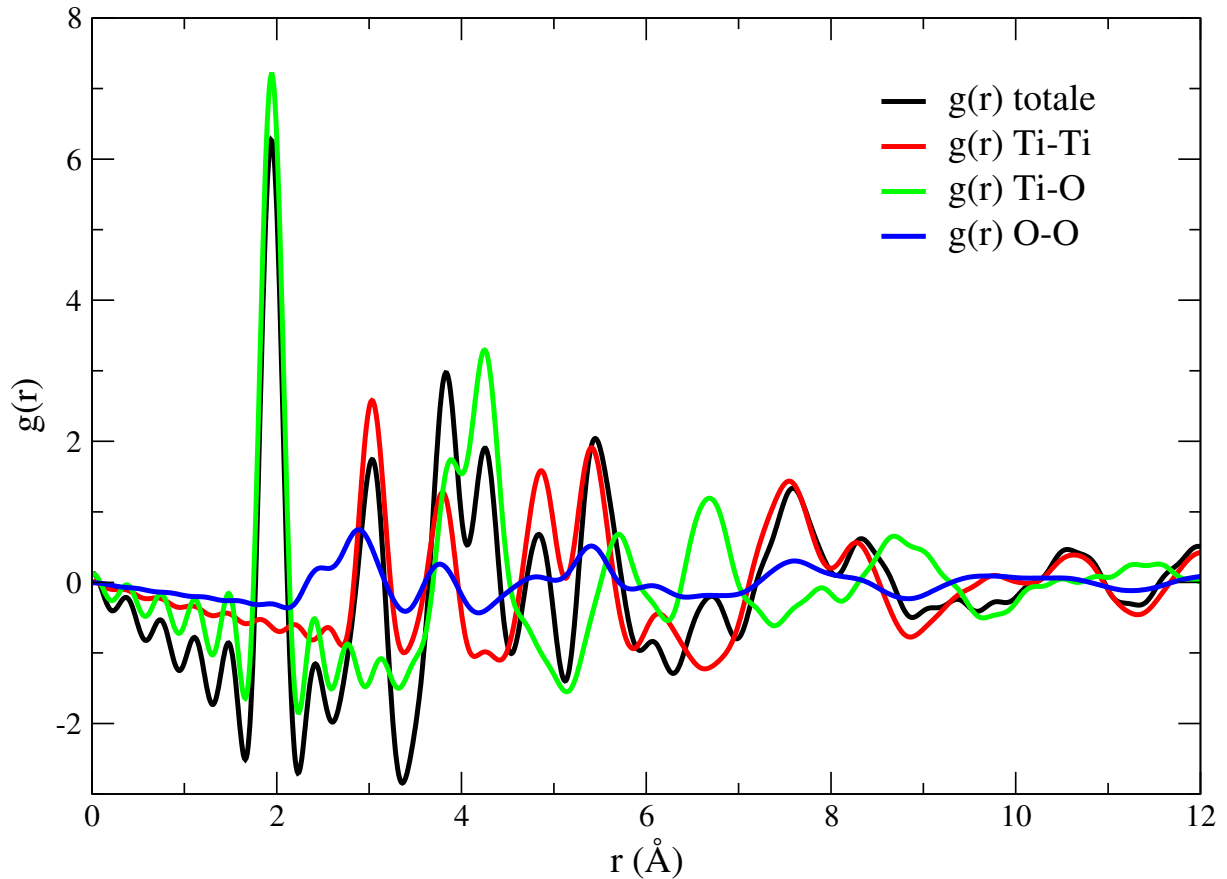


FIGURE 4.8 – PDF totale calculée élargie (en noir) et PDFs partielles de la variété anatase de TiO_2 .

Nous présentons maintenant (figure 4.9) les PDFs expérimentales ainsi que la PDF calculée à partir de 85% de la PDF du verre TeO_2 pur et 15% de la PDF calculée et élargie de l'anatase afin de simuler l'inhomogénéité de composition qui pourrait exister dans l'échantillon vitreux avec l'ajout de TiO_2 . La PDF résultante confirme ce qui a été avancé avec l'étude des PDFs partielles et totale de l'anatase. On peut notamment voir deux pics correspondant à des distances O-O et Ti-Ti dans les octaèdres TiO_6 autour de 2,8 Å et à des distances Ti-Ti dans les enchaînements de polyèdres autour de 5,5 Å qui n'apparaissent pas dans la PDF expérimentale. Dans l'hypothèse d'une inhomogénéité de composition à l'échelle nanométrique, engendrant une phase vitreuse riche en TeO_2 et des agrégats d'atomes de Ti, il semble que ces derniers n'adoptent pas une configuration

similaire à celle retrouvée dans la variété anatase de TiO_2 .

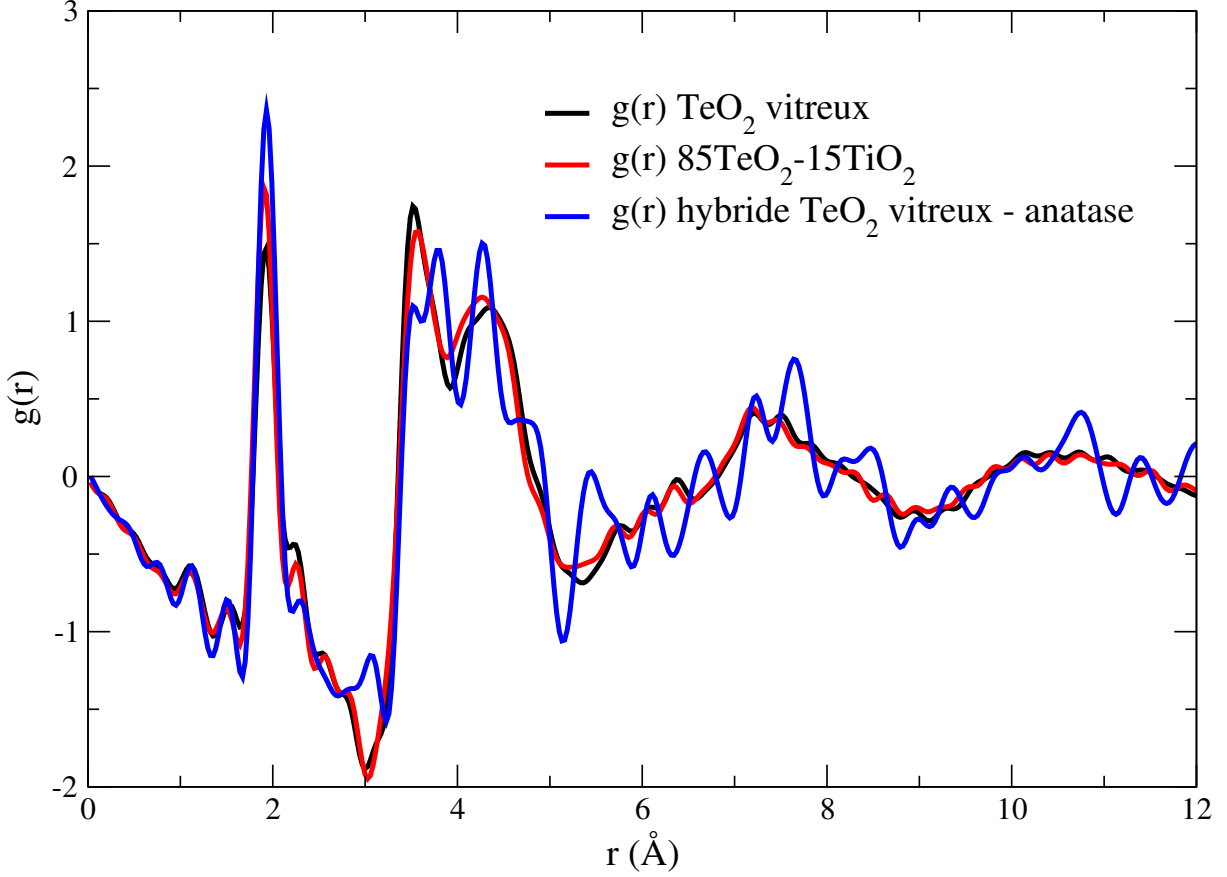


FIGURE 4.9 – PDFs expérimentales (TeO_2 et $85\%\text{TeO}_2\text{-}15\%\text{TiO}_2$) et PDF hybride calculée à partir de l'anatase.

PDF hybride à partir de la phase cristallisée TiO_2 rutile

De la même manière, nous avons étudié les PDFs partielles et la PDF totale de la variété TiO_2 rutile. La figure 4.10 présente les PDFs calculées à partir de la structure cristallisée élargie de la rutile.

Le premier pic de la PDF de la rutile se situe à $1,95 \text{ \AA}$ et correspond aux distances Ti-O dans les octaèdres TiO_6 . Le pic autour de $2,84 \text{ \AA}$ est composé de plusieurs contributions : des distances O-O et Ti-Ti. Ces distances correspondent dans la rutile aux distances O-O ($2,54$, $2,78$ et $2,96 \text{ \AA}$) dans les polyèdres TiO_6 . La distance Ti-Ti à $2,95 \text{ \AA}$ est proche des distances O-O et entraîne la présence d'un épaulement sur la PDF totale vers les plus grandes valeurs de r . Elle correspond à la distance entre deux atomes Ti centraux dans deux octaèdres TiO_6 liés par une arête.

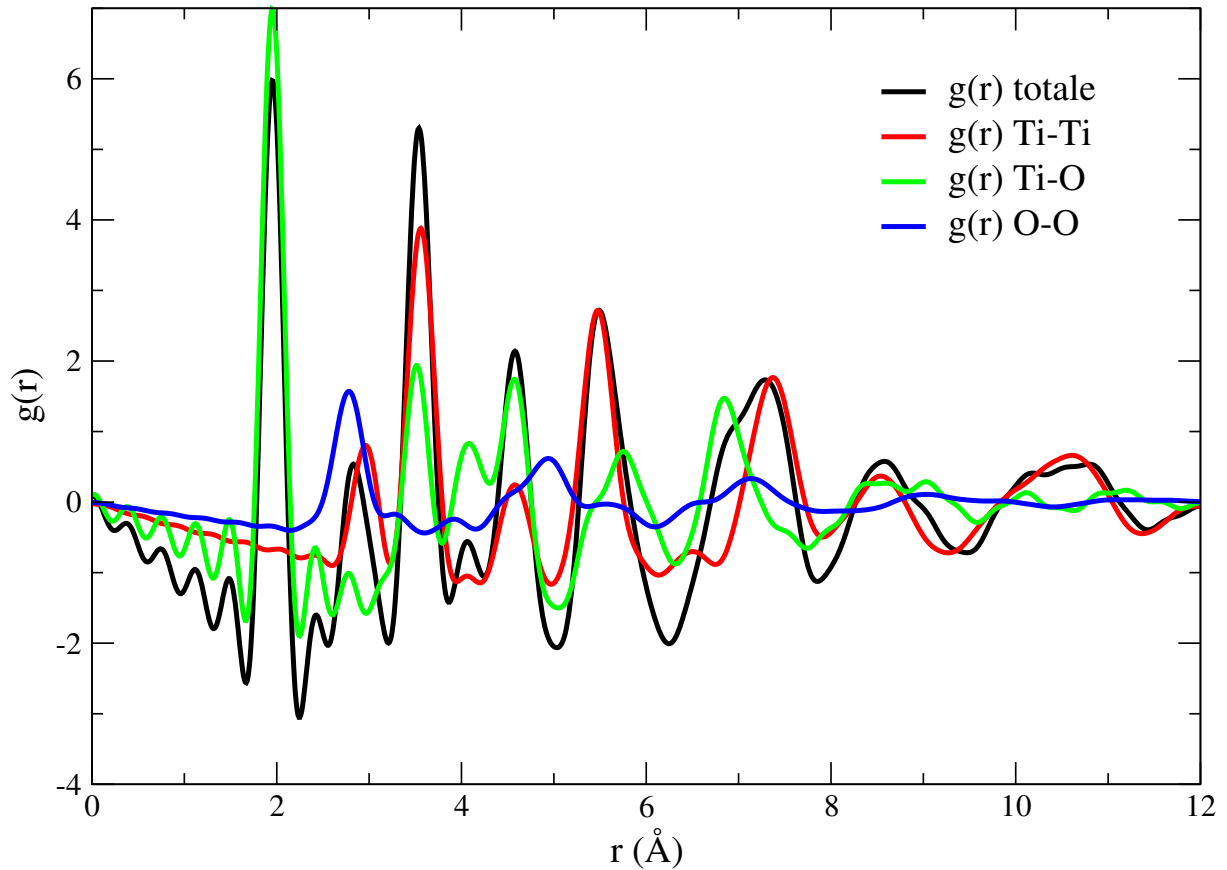


FIGURE 4.10 – PDF calculée élargie totale (en noir) et PDFs partielles de la variété rutile de TiO_2 .

Un pic de forte intensité se situe à $3,54 \text{ \AA}$ dans la PDF totale. Il correspond à la contribution des distances Ti-Ti (entre deux octaèdres TiO_6 liés par le sommet) et Ti-O (entre l'atome Ti central d'un octaèdre et l'atome O d'un autre octaèdre TiO_6). Le pic à $4,06 \text{ \AA}$ correspond principalement à des distances Ti-O entre l'atome Ti d'un octaèdre et un atome O d'un octaèdre voisin, plus éloigné. Le pic à $4,58 \text{ \AA}$ correspond quant à lui aux distances Ti-O suivantes et à des distances Ti-Ti. La PDF partielle de la paire O-O présente un pic à $4,95 \text{ \AA}$ qui n'influe pas de manière significative sur la PDF totale de la rutile (comme le montrent les coefficients de Faber-Ziman). La PDF totale présente ensuite un pic intense à $5,49 \text{ \AA}$. Cette distance correspond majoritairement à une distance Ti-Ti entre l'atome Ti central d'une maille et un atome Ti en bord d'une maille voisine. Ce pic résulte aussi de l'influence du pic de la PDF partielle Ti-O, correspondant à la distance entre l'atome Ti central d'une maille et un atome O du polyèdre TiO_6 central d'une maille voisine.

De la même manière que pour l'anatase, nous avons calculé une PDF hybride composée de 85% de la PDF expérimentale du verre TeO_2 et 15% de la PDF calculée élargie de la rutile. Cette PDF est comparée aux deux PDFs expérimentales sur la figure 4.11. On peut ainsi voir que la PDF du verre TeO_2 est plus proche de la PDF de l'échantillon 85% TeO_2 -15% TiO_2 que cette PDF hybride calculée. Cette dernière présente des pics trop

intenses autour de 2,8 Å et 5,5 Å qui ne sont pas présents sur la PDF expérimentale. Si il existe une inhomogénéité de composition et une agrégation d'atomes Ti dans l'échantillon 85% TeO_2 -15% TiO_2 , on devrait retrouver sur la PDF de cet échantillon un pic signant la présence d'enchainements d'atomes Ti, ce qui ne semble pas être le cas ici.

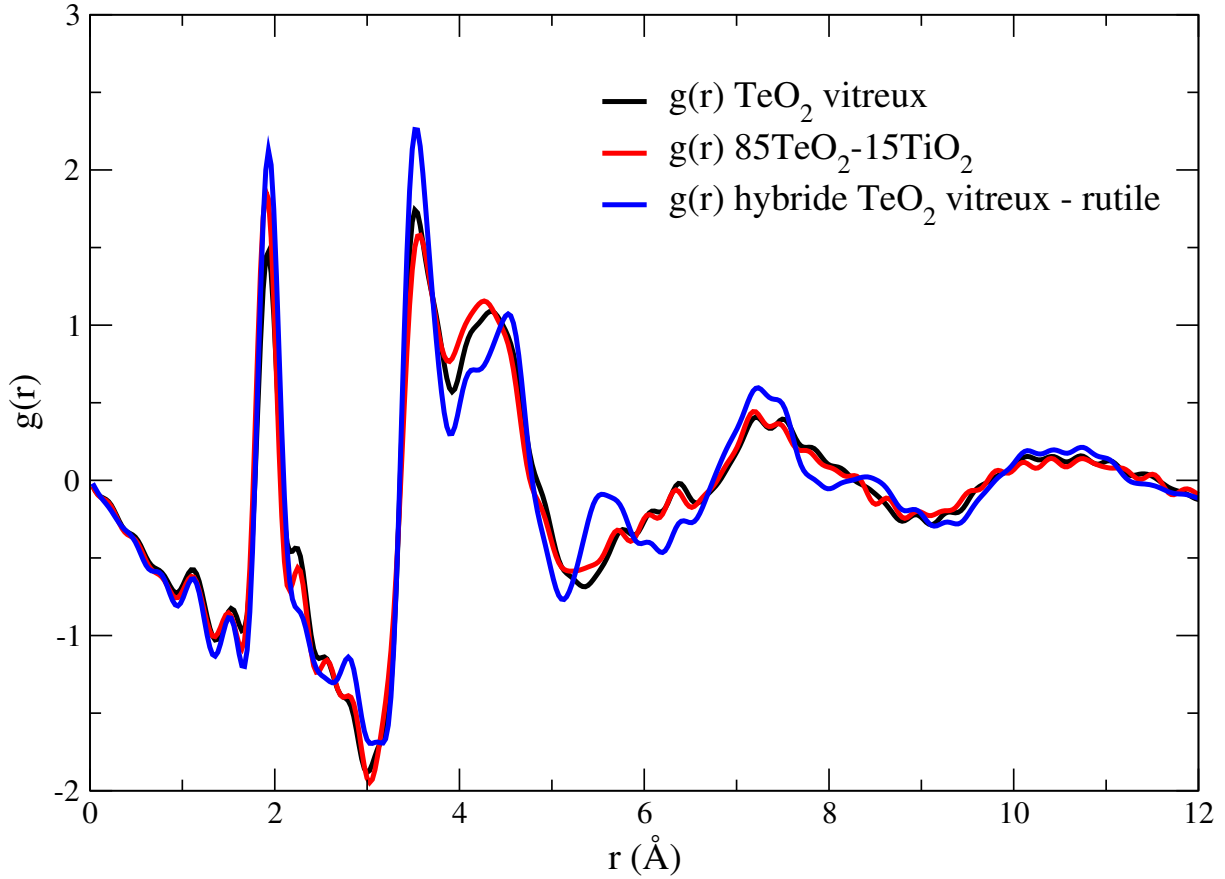


FIGURE 4.11 – PDFs expérimentales (TeO_2 et 85% TeO_2 -15% TiO_2) et PDF hybride calculée à partir de la rutile.

PDF hybride à partir de la phase cristallisée TiTe_3O_8

La dernière variété cristallisée nous ayant intéressés dans cette comparaison est la phase TiTe_3O_8 , seul composé cristallin dans le système binaire $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$. De la même manière, intéressons-nous à l'influence de chaque paire atomique sur la PDF totale. La figure 4.12 présente cette dernière en noir ainsi que les PDFs partielles calculées et le tableau 4.4 présente les coefficients de Faber-Ziman associés.

TABLEAU 4.4 – Coefficients de Faber-Ziman associés à la composition TiTe_3O_8 pour un rayonnement X.

paire	Te-O	Te-Te	Te-Ti	Ti-O	Ti-Ti	O-O
coefficient	0,341	0,416	0,117	0,048	0,008	0,070

Le premier pic à 1,91 Å correspond aux distances Te-O dans les disphénoïdes TeO_4 et

aux distances Ti-O dans les octaèdres TiO_6 , les deux seuls types de polyèdres constituant le réseau de la phase TiTe_3O_8 . Le second pic, plus large et bien moins intense situé autour de 2,84 Å, résulte de la contribution des distances O-O dans les octaèdres TiO_6 et dans les disphénoïdes TeO_4 et aussi de certaines distances Te-O. Le troisième pic situé à 3,59 Å, le plus intense, résulte des contributions de plusieurs distances : Te-Te entre deux disphénoïdes liés par un oxygène axial, $\text{Te}_{eq}\text{-O-Ti}$, et Te-O plus éloignées. Le quatrième pic à 4,21 Å résulte majoritairement des contributions des distances Te-Te et Te-Ti et dans une moindre mesure des distances Ti-O et Te-O, vers les valeurs de r plus élevées (léger épaulement). Le cinquième pic à 5,53 Å correspond majoritairement aux distances Te-Te et Te-O.

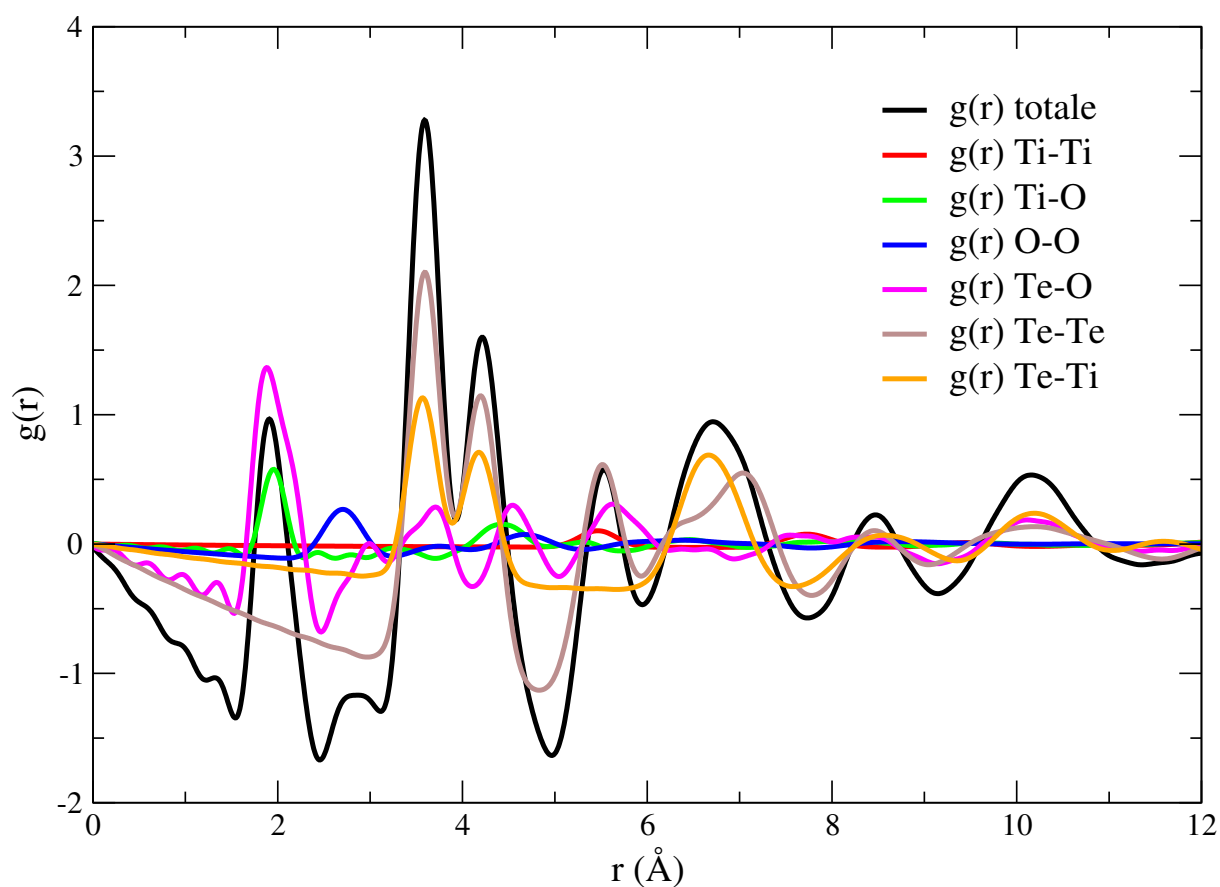


FIGURE 4.12 – PDF calculée élargie totale (en noir) et PDFs partielles de la phase cristallisée TiTe_3O_8 .

La figure 4.13 présente les PDFs expérimentales et la PDF hybride calculée à partir des proportions correctes des PDFs de TeO_2 pur et de TiTe_3O_8 pour former la PDF de l'échantillon vitreux 85% TeO_2 -15% TiO_2 .

Avec cette phase, on peut voir que la PDF calculée est bien plus proche de la PDF expérimentale de l'échantillon vitreux contenant du TiO_2 même s'il subsiste des différences entre les PDFs. La zone entre 2,5 et 3,1 Å est bien mieux reproduite avec cette PDF hybride TeO_2 vitreux- TiTe_3O_8 qu'avec celles contenant TiO_2 rutilé ou anatase et les ratios

d'intensité sont bien reproduits.

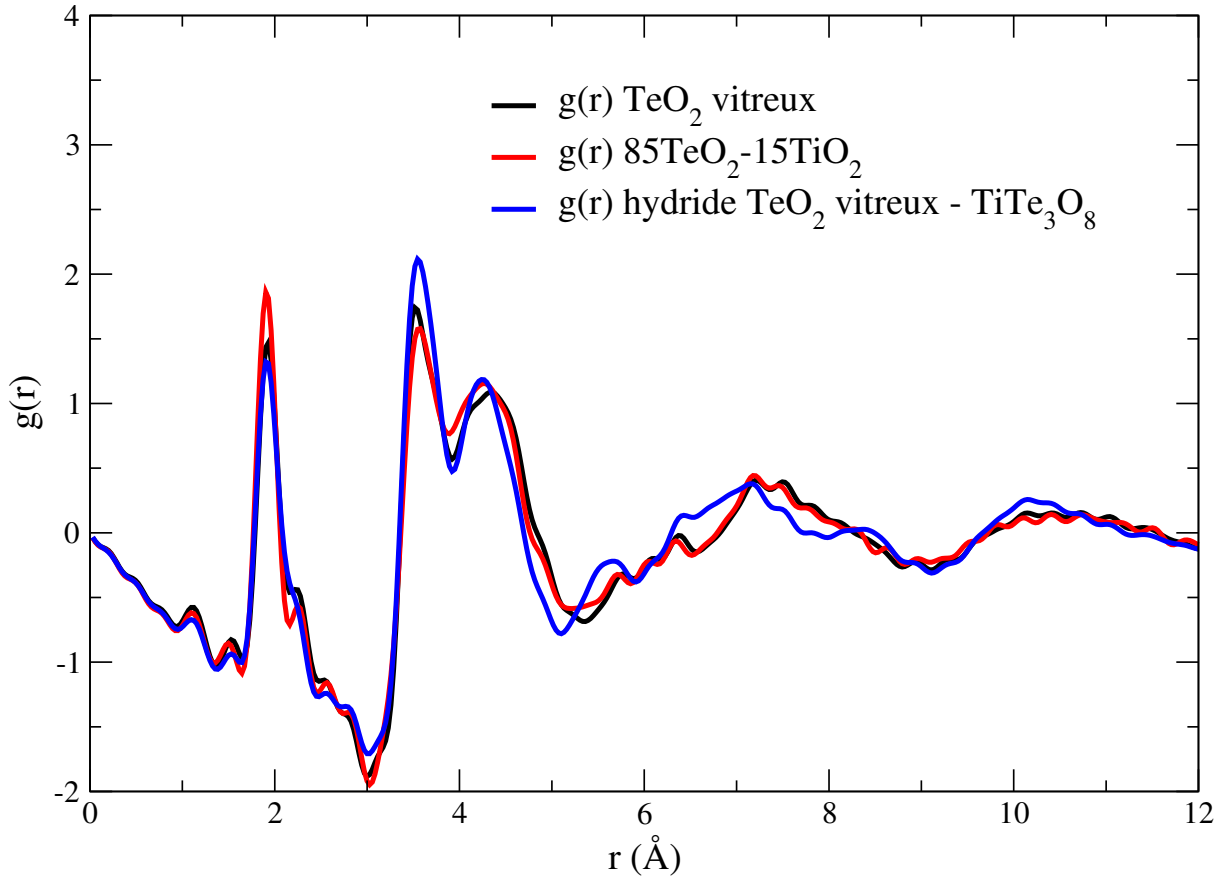


FIGURE 4.13 – PDFs expérimentales (TeO_2 et $85\%\text{TeO}_2\text{-}15\%\text{TiO}_2$) et PDF hybride calculée à partir de TiTe_3O_8 .

La figure 4.14 présente la PDF expérimentale de l'échantillon $85\%\text{TeO}_2\text{-}15\%\text{TiO}_2$ ainsi que les trois PDFs " TeO_2 vitreux-phase cristallisée" calculées. La PDF hybride reproduisant le mieux la PDF expérimentale est celle calculée à partir de TiTe_3O_8 . Dans la phase cristallisée TiTe_3O_8 , on n'observe pas d'enchaînements d'octaèdres TiO_6 , ces derniers étant liés par des entités TeO_4 . La ressemblance avec la PDF expérimentale indique ici qu'aucune inhomogénéité de composition ne semble décelable et laisse penser que l'on retrouverait, comme dans cette phase cristallisée, des ponts Te-O-Ti dans le verre $85\%\text{TeO}_2\text{-}15\%\text{TiO}_2$ et que l'on ne trouverait pas, ou peu, de ponts Ti-O-Ti .

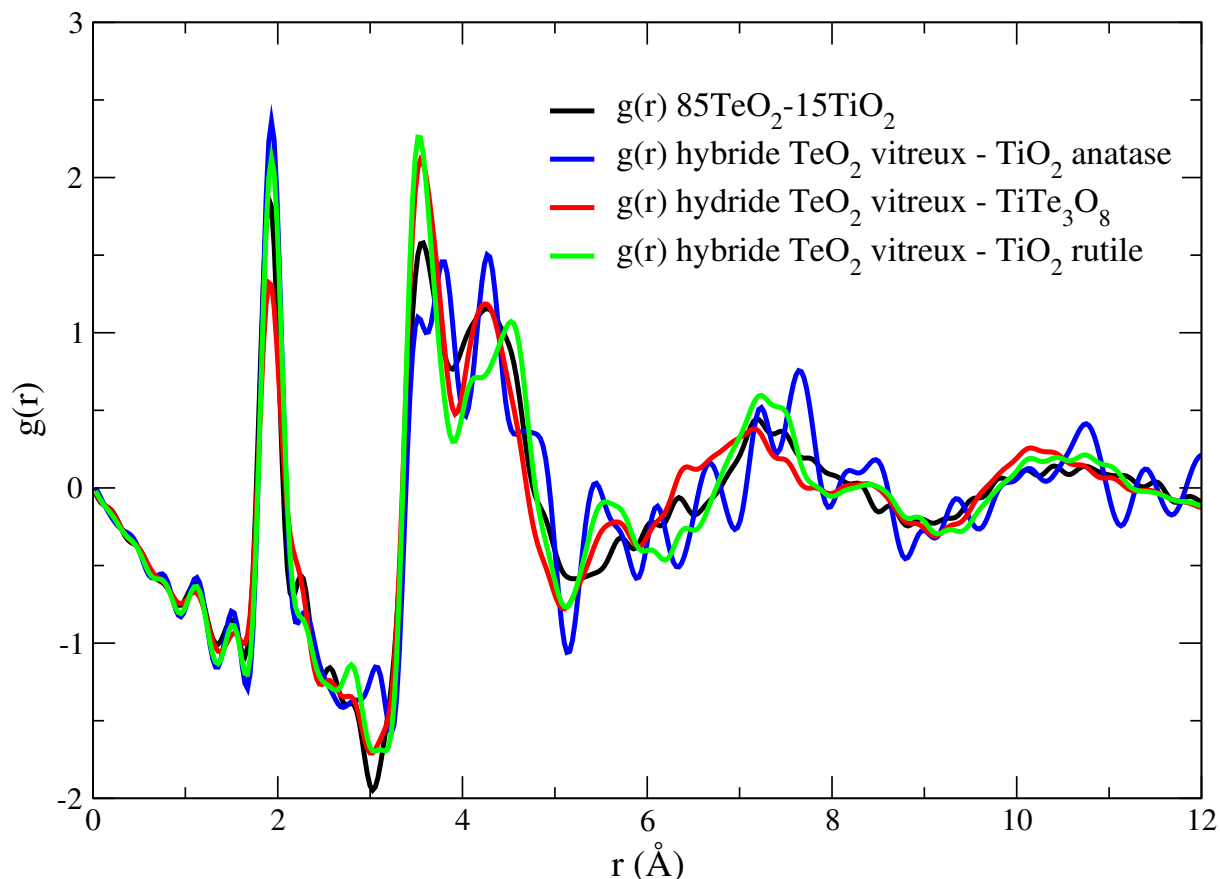


FIGURE 4.14 – PDF expérimentale 85% TeO_2 -15% TiO_2 et PDFs hydrides TeO_2 vitreux- TiTe_3O_8 , TiO_2 anatase et rutile.

Evaluation de la coordinence : modélisation des PDFs expérimentales

Intéressons-nous maintenant plus particulièrement aux premiers pics de chacune des PDFs présentées en figures 4.15 et 4.16. Les PDFs expérimentales du verre TeO_2 pur et de l'échantillon vitreux 85% TeO_2 -15% TiO_2 ont été modélisées à l'aide de plusieurs fonctions gaussiennes grâce au script Python pyFitting [200]. L'utilisation d'une ligne de base et de fonctions gaussiennes pour modéliser la PDF expérimentale permet d'obtenir la position précise des pics, ainsi que l'aire de chaque fonction gaussienne. Ces valeurs obtenues, nous pouvons évaluer la coordinence de l'atome Te dans les deux échantillons en se basant sur la relation : coordinence de l'atome i = aire du pic $\times$ r $\times$ concentration de l'atome j qui est en coordinence avec i , avec r la position du maximum du pic. Cette relation est vérifiée dans le cas d'un système polyatomique comme c'est le cas ici. En prenant pour exemple le verre TeO_2 pur et plus particulièrement le premier pic correspondant aux distances Te-O les plus courtes, on a alors la relation : coordinence de l'atome Te = aire du 1er pic $\times$ $1,92 \times 2/3$.

On peut calculer que la coordinence du premier pic est égale à 0,8935 et la coordinence du deuxième pic à 0,3338, correspondant à une coordinence totale de 1,2273. Notons tout d'abord que la coordinence n'est pas égale à 4, car la PDF utilisée n'est pas totalement

normalisée (seul un rayonnement de neutrons permettrait une normalisation totale). Il est tout de même possible de comparer les rapports : ici, il y a 72,8% de liaisons Te-O courtes (1,92 Å) et 27,2% de liaisons Te-O plus longues (2,22 Å) (les valeurs correspondent aux maxima des fonctions gaussiennes permettant de modéliser les premiers pics de la PDF expérimentale). Dans le cas d'un polyèdre TeO_4 avec deux distances équatoriales plus courtes et deux distances axiales plus longues, nous aurions obtenu un découpage à 50% de liaisons courtes et 50% de liaisons plus longues. Dans le cas d'un polyèdre TeO_{3+1} , nous obtiendrions un découpage 75% / 25%. Nous avons donc ici un polyèdre intermédiaire, mais tout de même plus proche d'un polyèdre TeO_{3+1} . Si l'on considérait que la coordinence totale était bien égale à 4, la coordinence du premier pic serait alors égale à 2,9 et celle du second pic à 1,1. Le polyèdre ainsi obtenu serait $\text{TeO}_{2,9+1,1}$.

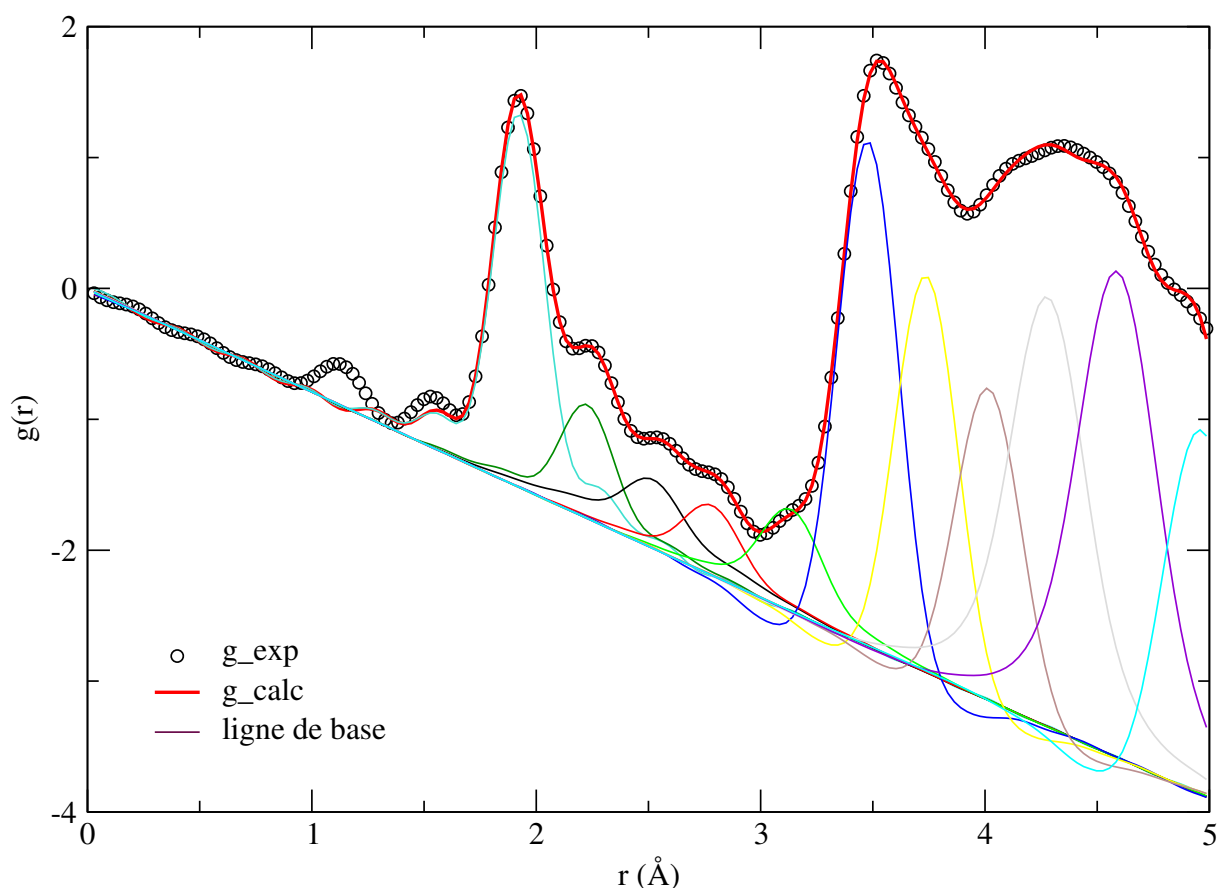


FIGURE 4.15 – PDFs expérimentale et calculée de l'échantillon vitreux TeO_2 ainsi que différentes fonctions utilisées pour l'affinement.

De la même manière, et en faisant l'hypothèse que l'influence du titane est négligée (le coefficient de Faber-Ziman de la paire Ti-O est faible devant celui de la paire Te-O (tableau 4.2)), nous pouvons déterminer les coordinences pour l'échantillon 85% TeO_2 -15% TiO_2 . La coordinence du premier pic est égale à 1,0264 et celle du deuxième est égale à 0,2977. La coordinence totale est donc égale à 1,3242. Il y a alors 77,5% de liaisons Te-O courtes (1,91 Å) et 22,5% de liaisons Te-O plus longues (2,25 Å). En recalculant les coordinences en

fixant la coordinence totale égale à 4, on obtiendrait un polyèdre $\text{TeO}_{3,1+0,9}$. De nouveau, ce polyèdre se rapproche d'un TeO_{3+1} , observé dans la phase cristallisée $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$.

Ces calculs nous permettent de voir que l'ajout de TiO_2 ne modifie que légèrement le type d'unités structurales constituant le réseau vitreux avec une légère augmentation du nombre de liaisons Te-O plus courtes. On observe des modifications de l'intensité et de la position des deux pics avec l'ajout de TiO_2 . L'obtention des PDFs avec le montage de diffusion totale des rayons X avec source Ag permet l'obtention de deux premiers pics assez bien résolus, les résultats présentés sont donc qualitativement, voire semi-quantitativement, corrects. Cependant, les pics étant assez proches, les valeurs calculées ici demeurent indicatives.

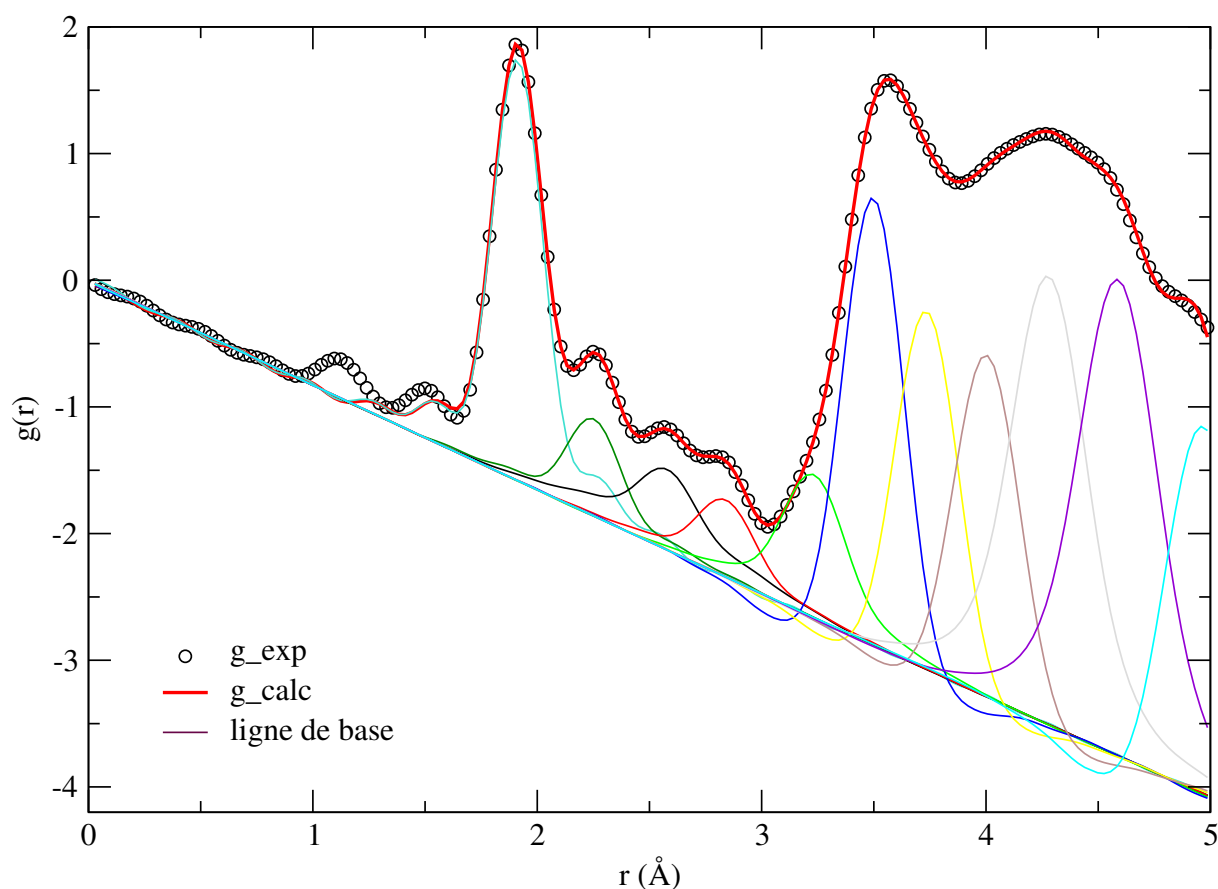


FIGURE 4.16 – PDFs expérimentale et calculée de l'échantillon vitreux 85% TeO_2 -15% TiO_2 ainsi que différentes fonctions utilisées pour l'affinement.

Après l'étude des PDFs expérimentales, ce chapitre se concentre maintenant sur la simulation structurale par dynamique moléculaire des verres du système $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$. Les PDFs obtenues sur les structures simulées seront comparées aux PDFs expérimentales correspondantes. Les structures simulées seront analysées afin de proposer un modèle cohérent pour les verres du système $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$.

4.2.2 Simulations structurales par dynamique moléculaire

4.2.2.1 Protocole de simulation

Le modèle pour chaque composition a été obtenu en créant une boîte de simulation cubique constituant le système. L'arête de cette boîte a été choisie afin de respecter la densité expérimentale de chaque composition (tableau 4.5). Le détail du nombre de particules est donné dans le tableau 4.6. Des conditions périodiques aux limites ont été appliquées pour ces simulations, et l'utilisation d'une boîte de simulation assez grande (autour de 30 Å) est nécessaire afin de s'affranchir de l'influence des atomes entre eux aux limites. Pour rappel, on constate en effet des oscillations sur les PDFs expérimentales traduisant une influence interatomique jusqu'à environ 20 Å.

Le modèle pour chaque composition a été obtenu en partant d'un modèle de verre de TeO_2 et en remplaçant aléatoirement des atomes de tellure par des atomes de titane dans la boîte, jusqu'à atteindre la composition désirée. Plusieurs compositions du système binaire $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$ ont été étudiées :

- 100% TeO_2 -0% TiO_2 (présentée dans le chapitre 3)
- 95% TeO_2 -5% TiO_2
- 90% TeO_2 -10% TiO_2
- 85% TeO_2 -15% TiO_2
- 80% TeO_2 -20% TiO_2

Rappelons ici que le domaine vitreux expérimental dans ce travail pour le système $(100-x)\text{TeO}_2\text{-}x\text{TiO}_2$ est compris entre 0 et 15% molaire de TiO_2 . L'échantillon 80% TeO_2 -20% TiO_2 n'a donc pas été réalisé expérimentalement mais a cependant été simulé afin d'obtenir des résultats plus marqués et une évolution plus significative en fonction de la concentration en TiO_2 .

TABLEAU 4.5 – Masse volumique expérimentale mesurée par pycnométrie sur de la poudre de verre et paramètres de la boîte de simulation initiale pour les échantillons $(100-x)\text{TeO}_2\text{-}x\text{TiO}_2$. La densité pour la composition 80% TeO_2 -20% TiO_2 a été obtenue en extrapolant les résultats expérimentaux.

$x =$	Masse vol. exp. (g.cm^{-3})	Nombre d'atomes	Paramètre de la boîte initiale (Å)	Densité at. initiale (atome.Å^{-3})
0%	5,6199	2016	31,51	0,0636
5%	5,6186	1980	31,19	0,0652
10%	5,4766	2010	31,38	0,0653
15%	5,3666	1980	31,12	0,0657
20%	5,2353	2010	31,26	0,0658

TABLEAU 4.6 – Détails du nombre d’atomes pour les échantillons $(100-x)\text{TeO}_2\text{-}x\text{TiO}_2$. Chaque atome Te, Ti ou O est en fait constitué ici de deux particules : un cœur et une coquille.

$x =$	Nombre d’atomes Te	Nombre d’atomes Ti	Nombre d’atomes O
0%	672	-	1344
5%	627	33	1320
10%	603	67	1340
15%	561	99	1320
20%	536	134	1340

Comme présenté dans le chapitre 3, le jeu de potentiels interatomiques du système Te(IV)-O a été affiné pour ce travail. En plus de permettre une meilleure description des structures à base de dioxyde de tellure, cet affinement permet l’utilisation du modèle cœur-coquille pour les atomes de tellure mais aussi pour les atomes d’oxygène à haute température.

De la même manière que pour l’étude du verre TeO_2 dans le chapitre 3, nous avons utilisé un ensemble NVT (nombre de particules, volume et température constants) pour les étapes de chauffe et de refroidissement jusqu’à la température ambiante puis un ensemble NPT (nombre de particules, pression et température constants) permettant la relaxation de la boîte de simulation. Le cycle thermique suivi est identique à celui appliqué à la composition TeO_2 . On rappelle que la température choisie pour simuler l’état liquide (2000K) se situe bien au-delà de la température de fusion choisie pour la synthèse expérimentale (1073K pour les verres du système binaire), afin de ne garder aucune mémoire du système initial. Le cycle thermique est présenté sur la figure 4.17.

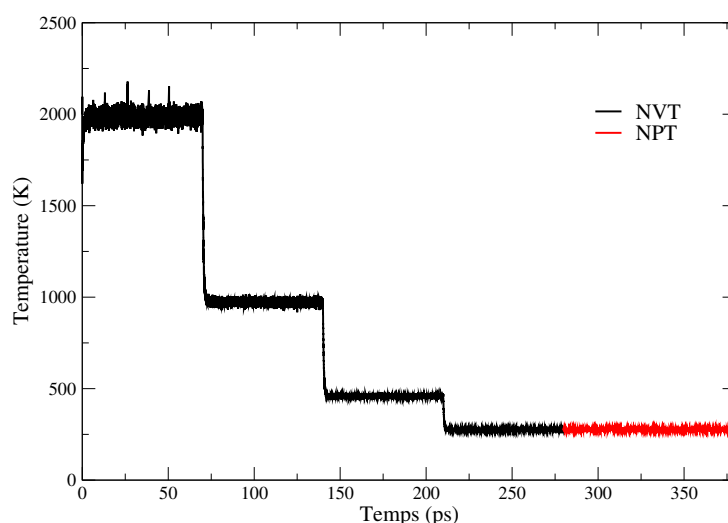


FIGURE 4.17 – Température en fonction du temps pour l’obtention des verres simulés par dynamique moléculaire : en noir les calculs réalisés dans l’ensemble NVT, en rouge le calcul réalisé dans l’ensemble NPT.

4.2.2.2 Résultats et analyse structurale

Après avoir soumis notre boîte de simulation au cycle thermique décrit ci-dessus, nous obtenons une boîte de simulation finale (exemple à la figure 4.18), dont le paramètre a a été relaxé (tableau 4.7). L'évolution des masses volumiques finales suit bien celle des masses volumiques expérimentales, à savoir une diminution avec l'augmentation de la proportion de TiO_2 . Notons que la densité atomique augmente quant à elle de $0,0659 \text{ atome.Å}^{-3}$ pour 0% de TiO_2 jusqu'à $0,0688 \text{ atome.Å}^{-3}$ pour 20% de TiO_2 .

TABLEAU 4.7 – Paramètres des boîtes de simulation, masses volumiques et densités atomiques obtenus pour les échantillons $(100-x)\text{TeO}_2\text{-}x\text{TiO}_2$.

$x =$	Paramètre de la boîte finale (Å)	Masse vol. finale (g.cm^{-3})	Densité atomique finale (atome.Å^{-3})
0%	31,27	5,8243	0,0659
5%	30,87	5,7975	0,0673
10%	30,95	5,6902	0,0678
15%	30,75	5,5651	0,0681
20%	30,80	5,4701	0,0688

De la même manière que pour le traitement des données du verre TeO_2 pur dans le chapitre 3, l'étude des résultats pour le système binaire a été réalisée à partir d'une structure moyenne calculée sur les 50 dernières picosecondes de simulation, soit 5000 configurations.

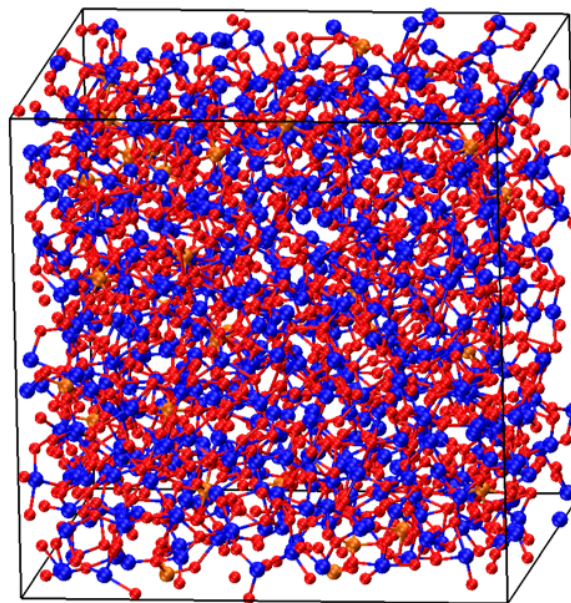


FIGURE 4.18 – Boîte de simulation finale pour la composition $85\%\text{TeO}_2\text{-}15\%\text{TiO}_2$ (Te en bleu, Ti en orange, O en rouge). Seuls les cœurs sont représentés.

Les PDFs calculées à partir des structures simulées dont l'analyse est faite par la suite sont présentées sur la figure 4.19.

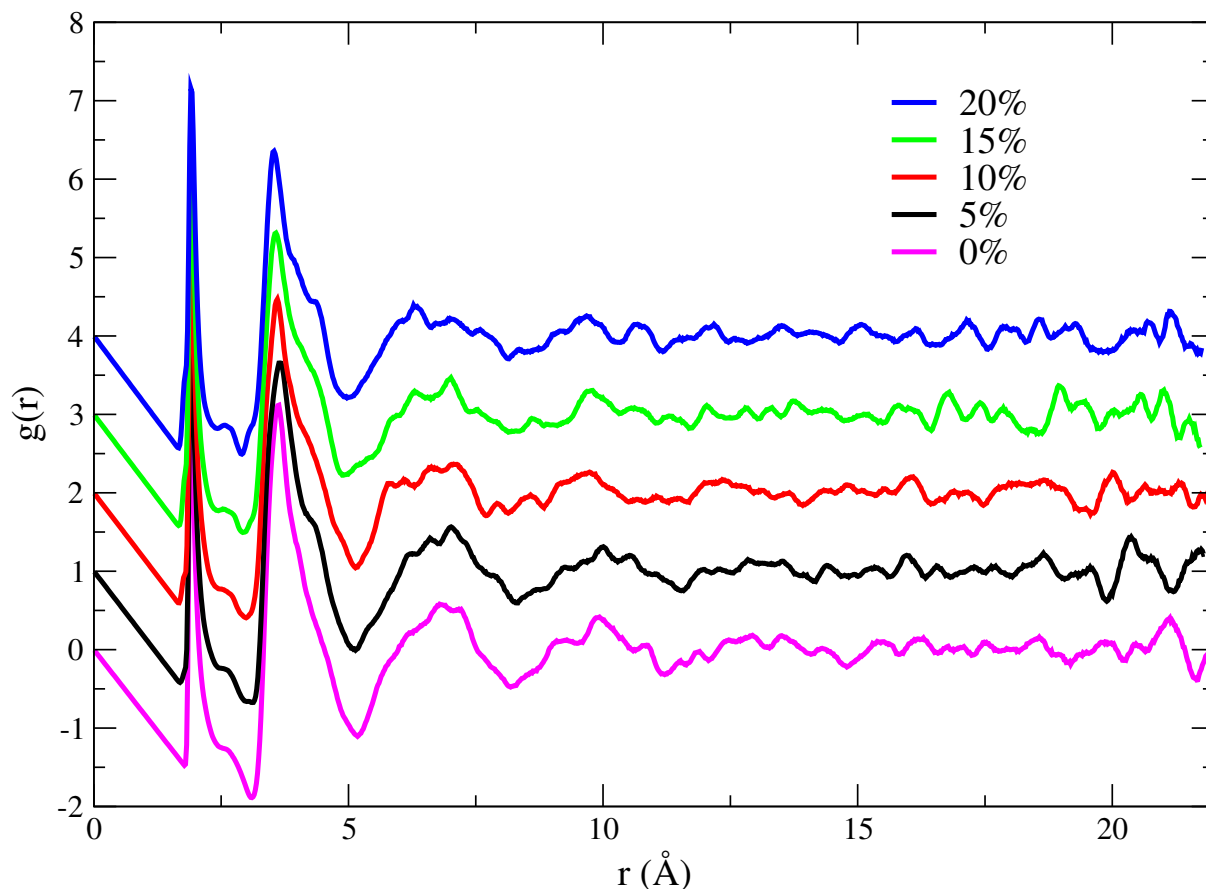


FIGURE 4.19 – PDFs calculées à partir des structures simulées pour les échantillons $(100-x)\text{TeO}_2\text{-}x\text{TiO}_2$ avec $x = 0, 5, 10, 15$ et 20% .

Validité des structures simulées

Dans un premier temps, nous avons vérifié la validité des structures simulées en comparant de façon globale les PDFs calculées aux PDF expérimentales pour les échantillons $(100-x)\text{TeO}_2\text{-}x\text{TiO}_2$ avec $x = 5, 10$ et 15% (figures 4.20, 4.21 et 4.22 respectivement). Qualitativement, l'accord à courte et moyenne distance est bon même si quantitativement il n'est pas parfait. On observe que, de manière générale, les modèles calculés reproduisent relativement bien la position des pics observables sur les PDFs expérimentales. La position des premiers pics jusqu'à environ 5 Å est notamment bien reproduite, un décalage de position est visible pour les plus grandes valeurs de r . Nous considérons ici que les modèles structuraux obtenus constituent une base convenable.

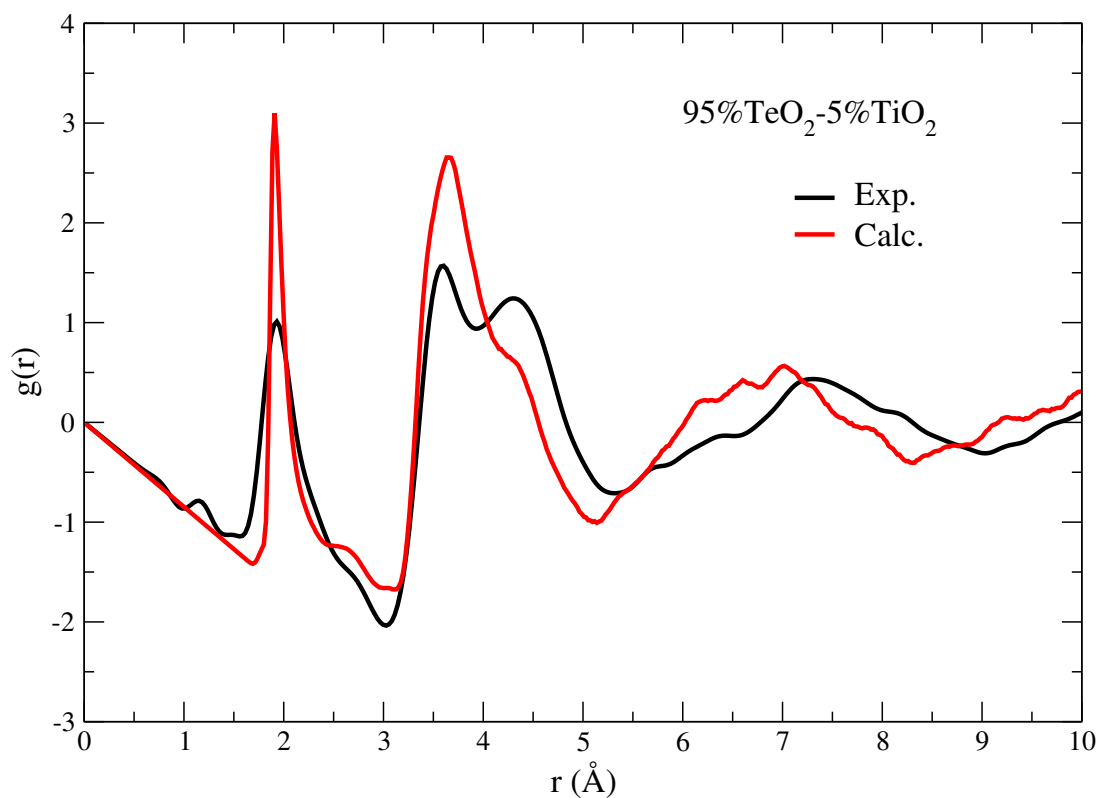


FIGURE 4.20 – PDFs expérimentale et calculée pour l'échantillon 95% TeO_2 -5% TiO_2 .

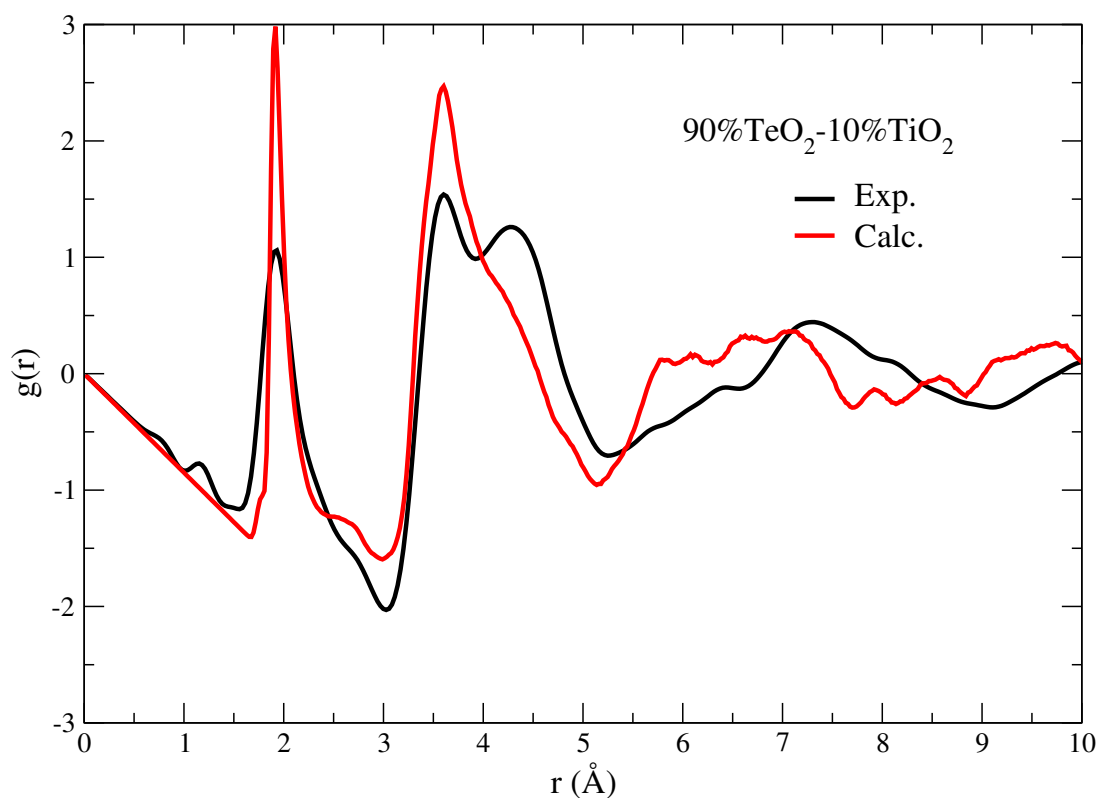


FIGURE 4.21 – PDFs expérimentale et calculée pour l'échantillon 90% TeO_2 -10% TiO_2 .

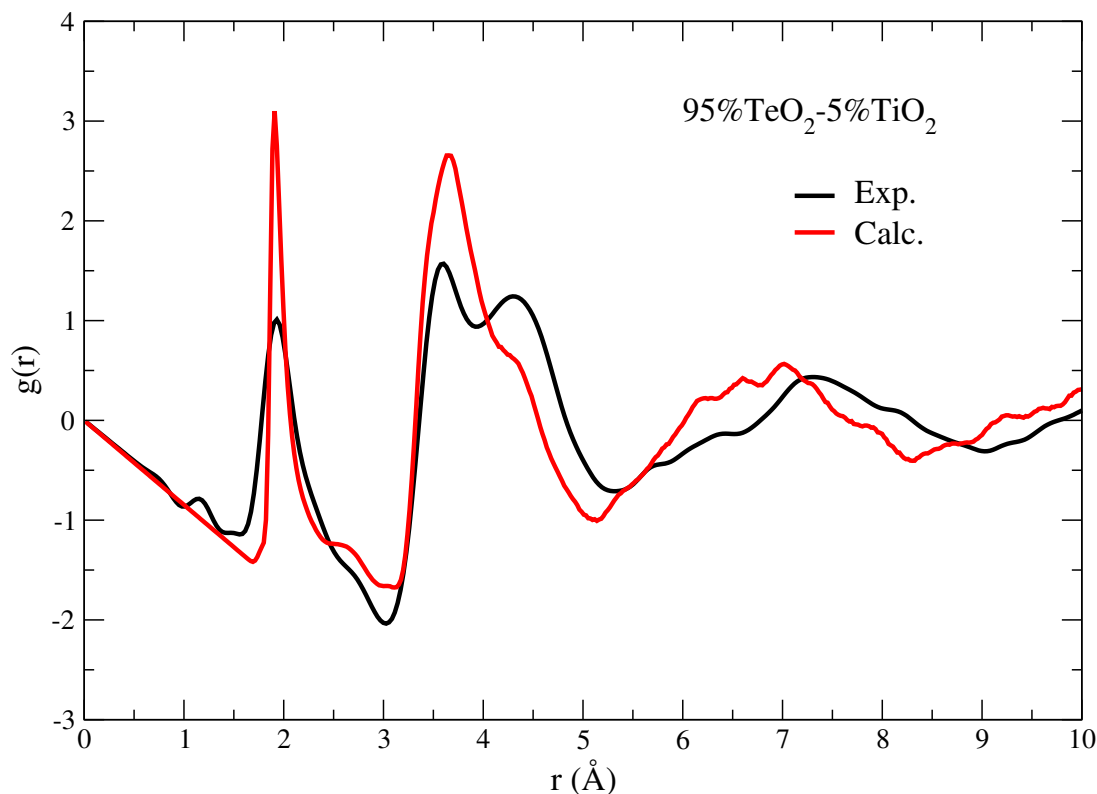


FIGURE 4.22 – PDFs expérimentale et calculée pour l'échantillon 85% TeO_2 -15% TiO_2 .

Valences atomiques

Avant de poursuivre l'analyse structurale plus fine en considérant les PDFs partielles, nous avons également vérifié la pertinence des structures par le calcul des valences atomiques. Les valences moyennes des atomes Te(IV) , Ti(IV) et O(-II) ont été calculées à partir des paramètres de valence de liaisons d'Adams [197,198] (tableau 4.8) et se trouvent dans le tableau 4.9. Les distributions des valences pour chaque composition sont présentées dans les figures 4.23 et 4.24 et 4.25 respectivement pour Te(IV) , Ti(IV) et O(-II) .

TABLEAU 4.8 – Paramètres de valence de liaison pour les paires Te(IV)-O et Ti(IV)-O .

Atome i	R_{ij} (Å)	b (Å)	R_{cutoff} (Å)	Référence
Te(IV)	1,95290	0,401	5,5	Adams [198]
Ti(IV)	1,72394	0,503	5,5	Adams [198]

Les valences moyennes du tellure (IV) se rapprochent très fortement de la valence théorique de 4, permettant une nouvelle fois de valider la pertinence structurale des environnements atomiques Te(IV) simulés grâce au potentiel Te-O affiné et transposé à un matériau tellurite amorphe. Si nous observons la distribution des distances interatomiques Te-O obtenues (figure 4.26), les distances les plus courtes (1,8 Å) correspondent bien à celles présentes dans les phases cristallines tellurites.

TABLEAU 4.9 – Valences moyennes calculées de Te(IV), Ti(IV) et O(-II) pour les échantillons simulés du système $(100-x)\text{TeO}_2\text{-}x\text{TiO}_2$.

$x =$	valence moyenne Te(IV)	valence moyenne Ti(IV)	valence moyenne O(-II)
5 %	3,96	4,79	2,04
10 %	3,97	4,67	2,05
15 %	3,98	4,82	2,08
20 %	3,98	4,78	2,09

Les valences moyennes du titane (IV) s'écartent quant à elles de la valence théorique de 4, elles sont comprises entre 4,67 et 4,82 en fonction de la composition (tableau 4.9). Pour expliquer ces valeurs trop importantes, observons la distribution des distances interatomiques Ti-O (figure 4.27). Les plus courtes distances ont des valeurs avoisinant 1,69 Å, nettement plus courtes que les distances Ti-O les plus courtes relevées dans les phases cristallisées TiO_2 rutile, anatase, brookite et TiTe_3O_8 contenant des unités TiO_6 (au minimum 1,94 Å dans ces phases) mais de valeurs équivalentes à celles relevées dans des phases cristallisées contenant des unités TiO_4 (*e.g.* 1,75 Å dans Rb_2TiO_3 [129]) ou pour TiO_5 (*e.g.* 1,72 Å dans $\text{Ba}_2\text{Ge}_2\text{TiO}_8$ [130]). Le problème ne se situe pas au niveau des longueurs de liaisons Ti-O mais au niveau du nombre de liaisons courtes autour d'un même atome Ti(IV). Dans chacune des structures simulées, on relève en effet que presque la totalité des environnements atomiques du titane (IV) présente un nombre trop important de contacts Ti-O de courte distance. La valence étant principalement dépendante des distances les plus courtes, il est alors cohérent de calculer des valences pour Ti(IV) quasiment toutes supérieures à la valence théorique de 4 (figure 4.24). Le nombre trop important de liaisons Ti-O courtes traduit le fait que ces environnements atomiques ne sont probablement pas assez réalistes. Pour expliquer cela, on peut douter de la pertinence du potentiel Ti-O utilisé dans notre cas. Ce potentiel, extrait de la littérature, avait été déterminé empiriquement afin de reproduire des phases cristallines d'oxydes binaires de métaux [186]. Son utilisation a été vérifiée sur le composé cristallisé TiTe_3O_8 (chapitre 3), pour lequel nous avons bien retrouvé des environnements similaires aux environnements expérimentaux mais les paramètres de maille étaient 3,78% plus courts que les paramètres expérimentaux, aboutissant à un volume de maille réduit de 10,91%. Il semble que ce potentiel Ti-O devra très probablement être affiné dans des travaux ultérieurs pour être transposable de façon plus efficace aux matériaux tellurites amorphes. Une solution pourrait être de tester ultérieurement un autre potentiel Ti-O mis en place par Alderman *et al.* [141] pour simuler la structure de TiO_2 liquide. Nous n'avons pas utilisé ce dernier potentiel car notre méthodologie passait par la validité de potentiels au travers de la reproductibilité de la structure de phases cristallisées avant la transposition de ces potentiels à des phases amorphes. Toutefois, malgré la perfectibilité du potentiel Ti-O, notons que la quantité d'atomes Ti et donc leur influence sur le réseau vitreux demeure limité par rapport à celle des atomes Te.

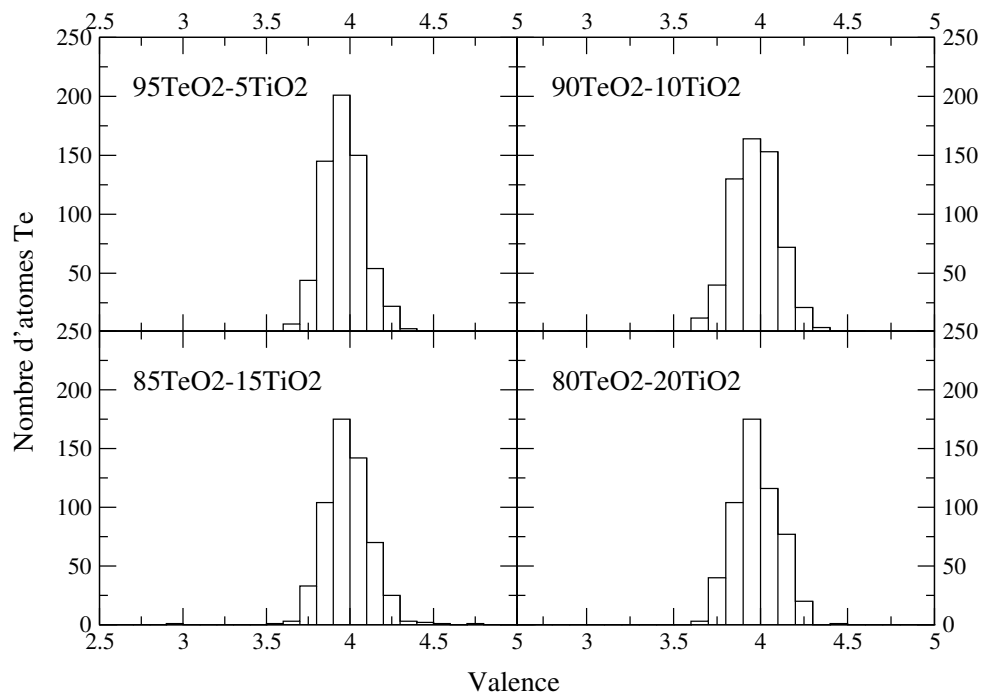


FIGURE 4.23 – Distribution de la valence des atomes Te(IV) pour chaque composition simulée. Un intervalle correspond à 0,1.

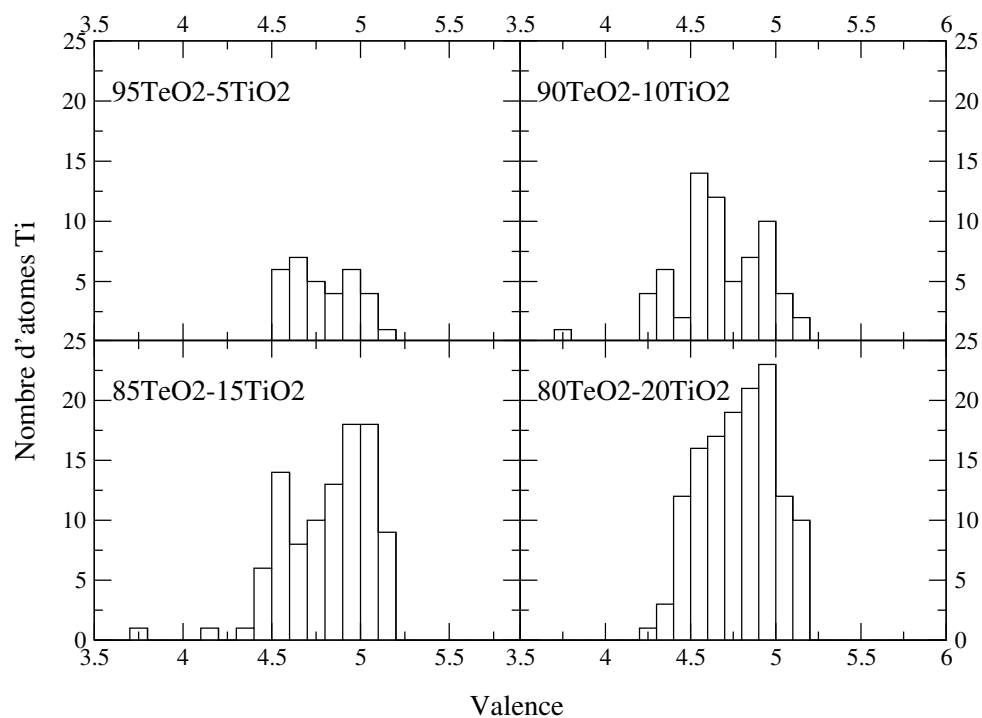


FIGURE 4.24 – Distribution de la valence des atomes Ti(IV) pour chaque composition simulée. Un intervalle correspond à 0,1.

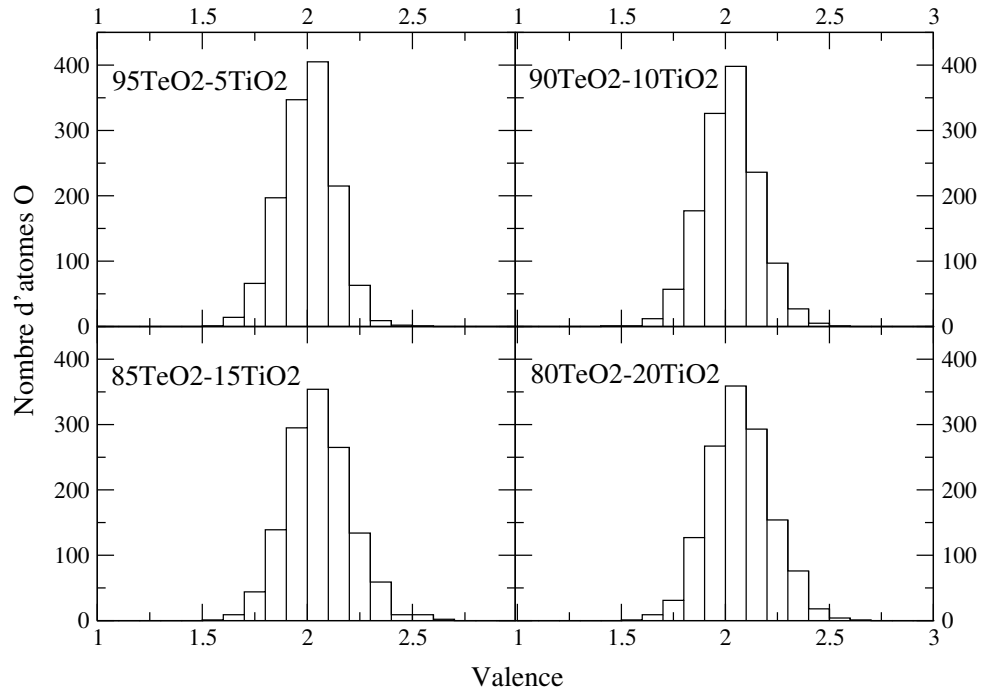


FIGURE 4.25 – Distribution de la valence des atomes O(-II) pour chaque composition simulée. Un intervalle correspond à 0,1.

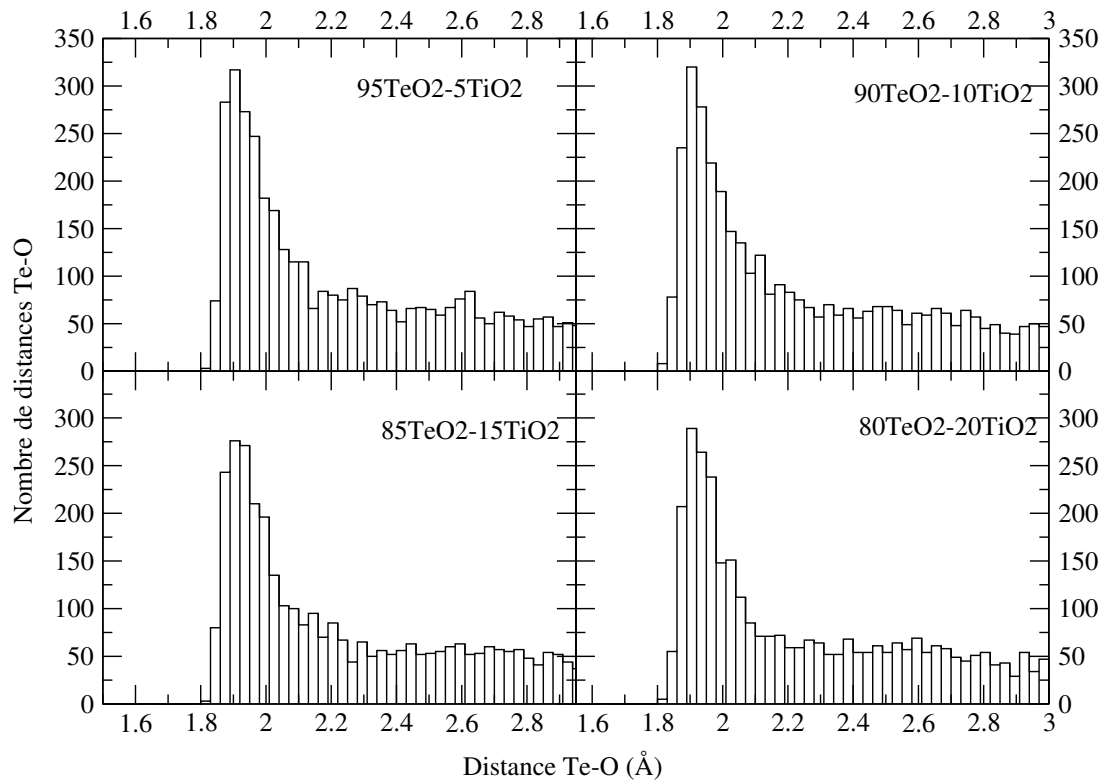


FIGURE 4.26 – Distribution des distances Te-O pour chaque composition simulée. Un intervalle correspond à 0,03 Å.

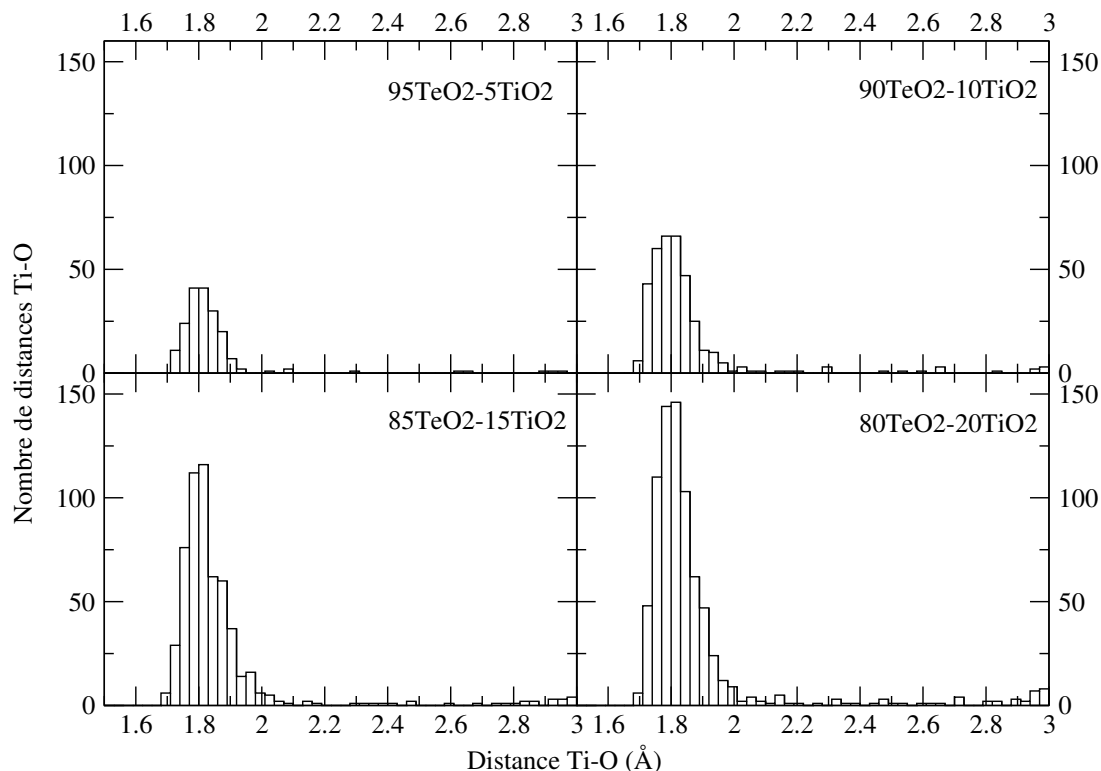


FIGURE 4.27 – Distribution des distances Ti-O pour chaque composition simulée. Un intervalle correspond à $0,03 \text{ \AA}$.

Nous avons également contrôlé les valences moyennes des atomes O(-II). Celles-ci sont très proches de la valence théorique de 2 car la majorité des distances reproduites correspondent à des distances Te-O. Remarquons que les valences calculées sont très légèrement supérieures à 2, probablement à cause du trop grand nombre de distances Ti-O courtes, et s'écartent légèrement de cette valeur théorique du fait de l'augmentation du nombre de distances Ti-O avec l'ajout de TiO_2 (valence moyenne de 2,04 pour 5% de TiO_2 jusqu'à 2,09 pour 20% de TiO_2).

Fonctions de distribution de paires calculées

Les fonctions de distribution de paires ont été calculées d'après les résultats de simulation. Dans ce paragraphe seront présentées les PDFs partielles et les PDFs totales de chacune des compositions étudiées. Elles sont comparées aux résultats expérimentaux quand ceux-ci sont disponibles.

L'obtention des PDFs partielles est l'un des avantages de la dynamique moléculaire, en effet, l'étude de ces fonctions permet d'étudier la contribution de chacune des paires atomiques du système sur la PDF totale. Les PDFs partielles sont pondérées par les coefficients de Faber-Ziman, présentés dans le tableau 4.10 pour le système $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$, dans le calcul de la PDF totale. Les contributions principales sont celles associées aux paires interatomiques Te-Te et Te-O. L'influence du titane sur les PDFs étudiées reste

subtile pour deux raisons : (i) la quantité de TiO_2 introduite est au maximum de 20% et (ii) le titane possède un facteur de diffusion atomique sous radiation de rayons X (dépendant du nuage électronique) inférieur à celui du tellure, impliquant une plus faible contribution.

TABLEAU 4.10 – Coefficients de Faber-Ziman pour les verres $(100-x)\text{TeO}_2\text{-}x\text{TiO}_2$ simulés.

$x =$ \diagup paire	Te-O	Te-Te	Te-Ti	Ti-O	Ti-Ti	O-O
5%	0,357	0,552	0,025	0,008	<0,001	0,058
10%	0,354	0,518	0,049	0,017	0,001	0,061
15%	0,351	0,485	0,072	0,026	0,003	0,063
20%	0,346	0,450	0,095	0,037	0,005	0,067

Afin de comprendre l'influence de chaque paire sur la PDF totale, nous avons pris l'exemple de l'échantillon 85% TeO_2 -15% TiO_2 . La figure 4.28 présente la PDF totale de l'échantillon ainsi que les six partielles la composant.

La PDF totale (courbe du haut sur la figure 4.28) présente des pics jusqu'à 8 Å puis la courbe commence à converger vers une valeur de 1. La forme de la PDF totale nous indique donc que l'échantillon simulé possède un ordre à courte et à moyenne distances mais ne possède pas d'ordre à longue distance, ce qui est en accord avec la description d'un verre. La courbe présente un premier pic intense et asymétrique à 1,9 Å, avec un épaulement dans le pied du pic autour de 1,8 Å. Les PDFs partielles nous indiquent que cet épaulement vers les plus faibles valeurs de r est dû à l'influence de distances courtes Ti-O dans les unités TiO_x . Le pic à 1,9 Å correspond quant à lui aux premières distances Te-O, c'est-à-dire aux liaisons dans les unités TeO_x . Vient ensuite une zone assez large de faible intensité vers 2,2 Å correspondant aux liaisons Te-O plus longues dans ces mêmes unités TeO_x . Le pic suivant autour de 2,7-2,8 Å est également peu intense. D'après l'étude des PDFs partielles, on peut supposer qu'il est composé de deux contributions : les premières distances O-O et Ti-Ti. Dans la phase cristallisée TiTe_3O_8 , les premières distances O-O sont égales à 2,57 Å et 2,72 Å, ce qui est cohérent avec les distances observées ici. Les distances Ti-Ti de l'échantillon simulé (2,8 Å) sont bien inférieures à celles présentes dans TiTe_3O_8 (5,48 Å), cependant, elles sont cohérentes avec les distances Ti-Ti retrouvées dans la phase cristallisée TiO_2 rutile contenant des unités TiO_6 ($d_{\text{Ti-Ti}} = 2,95$ Å) ainsi qu'avec des distances Ti-Ti retrouvées dans des phases cristallisées contenant des unités TiO_5 (*e.g.* 2,97 Å dans KNaTiO_3 [133] et 3,03 Å dans $\text{BaTi}_2\text{O}_5\text{-}\beta$ [132]). Un domaine asymétrique s'étend de 3,2 Å à 4,8 Å dû à un large épaulement vers les plus grandes valeurs de r . La plus grande contribution semble venir des distances Te-Te, de longueur similaire à celles dans la phase cristallisée $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ (3,6 Å contre 3,52 Å respectivement)

comme nous l'avons déjà évoqué précédemment (cf. paragraphe 4.2.1.1). Dans la même gamme de distances, les distances Te-Ti et O-O ont une influence moindre sur la PDF totale avec des coefficients de Faber-Ziman respectivement de 0,072 et 0,063 contre 0,485 pour la paire Te-Te. Les premières distances Te-Ti autour de 3,2 Å sont inférieures à celles observées expérimentalement dans la phase cristallisée TiTe_3O_8 (3,57 Å).

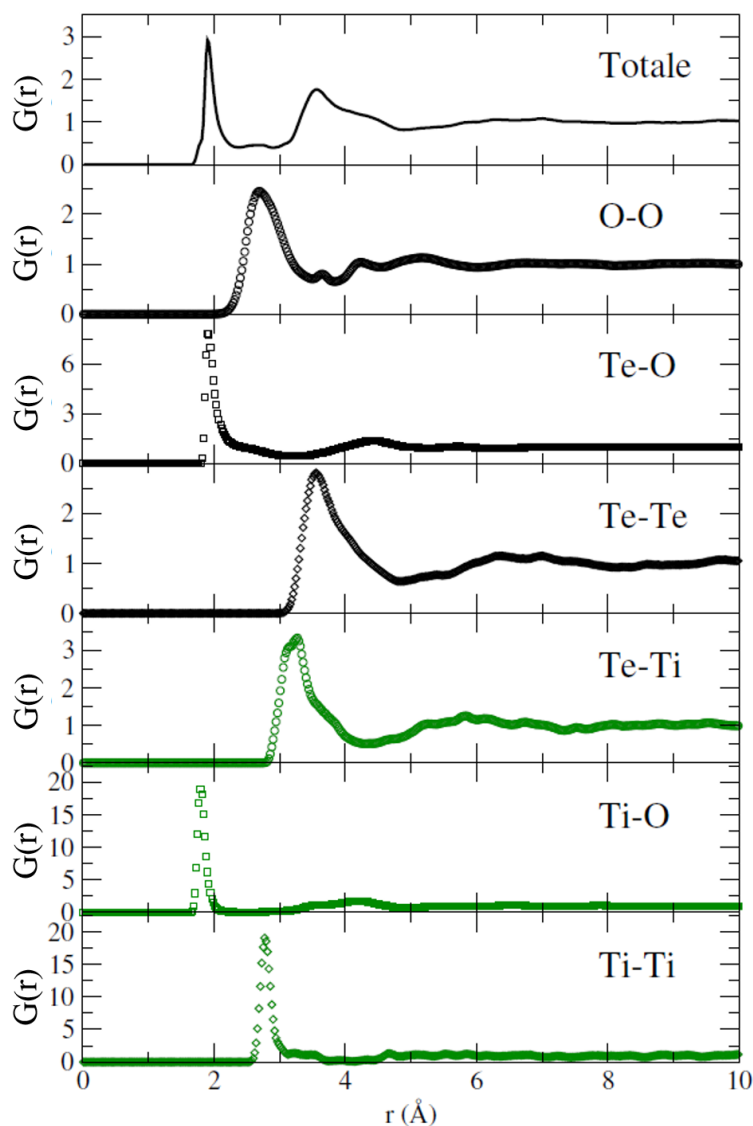


FIGURE 4.28 – PDFs totale et partielles calculées pour l'échantillon 85% TeO_2 -15% TiO_2 simulé.

Intéressons-nous maintenant à l'influence de la proportion de TiO_2 . Les PDFs partielles pour les quatre compositions étudiées sont présentées sur la figure 4.29. L'ajout de dioxyde de titane entraîne de faibles changements sur les $g(r)$ partielles.

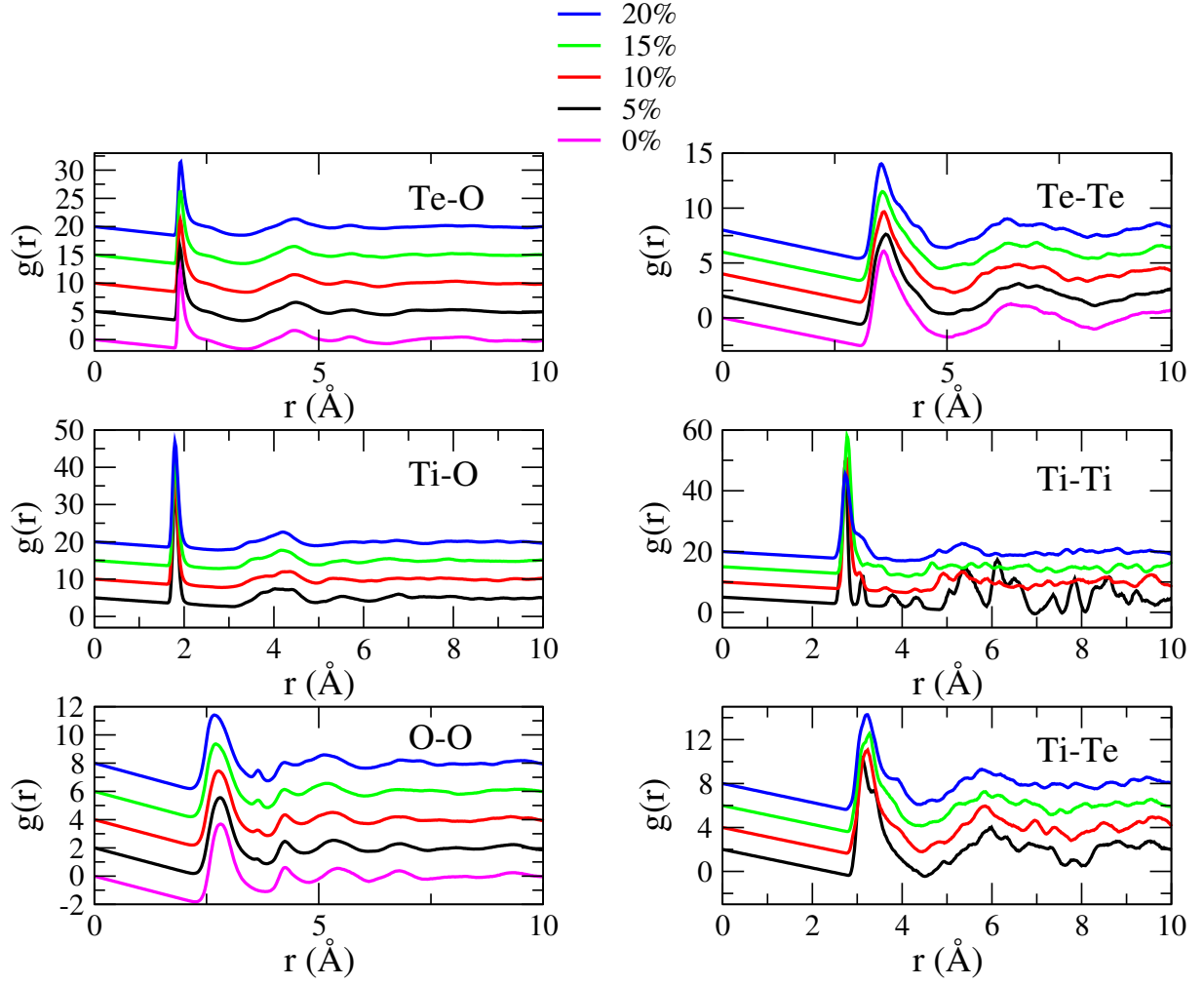


FIGURE 4.29 – Évolution des PDFs partielles des échantillons simulés $(100-x)\text{TeO}_2\text{-}x\text{TiO}_2$ avec $x = 5, 10, 15, 20\%$.

Observons la partielle $G_{\text{Te-Te}}(r)$ en fonction de la quantité de TiO_2 . Les distances Te-Te sont caractéristiques de l'enchaînement des unités structurales TeO_x , ces unités constituant le réseau vitreux puisque majoritaires dans les compositions étudiées. Nous remarquons des oscillations jusqu'à $10 \text{ \AA}$, signifiant un ordre à moyenne distance. Le décalage du premier pic vers les plus faibles valeurs de r est observable avec l'ajout de TiO_2 , autrement dit une diminution des distances Te-Te dans les verres simulés. Concernant $G_{\text{O-O}}(r)$, on peut remarquer un léger décalage du premier pic à $\simeq 2,9 \text{ \AA}$ vers les plus faibles valeurs de r ainsi que l'augmentation de l'intensité du pic à $\simeq 3,6 \text{ \AA}$. L'évolution de $G_{\text{Te-Te}}$ et $G_{\text{O-O}}$ traduirait un réseau plus compact, ce qui irait dans le sens du renforcement d'un point de vue mécanique des verres à base de TeO_2 avec l'ajout de TiO_2 . Concernant la partielle associée à la paire Ti-O, il semble que l'ajout de TiO_2 ne modifie pas la courbe. Ainsi, quelle que soit la quantité de TiO_2 dans le réseau, on retrouverait des entités TiO_x avec des liaisons Ti-O présentant des longueurs équivalentes. On observe sur la partielle $G_{\text{Te-O}}$, au niveau du premier pic caractéristique des distances Te-O dans les unités TeO_x ($\simeq 1,9 \text{ \AA}$), un très léger décalage du pic vers les plus grandes valeurs de r (de $1,91 \text{ \AA}$ pour

5% de TiO_2 jusqu'à 1,93 Å pour 20% de TiO_2) traduisant une très légère augmentation des distances Te-O, ainsi qu'un épaulement autour de 2,2 Å qui se décale de la même manière traduisant un allongement des distances axiales avec l'ajout de TiO_2 . Les distances Te-Ti semblent légèrement évoluer avec l'ajout de TiO_2 . Le premier pic autour de 3,2 Å est présent pour toutes les compositions mais il semblerait qu'un épaulement, caractéristique d'un second type de distance Te-Ti, apparaisse autour de 3,9 Å quand le pourcentage de TiO_2 augmente. Enfin, au niveau de la paire Ti-Ti, on observe que le premier pic conserve sa position à 2,8 Å quelle que soit la quantité de TiO_2 . On peut également voir que la partiel de l'échantillon contenant 5% de TiO_2 présente des oscillations qui ne sont plus présentes quand le pourcentage de TiO_2 augmente. Ces oscillations proviennent probablement de la très faible quantité d'atomes de Ti par rapport aux autres particules dans le système : en effet, sur les 1980 atomes du système, seuls 33 sont des atomes Ti.

La figure 4.30 présente les PDFs totales pour les quatre compositions simulées. Tout d'abord, rappelons que les PDFs calculées des quatre compositions présentent de fortes similitudes, signe de modifications structurales très faibles suite à l'incorporation de TiO_2 impliquant une analyse structurale délicate à mener.

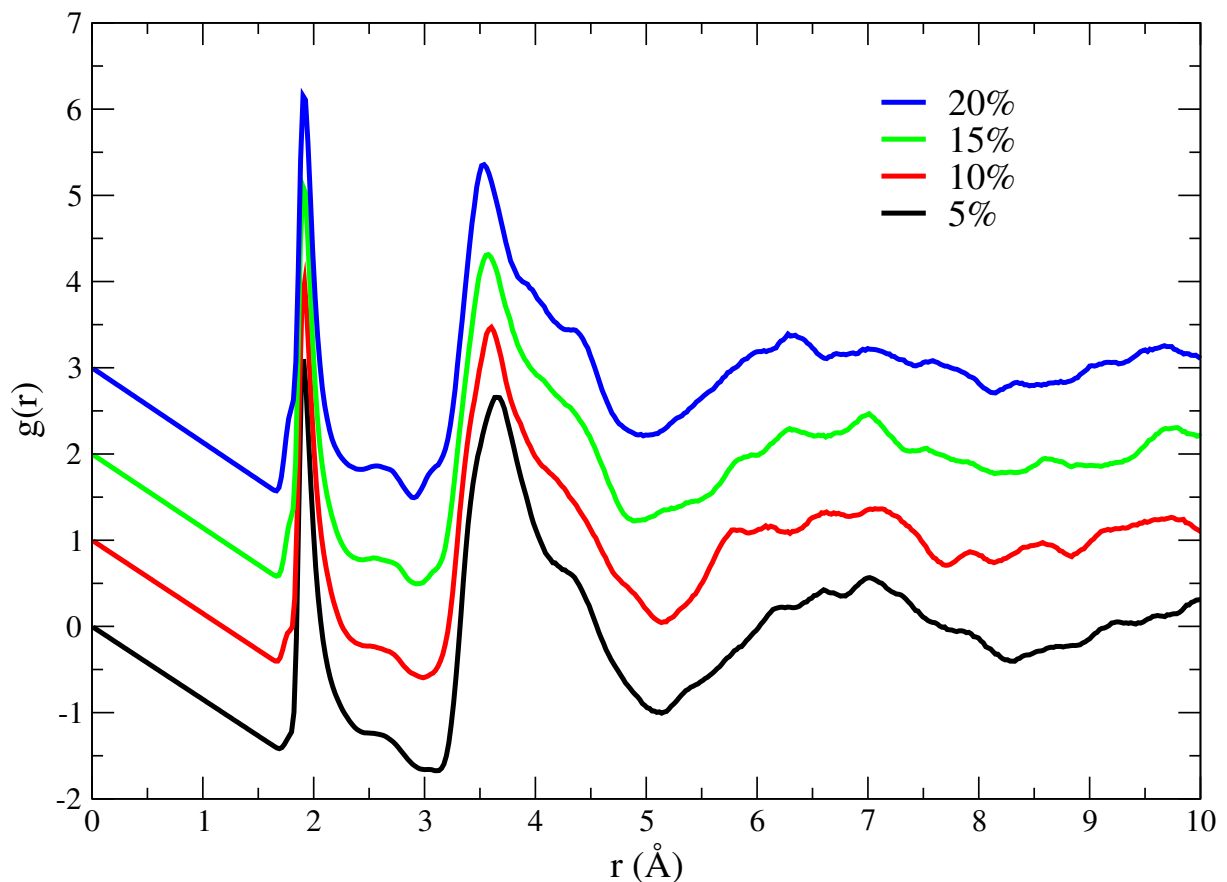


FIGURE 4.30 – PDFs totales calculées des échantillons simulés $(100-x)\text{TeO}_2\text{-}x\text{TiO}_2$ avec $x = 5, 10, 15, 20\%$.

L'épaulement du premier pic autour de 1,8 Å, évoqué sur la figure 4.28, est bien

visible sur toutes les compositions et son intensité augmente avec la quantité de TiO_2 . On observe également un léger décalage du pic associé aux premières distances Te-O à 1,9 Å traduisant un léger allongement des distances Te-O avec l'ajout de TiO_2 (passant de 1,91 Å pour 5% à 1,93 Å pour 20%). L'intensité du pic suivant, autour de 2,7 Å, augmente avec l'ajout de TiO_2 . Pour rappel, ce pic est la somme de deux contributions : la paire O-O et la paire Ti-Ti. D'après les coefficients de Faber-Ziman (tableau 4.10), la PDF partielle de la paire O-O représente une influence plus importante que celle de la paire Ti-Ti, et ce, quelle que soit la composition, il est donc possible d'avancer que ce pic est représentatif des distances O-O, qui évoluent avec l'ajout de TiO_2 . Un épaulement vers les plus faibles valeurs de r apparaît aussi dans le pied du pic à 3,2 Å. Cette distance correspond aux distances Te-Ti, légèrement plus courtes que les distances Te-Te. En ce qui concerne ces dernières, on observe un décalage du pic autour de 3,6 Å vers les faibles r , traduisant une diminution des distances Te-Te.

Distribution des unités structurales

Cette partie consiste à étudier les unités structurales dans les verres, en fonction de la quantité de TiO_2 ajoutée. Pour ce faire, nous regarderons tout d'abord la distribution des types d'unités à l'aide de la notation Q_m^n . Les rayons de coupure sont présentés dans le tableau 4.11. Pour rappel (chapitre 3, paragraphe 3.3.2.4), le rayon de coupure choisi pour une paire atomique correspond au premier minimum local de la dérivée de la PDF partielle de cette paire. L'angle de coupure associé au tellure (IV) est choisi égal à celui proposé par Gulenko *et al.* (75°) [33] tandis qu'aucun angle de coupure n'a été affecté au titane (IV).

TABLEAU 4.11 – Rayon r_{cutoff} et angle Φ_{cutoff} de coupure utilisés pour les paires Te-O et Ti-O dans chaque composition vitreuse $(100-x)\text{TeO}_2\text{-}x\text{TiO}_2$.

$x =$	r_{cutoff} (Å)		Φ_{cutoff} (°)	
	Te-O	Ti-O	Te-O	Ti-O
0	2,463	-	75	-
5	2,477	2,237	75	-
10	2,399	2,399	75	-
15	2,468	2,272	75	-
20	2,492	2,405	75	-

Le tableau 4.12 présente les proportions d'unités Q_m associées au tellure dans les verres en fonction de la quantité de TiO_2 . Un disphénoïde TeO_4 correspond à une notation Q_4 tandis qu'une pyramide trigonale TeO_3 correspond à Q_3 . On peut noter la présence majoritaire de TeO_4 et de TeO_3 (environ 50% et 38% des unités respectivement) dans tous les échantillons, dont la proportion varie peu en fonction de l'ajout de TiO_2 . Ce résultat

est en accord avec les observations réalisées sur les spectres Raman expérimentaux dans lesquels on observait peu, voire pas, de changement au niveau des bandes caractéristiques des vibrations des liaisons Te-O dans les disphénoïdes et les pyramides trigonales. Dans les structures simulées, on observe aussi des entités TeO_5 ($\simeq 11\%$). Pour toutes les compositions, la quantité d'unités peu communes TeO_6 est négligeable, il en va de même pour les unités TeO_2 . La coordinence moyenne des atomes Te reste constante à environ 3,7 quelle que soit la proportion de TiO_2 incorporée (tableau 4.14).

TABLEAU 4.12 – Entités Q_m pour Te. x est le pourcentage de TiO_2 dans le verre $(100-x)\text{TeO}_2\text{-}x\text{TiO}_2$.

$x =$	Q_2	Q_3	Q_4	Q_5	Q_6
0	0,15%	39,14%	50,74%	9,97%	0,00%
5	0,00%	35,73%	53,43%	10,69%	0,16%
10	0,00%	38,31%	49,92%	11,61%	0,17%
15	0,00%	38,50%	49,73%	11,59%	0,18%
20	0,19%	36,57%	50,56%	12,69%	0,00%

Les unités Q_m associées au titane des verres simulés sont présentées dans le tableau 4.13. On retrouve trois types d'entités : Q_4 , Q_5 et Q_6 , avec une forte majorité des deux derniers types. Rappelons que les unités plus inhabituelles TiO_4 et TiO_5 se rencontrent dans des verres silicates, le liquide TiO_2 ou certaines phases cristallisées [124–134, 140, 141]. Avec l'ajout croissant de TiO_2 , notons que la proportion d'unités TiO_5 diminue globalement (de 58% à 44%) au profit de TiO_6 (de 42% à 51%). Tout comme la coordinence moyenne des atomes Te, celle des atomes Ti demeure constante, autour de 5,4 dans ce cas. Rappelons toutefois que nous avons obtenu des valences élevées, du fait du nombre de distances Ti-O courtes probablement surestimé, il est donc probable que la coordinence soit également surestimée.

TABLEAU 4.13 – Entités Q_m pour Ti. x est le pourcentage de TiO_2 dans le verre $(100-x)\text{TeO}_2\text{-}x\text{TiO}_2$.

$x =$	Q_4	Q_5	Q_6
0	-	-	-
5	0,00%	57,58%	42,42%
10	10,45%	53,73%	35,82%
15	3,03%	42,42%	54,55%
20	4,48%	44,03%	51,49%

TABLEAU 4.14 – Coordinence moyenne des atomes Te, Ti et O en fonction du pourcentage de TiO_2 dans les verres simulés.

$x =$	Te	Ti	O
0	3,7053	-	1,8529
5	3,7532	5,4242	1,9181
10	3,7368	5,2537	1,944
15	3,7345	5,5152	2,0007
20	3,7578	5,4701	2,0501

Enfin, l'évolution des unités Q_m pour les atomes O selon l'ajout de TiO_2 de 0% à 20% est indiquée dans le tableau 4.15. La proportion d'unités Q_1 , équivalentes aux atomes O en coordinence 1 et donc propres aux atomes O terminaux, diminue de 19,72% à 9,10% ; les unités Q_2 sont majoritaires en quantité constante autour de 77% ; la proportion d'unités Q_3 augmente de 4,99% à 13,21% ; enfin la proportion d'unités Q_4 est considérée négligeable. La proportion d'atomes O pontants augmente donc en passant de 80,28% pour 0% de TiO_2 jusqu'à 90,90% pour 20% de TiO_2 . La coordinence moyenne des atomes O augmente de façon continue de 1,85 dans le verre TeO_2 pur (0% de TiO_2) jusqu'à 2,05 dans le verre contenant 20% de TiO_2 , en lien avec l'augmentation du nombre d'atomes O pontants.

TABLEAU 4.15 – Entités Q_m pour O. x est le pourcentage de TiO_2 dans le verre $(100-x)\text{TeO}_2\text{-}x\text{TiO}_2$.

$x =$	Q_1	Q_2	Q_3	Q_4
0	19,72%	75,30%	4,99%	0,00%
5	16,52%	75,30%	8,03%	0,15%
10	13,06%	79,48%	7,46%	0,00%
15	10,91%	78,41%	10,38%	0,30%
20	9,10%	77,24%	13,21%	0,45%

Dans le tableau 4.16 sont présentées les unités Q_m^n pour les atomes Te. Avec l'ajout de TiO_2 , on peut globalement noter, pour les unités les plus présentes, la diminution de la proportion de Q_3^2 et Q_4^3 (passant respectivement de 14,43% à 6,72% et de 17,71% à 9,33%), qui sont des unités contenant une partie d'atomes O terminaux, et une augmentation de la proportion de Q_3^3 , Q_4^4 et Q_5^5 (passant respectivement de 23,66% à 28,73%, de 31,70% à 40,86% et de 7,44% à 11,01%), qui sont des unités contenant uniquement des atomes O pontants.

Les unités Q_m^n associées aux atomes Ti se trouvent dans le tableau 4.17. On observe principalement une diminution de la proportion des unités Q_5^5 (de 51,52% à 39,55%) au profit de celle des unités Q_6^6 (de 39,39% à 49,25%).

Nous nous sommes intéressés de façon quantitative et qualitative aux unités Q_m associées aux atomes O afin d'extraire les types de ponts présents dans la structure (voir tableau 4.18). Notons par exemple que sous la dénomination des ponts Te-O-Ti sont regroupés les atomes O de coordinence 2 (liés à un atome Te et un atome Ti), de coordinence 3 (liés à un atome Te et deux atomes Ti, mais aussi deux atomes Te et un atome Ti) et de coordinence 4 (liés à un atome Te et trois atomes Ti, liés à deux atomes Te et deux atomes Ti mais aussi liés à trois atomes Te et un atome Ti). On observe une diminution importante de la proportion de ponts Te-O-Te (de 80% à 50%) avec l'ajout de TiO_2 puisque 20% des atomes Te sont remplacés par des atomes Ti. Pour un tel pourcentage, dans le cas d'une séparation de phases entre le réseau TeO_2 et le réseau TiO_2 , on pourrait s'attendre à une proportion de ponts Te-O-Te de 64% en effectuant un calcul approximatif (car il est ici fait abstraction des ponts à la surface entre les deux réseaux). La proportion de ponts Te-O-Te obtenue est plus basse (50%) mais dans le même temps, celle des ponts Te-O-Ti est passée de 0% à 34%, indiquant par conséquent que la proportion d'atomes pontants appartenant au réseau tellurite (ponts Te-O-Te et Te-O-Ti) passe de 80% à 84%. On note également que la proportion de ponts Te-O-Ti augmente plus rapidement que celle de ponts Ti-O-Ti (de 0% à 7%). Ainsi, on peut supposer que la plupart des atomes Ti s'incorporent au réseau tellurite alors que seuls quelques atomes Ti auraient tendance à se regrouper entre eux.

TABLEAU 4.16 – Distribution en % des unités Q_m^n pour l'atome Te dans les verres simulés. x est le pourcentage de TiO_2 dans le verre $(100-x)\text{TeO}_2\text{-}x\text{TiO}_2$.

$x =$	Q_2^2	Q_3^1	Q_3^2	Q_3^3	Q_4^2	Q_4^3
0%	0,15	1,04	14,43	23,66	1,34	17,71
5%	0,00	0,16	12,92	22,65	0,80	16,75
10%	0,00	1,49	9,62	27,20	0,50	13,10
15%	0,00	0,53	10,34	27,63	0,36	11,41
20%	0,19	1,12	6,72	28,73	0,37	9,33
$x =$	Q_4^4	Q_5^3	Q_5^4	Q_5^5	Q_6^5	Q_6^6
0%	31,70	0,00	2,53	7,44	0,00	0,00
5%	35,89	0,00	2,71	7,97	0,00	0,16
10%	36,32	0,00	1,49	10,12	0,00	0,17
15%	37,97	0,00	1,25	10,34	0,00	0,18
20%	40,86	0,00	1,68	11,01	0,00	0,00

TABLEAU 4.17 – Distribution en % des unités Q_m^n pour l'atome Ti dans les verres simulés. x est le pourcentage de TiO_2 dans le verre $(100-x)\text{TeO}_2\text{-}x\text{TiO}_2$.

$x =$	Q_4^3	Q_4^4	Q_5^3	Q_5^4	Q_5^5	Q_6^5	Q_6^6
0%	-	-	-	-	-	-	-
5%	0,00	0,00	0,00	6,06	51,52	3,03	39,39
10%	0,00	10,45	0,00	0,00	53,73	0,00	35,82
15%	1,01	2,02	0,00	2,02	40,40	2,02	52,53
20%	0,75	3,73	0,75	3,73	39,55	2,24	49,25

TABLEAU 4.18 – Pourcentages d'atomes O pontants (BO, bridging oxygen) et non pontants (NBO, non-bridging oxygen) dans les verres simulés et détails des types de ponts dans le cas des atomes O pontants. x est le pourcentage de TiO_2 dans le verre $(100-x)\text{TeO}_2\text{-}x\text{TiO}_2$.

$x =$	NBO	BO	Détails BO		
			BO (Te-O-Te)	BO (Ti-O-Ti)	BO (Te-O-Ti)
0%	19,72 %	80,28 %	80,28 %	0,00 %	0,0 %
5%	16,52 %	83,48 %	71,06 %	0,45 %	11,97 %
10%	13,06 %	86,94 %	64,55 %	2,24 %	20,15 %
15%	10,91 %	89,09 %	56,97 %	4,85 %	27,27 %
20%	9,10 %	90,90 %	50,22 %	7,09 %	33,58 %

Distribution des angles de liaisons

Intéressons-nous maintenant aux distributions des angles de liaisons, présentées dans la figure 4.31. De manière générale, les pics sont relativement larges, du fait de la grande variété d'angles de liaisons dans une structure amorphe.

La distribution des angles Te-O-Te présente pour chaque composition un pic asymétrique compris entre 90° et 150° avec un maximum autour de 120° . Cet angle est caractéristique des enchaînements de polyèdres TeO_x . En comparant avec les phases cristallisées, on retrouve le même type d'angle dans la phase TiTe_3O_8 pour des ponts $\text{Te}_{-ax}\text{O}_{ax}\text{-Te}$ et dans la phase $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ pour les ponts $\text{Te}_{-eq}\text{O}_{ax}\text{-Te}$ ainsi que dans le composé MgTe_2O_5 contenant des polyèdres TeO_3 liés entre eux. Ce résultat laisse à penser que les polyèdres TeO_x sont connectés par les sommets comme dans ces phases cristallines. L'épaule entre 90° et 100° semble quant à lui se rapprocher des angles Te-O-Te présents dans la phase $\text{TeO}_2\text{-}\beta$ au niveau des doubles ponts Te-O-Te. Concernant les angles O-Te-O, retrouvés dans les polyèdres TeO_x , les distributions présentent deux larges pics, le premier entre 60 et 120° et le second entre 135 et 180° . Ces angles sont présents dans les variétés α , β et γ de TeO_2 ainsi que dans TiTe_3O_8 : le premier pic correspond à des angles $\text{O}_{eq}\text{-Te-O}_{ax}$ et $\text{O}_{eq}\text{-Te-O}_{eq}$ dans ces quatre phases, le second pic à des angles $\text{O}_{ax}\text{-Te-O}_{ax}$. Le premier

pic correspond aussi aux angles présents dans la phase MgTe_2O_5 contenant des polyèdres TeO_3 . On retrouve dans les verres des entités TeO_x se rapprochant de celles retrouvées dans les phases cristallisées $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$, $\text{-}\beta$, $\text{-}\alpha$, TiTe_3O_8 et MgTe_2O_5 , à savoir des polyèdres TeO_4 et TeO_3 .

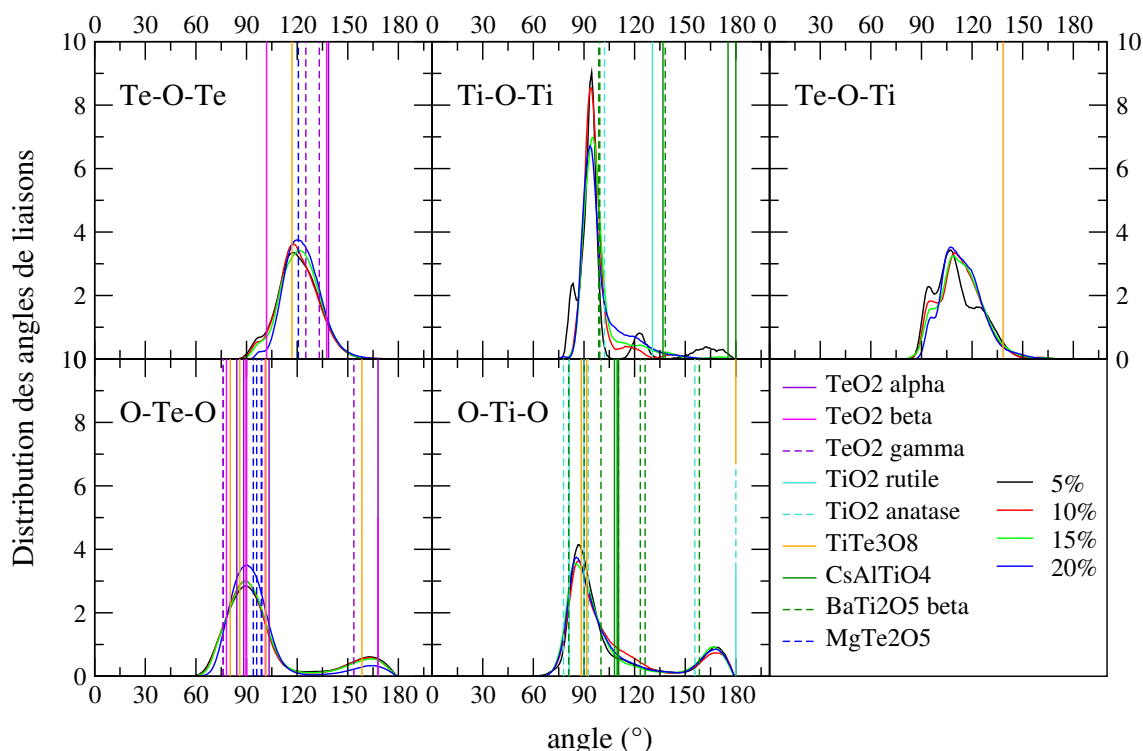


FIGURE 4.31 – Distribution des angles de liaisons Te-O-Te, Ti-O-Ti, Te-O-Ti, O-Te-O et O-Ti-O dans les verres simulés de composition $(100-x)\text{TeO}_2\text{-}x\text{TiO}_2$ (la valeur de x est précisée dans la légende) et angles de liaisons correspondants dans certaines phases cristallines.

On retrouve un pic relativement fin pour les distributions Ti-O-Ti caractéristiques de l'enchaînement des unités TiO_y autour de 100° dont l'intensité diminue avec l'augmentation de la proportion de TiO_2 dans l'échantillon. Cette diminution d'intensité traduit une diminution du nombre de ce type de ponts Ti-O-Ti avec l'augmentation de la quantité de TiO_2 , au profit d'angles plus ouverts. Pour la composition $95\%\text{TeO}_2\text{-}5\%\text{TiO}_2$ on distingue un autre pic autour de 125° qui semble se décaler vers 115° en se fondant dans le pied du premier pic quand le pourcentage de TiO_2 augmente. Le dernier pic de l'échantillon $95\%\text{TeO}_2\text{-}5\%\text{TiO}_2$ se situe entre 150 et 180° et semble subir le même phénomène avec l'ajout de TiO_2 : il se décale entre 135 et 150° pour $90\%\text{TeO}_2\text{-}10\%\text{TiO}_2$ et fusionne avec le pied du premier pic pour les deux autres compositions. La distribution des angles O-Ti-O, caractéristiques des angles à l'intérieur d'un polyèdre TiO_y , présente deux pics dans les quatre échantillons : un premier entre 70 et 135° et un second entre 150 et 180° . De façon générale, il semble que les angles intra-entités dans TeO_x et TiO_y sont similaires quelle que soit la composition. Ces angles se rapprochent des angles de liaisons dans les polyèdres

TiO_6 présents dans les phases cristallines. Dans un polyèdre TiO_6 idéal, l'angle O-Ti-O à 180° représente l'angle entre deux atomes O opposés par rapport à un atome Ti. Dans les verres simulés, cet angle est inférieur à 180° pour les quatre compositions, les polyèdres TiO_6 sont donc déformés par rapport à ceux retrouvés dans les phases cristallines TiO_2 rutile, anatase et TiTe_3O_8 . Les angles entre 70 et 135° , quant à eux, se rapprochent également de ceux retrouvés dans ces trois phases cristallines.

Nous comparons aussi les angles Ti-O-Ti et O-Ti-O avec ceux des phases cristallisées contenant des polyèdres TiO_4 et TiO_5 . Sur la figure 4.31 sont présentés les angles dans les phases CsAlTiO_4 et $\text{BaTi}_2\text{O}_5\text{-}\beta$ dont les angles sont représentatifs des polyèdres TiO_4 et TiO_5 respectivement. De par l'étude des entités Q_m dans nos verres simulés, nous savons que les unités TiO_y majoritaires sont TiO_5 et TiO_6 . La proportion de TiO_4 est bien plus faible (*cf.* tableau 4.13). En comparant les valeurs des angles O-Ti-O, on constate effectivement que les angles caractéristiques des liaisons dans les tétraèdres TiO_4 ne correspondent pas aux angles les plus présents dans les verres, tandis que les angles présents dans les polyèdres TiO_5 semblent correspondre, notamment dans la région angulaire comprise entre 80° et 125° . On peut aussi noter que l'échantillon contenant 10% de TiO_2 présente un épaulement plus marqué autour de 110° , correspondant principalement aux angles retrouvés dans les tétraèdres TiO_4 . L'étude des entités Q_m des échantillons (tableau 4.13) confirme la présence plus importante d'unités Q_4 dans cet échantillon. Concernant la distribution des angles Ti-O-Ti, on retrouve dans les verres des enchaînements d'entités TiO_6 se rapprochant de ceux de la phase cristallisée anatase, avec des angles Ti-O-Ti plus fermés. De plus, les angles caractéristiques des enchaînements d'entités TiO_5 dans les phases cristallisées comme $\text{BaTi}_2\text{O}_5\text{-}\beta$ semblent se rapprocher de ceux que l'on observe dans les verres de manière plus significative que ceux caractéristiques des enchaînements de TiO_4 .

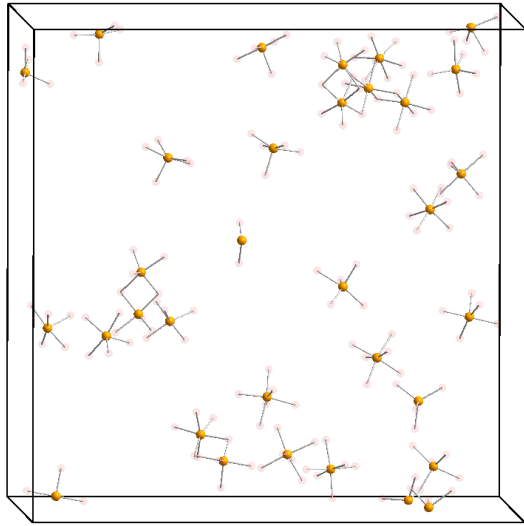
Enfin, on peut aussi voir sur la figure 4.31 la distribution des angles Te-O-Ti dans les quatre échantillons simulés qui s'étend entre 80 et 150° . Sur la courbe de l'échantillon 95% $\text{TeO}_2\text{-}5\%\text{TiO}_2$ on distingue dans ce groupement trois pics à 90° , à 105° et à 125° . Quand la quantité de TiO_2 augmente, le pic à 90° tend à diminuer en intensité tandis que le pic à 125° se décale vers les plus faibles valeurs et fusionne avec le pic à 105° . La seule phase cristallisée du système $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$ est la phase TiTe_3O_8 qui constitue donc le seul point de comparaison pour ce type d'angle, qui correspond à l'angle du pont Te-O-Ti entre les polyèdres TeO_4 et TiO_6 . Dans cette phase, l'angle Te-O-Ti est égal à $138,38^\circ$. Ici, les angles sont moins ouverts, signifiant que les polyèdres sont plus proches que dans la phase cristalline TiTe_3O_8 . Ce résultat est en accord avec ce qui est observé sur l'étude des PDFs partielles : on retrouve des distances Ti-Te à $3,2 \text{ \AA}$ contre $3,57 \text{ \AA}$ dans TiTe_3O_8 . Ces figures nous permettent aussi d'observer que les angles Te-O-Ti et Te-O-Te présentent des valeurs assez similaires. Cette observation peut être le signe de l'incorporation d'atomes Ti dans des chaînes Te-O-Te.

L'ensemble de ces données indique que le rôle de l'oxyde de titane en tant qu'oxyde intermédiaire est confirmé. Les modifications structurales induites par l'ajout de TiO_2 de 0% à 20% demeurent subtiles contrairement à ce que l'on peut observer dans le cas du système binaire $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O}$ dans lequel l'oxyde de thallium joue clairement un rôle d'oxyde modificateur fort.

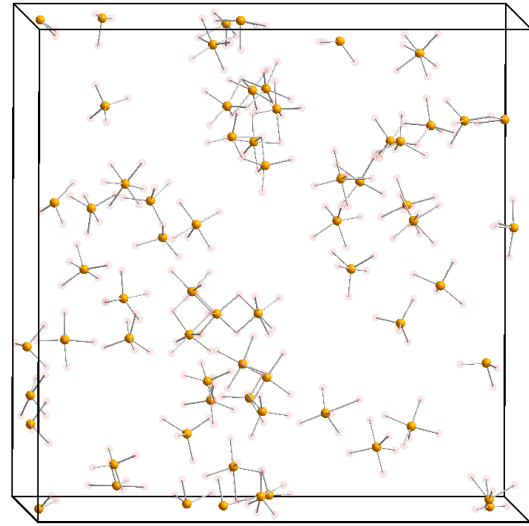
Dans les verres du système $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$, les unités structurales simulées sont proches de celles trouvées dans le verre pur TeO_2 , à savoir des unités TeO_4 en majorité à 50% ainsi que des unités TeO_3 (environ 38%) et des unités TeO_5 (environ 11%) dont les proportions varient peu avec l'ajout de TiO_2 . Les unités TiO_y sont de trois types ($x = 4, 5, 6$) mais on note clairement une majorité d'unités TiO_5 et TiO_6 avec respectivement 57,58% et 42,42% dans le verre à 5% de TiO_2 , leurs proportions s'inversant dans le verre à 20% de TiO_2 avec respectivement 44,03% et 51,49%. L'enchaînement des unités structurales se rapproche de celui rencontré dans le verre pur TeO_2 et dans les phases cristallines $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$, $\text{-}\beta$, $\text{-}\alpha$ et TiTe_3O_8 . On peut remarquer un enchaînement Te-O-Ti avec des angles moins ouverts que dans TiTe_3O_8 , traduisant des unités TeO_x et TiO_y plus proches les unes des autres en comparaison avec celles de la phase cristalline TiTe_3O_8 . La majorité des atomes Ti s'incorpore au réseau tellurite tandis que le regroupement de quelques atomes Ti semble être uniquement lié à la probabilité croissante que deux atomes Ti forment un pont Ti-O-Ti lorsque la proportion de TiO_2 augmente jusqu'à 20%. On présente pour illustrer la figure 4.32 représentant les atomes Ti et les atomes O liés pour les quatre structures simulées par dynamique moléculaire.

Nous avons réalisé une analyse de la taille des agrégats de titane dans les structures. Dans ce travail, un agrégat est défini comme une séquence d'atomes Ti reliés entre eux par au moins un atome O. Précisons qu'aucune liaison métallique Ti-Ti n'est présente dans ces compositions. Les résultats sont présentés sur la figure 4.33. Dans un composé contenant 5% de TiO_2 , les atomes Ti sont répartis de manière homogène dans la boîte de simulation (on a une majorité d'atomes Ti isolés, cf. figures 4.32 et 4.33). Quand le pourcentage de TiO_2 augmente, on peut remarquer que les atomes Ti ont tendance à se retrouver proches les uns des autres. On observe en effet une diminution du nombre d'atomes Ti isolés sur la figure 4.33 accompagnée logiquement d'une augmentation du nombre d'agrégats avec n Ti ($n \geq 2$). On remarque aussi que plus le pourcentage de TiO_2 augmente, plus le nombre n d'atomes Ti engagés dans un agrégat augmente, ainsi, on observe une augmentation de la variété d'agrégats, avec pour la composition 80% TeO_2 -20% TiO_2 des agrégats engageant jusqu'à 14 atomes Ti. En couplant cette illustration avec l'analyse des oxygènes pontants (cf. tableau 4.18), les résultats obtenus nous amènent à penser qu'il n'existe pas de microségrégation évidente des atomes Ti dans les verres $(100-x)\text{TeO}_2\text{-}x\text{TiO}_2$.

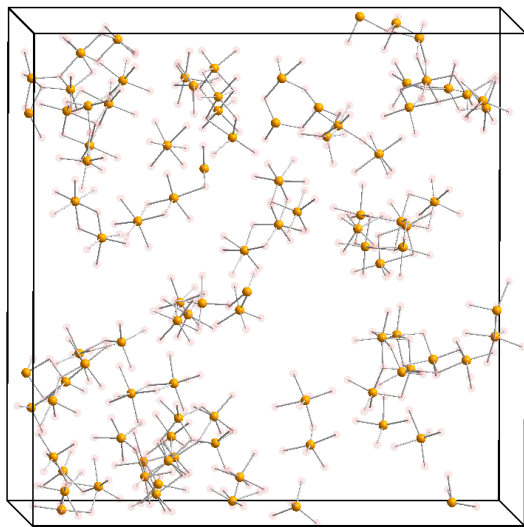
Malgré de faibles modifications structurales, la connectivité du réseau est renforcée avec l'ajout de TiO_2 . Des atomes O terminaux (liés à un seul atome Te) forment une



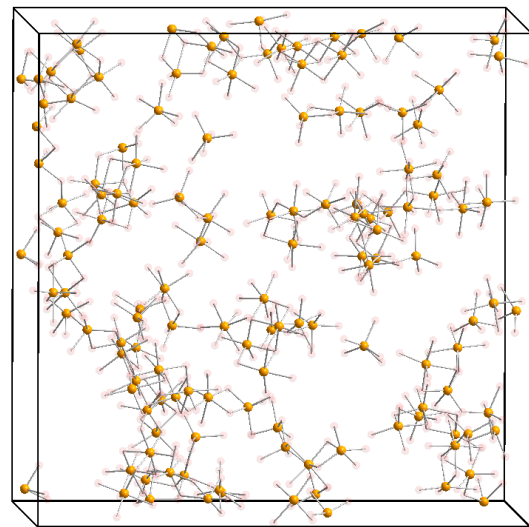
(a) 5%



(b) 10%



(c) 15%



(d) 20%

FIGURE 4.32 – Positions des atomes Ti (représentés en orange) dans les quatre compositions simulées dans le système binaire $(100-x)\text{TeO}_2\text{-}x\text{TiO}_2$. La valeur de x est précisée sous la figure correspondante. Ne sont représentés que les atomes O (en rouge transparent) liés à au moins un atome Ti (les rayons de coupure $r_{cutoff}(\text{Ti-O})$ utilisés sont dans le tableau 4.11).

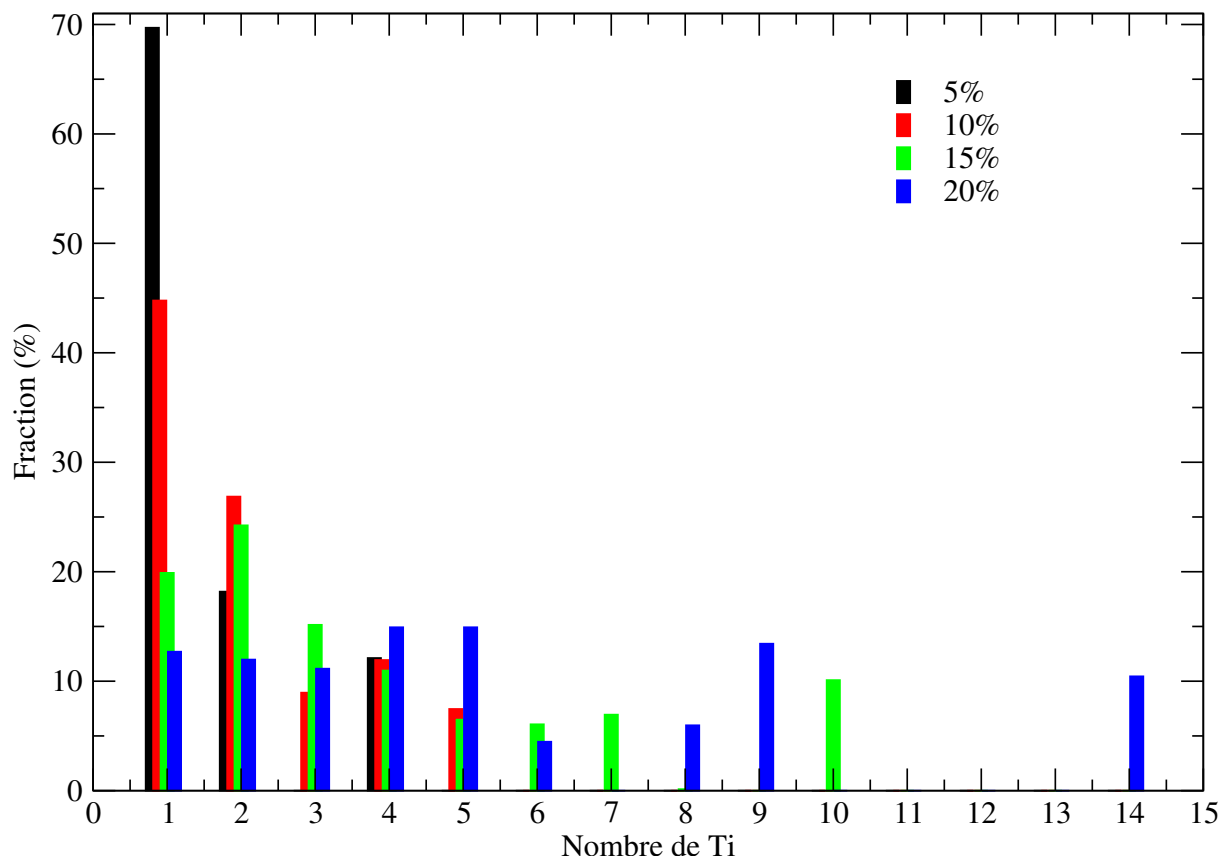


FIGURE 4.33 – Pourcentage d’atomes Ti liés entre eux par au moins un atome O pour chaque composition en fonction du nombre d’atomes Ti formant un agrégat.

ou deux liaisons supplémentaires par la création de ponts Te-O-X (avec $X = \text{Te}, \text{Ti}$). En effet, la proportion d’atomes O pontants augmente de 80,28% à 90,90% entre le verre pur TeO_2 et le verre le plus riche en TiO_2 à 20%. Il a été avancé dans la littérature [99] que la formation de ponts Te-O-M (avec M un cation avec une charge supérieure à 3) justifie l’amélioration des résistances thermiques et mécaniques des verres tellurites par rapport au verre pur TeO_2 et expliquerait dans notre cas la moindre difficulté à synthétiser les verres $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$ et leurs meilleures stabilités thermiques.

Conclusion générale

Le travail de recherche présenté dans ce manuscrit s'inscrit dans une des thématiques de l'axe 3 "organisation structurale multiéchelle des matériaux" du laboratoire IRCER, consacrée à l'étude de la structure d'oxydes complexes. Plus particulièrement, ce travail représente une contribution à l'étude structurale de matériaux vitreux à base de dioxyde de tellure TeO_2 . Différentes contributions ont été apportées par des recherches au laboratoire en suivant différentes méthodes : des méthodes expérimentales se basant sur la spectroscopie Raman ou la diffusion totale des rayons X, et des méthodes de simulation comme la méthode Monte Carlo inverse (RMC), la dynamique moléculaire *ab initio* ou encore la dynamique moléculaire classique, et ce, sur différents systèmes.

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés au verre pur de TeO_2 , afin d'améliorer le modèle précédemment développé au laboratoire, ainsi qu'aux systèmes vitreux binaires $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O}$ et $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$, afin d'étudier l'évolution de la structure d'un verre de TeO_2 avec l'ajout d'un autre oxyde et en fonction de la proportion de ce dernier. Nous nous sommes aussi intéressés à la problématique de la microségrégation dans les verres tellurites.

Dans un premier temps, nous avons synthétisé les échantillons d'intérêt par une méthode classique de fusion trempe : TeO_2 , $(100-x)\text{TeO}_2\text{-}x\text{TlO}_{0,5}$ (avec $0 \leq x \leq 52\%$) et $(100-x)\text{TeO}_2\text{-}x\text{TiO}_2$ (avec $0 \leq x \leq 15\%$). Des analyses expérimentales par diffraction des rayons X et spectroscopie Raman ont permis d'attester du caractère amorphe de ceux-ci. La spectroscopie Raman nous a aussi permis de vérifier l'homogénéité des échantillons à l'échelle micrométrique.

Nous avons ensuite étudié la structure du verre pur TeO_2 . La diffraction des rayons X classique ne permettant pas l'obtention d'informations sur la structure des matériaux vitreux, nous nous sommes basés sur l'étude des fonctions de distribution de paires (PDFs) obtenues par transformée de Fourier du signal de diffusion diffuse des échantillons mesuré par diffusion totale des rayons X. La PDF expérimentale est comparée à la PDF calculée sur une structure simulée obtenue par dynamique moléculaire classique. Cette méthode

repose sur l'analyse de l'évolution dynamique d'un système de particules à une température donnée et nécessite l'utilisation de potentiels interatomiques robustes, définissant les interactions entre les particules. A ce jour, un jeu de potentiels développé à l'IRCER existait pour décrire les interactions Te(IV)-O. Cependant, ce jeu de potentiels n'était pas utilisable, car trop instable, pour simuler les systèmes à haute température.

Ainsi nous avons affiné ce jeu de potentiels existant, en reproduisant les structures de trois polymorphes de TeO_2 (α , β et γ) avec une erreur moyenne sur les paramètres de maille de 0,9%. L'application de ce jeu de potentiels à 14 composés à base de TeO_2 a montré une bonne transférabilité, permettant de reproduire les différents environnements TeO_x (avec $x = 3, 4, 5, 6$). Le jeu de potentiels affiné a été appliqué à la simulation par dynamique moléculaire de la structure du verre pur TeO_2 sur deux systèmes contenant respectivement 768 atomes et 2016 atomes. Il nous a permis d'utiliser le modèle cœur-coquille pour l'atome Te et l'atome O même à haute température, et ainsi de prendre en compte la polarisabilité de chacun des atomes durant toute la simulation. Les résultats du système contenant 768 atomes étant similaires à ceux du système contenant 2016 atomes, nous avons comparé la PDF calculée à partir de ce dernier système à la PDF expérimentale du verre TeO_2 , permettant de montrer une concordance correcte entre les deux PDFs. La structure est majoritairement composée d'unités TeO_4 (50,75%) et TeO_3 (39,13%), entraînant une coordinence moyenne des atomes Te légèrement inférieure à celle dans les variétés polymorphiques (3,71 contre 4), ce qui est en accord avec des résultats obtenus expérimentalement et en dynamique moléculaire *ab initio* présentés dans la littérature. On retrouve aussi des unités TeO_5 à hauteur de 9,97% et TeO_2 dans des proportions négligeables (0,15%). La distribution des entités Q_m^n dans le verre est large avec une majorité d'entités Q_4^4 (31,70%), Q_3^3 (23,66%), Q_4^3 (17,71%) et Q_3^2 (14,43%). On observe de plus environ 19,7% d'atomes O terminaux, ainsi qu'une plus faible proportion d'unités Q_3^2 et Q_4^3 au profit d'unités Q_3^3 et Q_4^4 , par rapport à la première étude par dynamique moléculaire classique menée par Gulenko *et al.* [33], laissant penser à un réseau légèrement plus réticulé que le modèle proposé auparavant. L'étude des angles de liaisons nous permet de supposer la présence d'unités TeO_4 semblables à celles des polymorphes α , β et γ de TeO_2 ainsi que d'unités TeO_3 similaires à celles retrouvées dans le composé MgTe_2O_5 . On retrouve des angles Te-O-Te similaires à ceux des enchaînements d'unités TeO_4 (ou TeO_{3+1}) dans TeO_2 - γ où l'on retrouve des ponts Te-O-Te symétriques et asymétriques, des doubles ponts Te-O-Te du composé TeO_2 - β ainsi que des enchaînements d'unités TeO_3 dans MgTe_2O_5 .

Par la suite, nous nous sommes intéressés à l'influence sur la structure de l'ajout d'un deuxième oxyde dans le verre de TeO_2 . Nous avons choisi deux systèmes d'intérêt : TeO_2 - Tl_2O et TeO_2 - TiO_2 . Dans un premier temps, nous avons réalisé l'étude du système vitreux TeO_2 - Tl_2O . L'étude des spectres Raman nous permet d'observer une évolution continue de la structure avec l'ajout de Tl_2O , qui a aussi été observée sur les PDFs. Avec l'ajout

de cet oxyde, la coordinence des atomes de tellure tend à diminuer vers une valeur de 3. La comparaison avec les PDFs des phases cristallisées de composition similaire à celles de verres nous montre bien que l'environnement local autour de Te^{4+} se rapproche de celui trouvé dans les phases cristallisées, c'est-à-dire des environnements de type pyramide trigonale TeO_3 . L'oxyde de thallium Tl_2O joue ici le rôle d'oxyde modificateur fort (Tl^+ étant alors considéré comme cation faible) engendrant une transformation des unités TeO_4 en TeO_3 , phénomène décrit comme dépolymérisation structurale.

Ces résultats d'une évolution structurale prononcée sont analogues à ceux obtenus précédemment lors de l'étude par spectroscopie Raman de Noguera *et al.* [28], c'est pourquoi notre analyse ne va pas à l'encontre de leur proposition d'une microségrégation dans ces verres du système TeO_2 - Tl_2O .

Enfin, nous nous sommes intéressés au système vitreux TeO_2 - TiO_2 . Expérimentalement, l'évolution des spectres Raman et des PDFs des verres du système TeO_2 - TiO_2 en fonction de la proportion de TiO_2 nous montre le comportement différent de TiO_2 par rapport à Tl_2O : Ti^{4+} est dans ce cas un cation intermédiaire faisant du dioxyde de titane TiO_2 un oxyde intermédiaire. Te^{4+} tend ainsi à conserver son environnement. L'impact de l'ajout de TiO_2 sur la structure vitreuse étant limité, il est raisonnable de penser que les environnements associés au tellure dans les verres de ce système sont similaires à ceux retrouvés dans le verre TeO_2 pur, à savoir des unités TeO_4 et TeO_3 .

Afin de poursuivre cette étude structurale, nous avons choisi d'employer une méthode basée sur la simulation par dynamique moléculaire classique du fait de la présence de liaisons Ti-O dont la longueur est proche des liaisons Te-O, rendant l'analyse des PDFs expérimentales délicate à mener. Les calculs ont été réalisés en choisissant le jeu de potentiels Te-O affiné durant ce travail et un potentiel Ti-O tabulé. Pour la première fois, des modèles structuraux d'un système binaire tellurite sous forme amorphe sont simulés par dynamique moléculaire classique en utilisant un jeu de potentiels Te-O universel, transférable à l'ensemble des matériaux tellurites. En nous basant sur l'allure générale des PDFs calculées par rapport aux PDFs expérimentales, ainsi que sur le calcul des valences de liaison pour les différentes espèces atomiques, nous avons considéré les structures simulées comme étant suffisamment pertinentes pour poursuivre une analyse structurale du système amorphe TeO_2 - TiO_2 . On retrouve dans les verres $(100-x)\text{TeO}_2$ - $x\text{TiO}_2$ des unités structurales proches de celles présentes dans le verre pur TeO_2 à savoir une majorité d'unités TeO_4 ($\simeq 50\%$), TeO_3 ($\simeq 38\%$) et TeO_5 ($\simeq 11\%$). La distribution d'entités Q_m^n est variée avec une majorité d'entités Q_4^4 ($\simeq 36,5\%$), Q_3^3 ($\simeq 26\%$), Q_4^3 ($\simeq 13,7\%$), Q_3^2 ($\simeq 10,8\%$) et Q_5^5 ($\simeq 9,4\%$) pour les atomes Te. Les unités TiO_y se présentent quant à elles majoritairement sous forme de TiO_5 ($\simeq 49,4\%$) et TiO_6 ($\simeq 46,1\%$) avec la présence minoritaire de TiO_4 ($\simeq 4,5\%$). De manière plus détaillée, on retrouve majoritairement des entités Q_5^5 ($\simeq 46,3\%$) et Q_6^6 ($\simeq 44,2\%$) pour les atomes Ti. Concernant l'enchaînement des unités structurales, il se rapproche de celui rencontré dans le verre pur TeO_2 ainsi

que dans les phases TeO_2 - γ , TiTe_3O_8 et BaTi_2O_5 - β , phase cristallisée constituée d'unités TiO_5 . La majorité des atomes Ti s'incorpore au réseau tellurite, entraînant des enchaînements d'unités TeO_x et TiO_y avec des angles moins ouverts que dans TiTe_3O_8 et donc des distances Te-Ti inférieures. La présence croissante de TiO_2 dans les verres entraîne la création d'enchaînements d'unités TiO_y (proches de ce que l'on peut retrouver dans les phases cristallisées TiO_2 anatase et BaTi_2O_5 - β) du fait de la plus forte probabilité de rencontre de deux atomes Ti quand la proportion de TiO_2 devient plus importante. On note en effet une forte augmentation du nombre de ponts Te-O-Ti (11,97% pour l'échantillon contenant 5% de TiO_2 contre 33,58% pour l'échantillon contenant 20% de TiO_2) et une plus faible augmentation du nombre de ponts Ti-O-Ti (de 0,45% à 7,09%). L'ajout de TiO_2 renforce la connectivité du réseau tellurite. On observe une augmentation de la proportion d'atomes O pontants, de 80,28% pour le verre pur à 90,90% pour le verre 80% TeO_2 -20% TiO_2 . Les atomes d'oxygène terminaux forment une à deux liaisons supplémentaires *via* la création de ponts Te-O-X (avec $X = \text{Te}, \text{Ti}$), ce qui justifierait l'amélioration des résistances thermiques et mécaniques observée dans les verres tellurites contenant du TiO_2 par rapport au verre pur TeO_2 .

Les résultats obtenus à partir des techniques utilisées durant ce travail tendent à montrer une homogénéité des verres du système TeO_2 - TiO_2 , tout au moins ils ne nous permettent pas de proposer de manière pertinente l'existence d'une microségrégation évidente. Afin de conclure plus en détail sur ce dernier point, il pourrait être envisagé de reproduire le cycle de dynamique moléculaire plusieurs fois, et en partant de configurations initiales différentes et aléatoires afin d'améliorer la statistique de nos résultats. Une perspective intéressante serait également de suivre l'évolution des positions atomiques en fonction de la température pendant la trempe et de comparer ces positions à celles obtenues à 300K.

L'affinement du jeu de potentiels interatomiques Te-O a permis de proposer pour la première fois une étude structurale du système binaire amorphe TeO_2 - TiO_2 en prenant en compte la polarisabilité de chaque atome durant tout le cycle thermique. Le modèle proposé pourrait être amélioré en affinant le jeu de potentiels pour la paire Ti-O qui permettrait de mieux décrire les composés cristallisés et amorphes à base de TeO_2 . Les potentiels cation-oxygène de la littérature ont été développés pour reproduire la structure de quelques phases cristallisées non-tellurites, ainsi leur transférabilité vers des phases tellurites n'est pas triviale. Aussi, la dynamique moléculaire *ab initio*, bien que plus chronophage et consommatrice de ressources, permettrait de s'affranchir de la détermination d'un jeu de potentiels pertinent pour un deuxième cation dans une phase tellurite. Une étude systématique de différents systèmes vitreux à base de TeO_2 serait intéressante afin de mieux décrire leurs structures dans le but d'améliorer la compréhension de leurs propriétés.

Références bibliographiques

- [1] E. FARGIN, A. BERTHEREAU, T. CARDINAL, G. LE FLEM, L. DUCASSE, L. CANNIONI, P. SEGONDS, L. SARGER et A. DUCASSE : Optical non-linearity in oxide glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 203:96–101, 1996.
- [2] R. STEGEMAN, L. JANKOVIC, H. KIM, C. RIVERO, George STEGEMAN, K. RICHARDSON, P. DELFYETT, Y. GUO, A. SCHULTE et Thierry CARDINAL : Tellurite glasses with peak absolute Raman gain coefficients up to 30 times that of fused silica. *Optics Letters*, 28(13):1126–1128, 2003.
- [3] V. A. G. RIVERA et D. MANZANI : *Technological Advances in Tellurite Glasses : Properties, Processing, and Applications*. Springer Series in Materials Science. Springer International Publishing, 2017.
- [4] S-H. KIM, T. YOKO et S. SAKKA : Linear and Nonlinear Optical Properties of TeO₂ Glass. *Journal of the American Ceramic Society*, 76(10):2486–2490, 1993.
- [5] R. STEGEMAN, C. RIVERO, K. RICHARDSON, G. STEGEMAN, P. DELFYETT, Y. GUO, A. POPE, A. SCHULTE, T. CARDINAL, P. THOMAS et J. C. CHAMPARNAUD : Raman gain measurements of thallium-tellurium oxide glasses. *Optics Express*, 13(4):1144–1149, 2005.
- [6] N. BERKAÏNE, J. CORNETTE, D. HAMANI, P. THOMAS, O. MASSON, A. MIRGORODSKY, M. COLAS, J. R. DUCLÈRE, T. MERLE-MEJÉAN, J.-C. CHAMPARNAUD-MESJARD et M. SMIRNOV : Structure and Dielectric Properties of Tellurium Oxide-Based Materials. *In Advances in Electroceramic Materials II*, pages 63–74. John Wiley & Sons, Ltd, 2010.
- [7] S. MANNING, H. EBENDORFF-HEIDEPRIEM et T. MONRO : Ternary tellurite glasses for the fabrication of nonlinear optical fibres. *Optical Materials Express*, 2:140, 2012.
- [8] E. D. ZANOTTO et J. MAURO : The glassy state of matter : Its definition and ultimate fate. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 471:490–495, 2017.

- [9] M. L. FRANKENHEIM : *Die Lehre von der Kohasion, umfassend die Elastizität der Gase, die Elastizität und Kohärenz der flüssigen und festen Körper, und die Kristallkunde*. Breslau, a. schultz und komp édition, 1835.
- [10] A. A. LEBEDEV : On the polymorphism of glass and glass annealing. *Proc. State Opt. Inst.*, 2(10):1–20, 1921.
- [11] W ROSENHAIN : The Structure and Constitution of Glass. *J. Soc. Glass Technol. Trans.*, 11:77–97, 1927.
- [12] W. H. ZACHARIASEN : The atomic arrangement in glass. *Journal of the American Chemical Society*, 54(10):3841–3851, 1932.
- [13] B. E. WARREN : X-Ray Diffraction of Vitreous Silica. *Zeitschrift für Kristallographie*, 86:349–358, 1933.
- [14] P. G. DEBENEDETTI et F. H. STILLINGER : Supercooled liquids and the glass transition. *Nature*, 410(6825):259–267, 2001.
- [15] H. SCHOLZE : *Glass : Nature, Structure, and Properties*. Springer-Verlag, New York, 1991.
- [16] W. VOGEL : *Glass Chemistry*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2 édition, 1994.
- [17] A. K. YADAV et P. SINGH : A Review on Structure of Glasses by Raman Spectroscopy. *RSC Advances*, 5:67583–67609, 2015.
- [18] W. VOGEL : 2 - The Development of the Classical Structure Theories. In W. VOGEL, éditeur : *Structure and Crystallization of Glasses*, pages 14–20. Pergamon, 1971.
- [19] J. ZARZYCKI : *Les verres et l'état vitreux*. Masson, 1982.
- [20] G. N. GREAVES : EXAFS and the structure of glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 71(1-3):203–217, 1985.
- [21] M. BAUCHY et M. MICOULAUT : From pockets to channels : Density-controlled diffusion in sodium silicates. *Physical Review B*, 83(18), 2011.
- [22] G. N. GREAVES et K. L. NGAI : Reconciling ionic-transport properties with atomic structure in oxide glasses. *Physical Review B*, 52(9):6358–6380, 1995.
- [23] M. WANG, M. M. SMEDSKJAER, J. C. MAURO et M. BAUCHY : Modifier clustering and avoidance principle in borosilicate glasses : A molecular dynamics study. *The Journal of Chemical Physics*, 150(4):044502, 2019.
- [24] J. W. GREIG : Immiscibility in silicate melts. *American Journal of Science*, 13(5):1–44, 1927.
- [25] J. W. GIBBS : *The collected works of J. W. Gibbs*. Longmans, Green and Co, 1928.
- [26] D. R NEUVILLE, L. CORMIER, D. CAURANT et L. MONTAGNE : *Du verre au cristal - Nucléation, croissance et démixtion, de la recherche aux applications*. EDP Sciences, 2013.

- [27] M. KUKIZAKI : Large-scale production of alkali-resistant Shirasu porous glass (SPG) membranes : Influence of ZrO_2 addition on crystallization and phase separation in $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glasses ; and alkali durability and pore morphology of the membranes. *Journal of Membrane Science*, 360(1-2):426–435, 2010.
- [28] O. NOGUERA, T. MERLE-MÉJEAN, A. MIRGORODSKY, P. THOMAS et J. C. CHAMPARNAUD-MESJARD : Dynamics and crystal chemistry of tellurites. II. Composition- and temperature-dependence of the Raman spectra of $x(\text{Te}_2\text{O})+(1-x)\text{TeO}_2$ glasses : evidence for a phase separation ? *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65(5):981–993, 2004.
- [29] A. DIETZEL : Cation field intensities and their relations to devitrification phenomena, to formation of compounds, and to melting points of silicates. *Z Electrochem.*, 48:9–23, 1942.
- [30] V. M. GOLDSCHMIDT, L. THOMASSEN, F. ULRICH, T. F. W. BARTH, G. O. J. LUNDE, D. HOLMSEN et W. H. ZACHARIASEN : *Geochemische verteilungsgesetze der elemente*. In Kommission bei J. Dybwad I kommission hos J. Dybwad, Kristiania ; Oslo, 1923.
- [31] B. E. WARREN et A. G. PINCUS : Atomic Consideration of Immiscibility in Glass Systems*. *Journal of the American Ceramic Society*, 23(10):301–304, 1940.
- [32] M. R. ZAKI : *Synthesis, structure and optical properties of new tellurium oxide-based glasses within the $\text{TeO}_2-\text{TiO}_2-\text{WO}_3$ and $\text{TeO}_2-\text{NbO}_{2.5}-\text{WO}_3$ systems*. Thèse, Limoges, 2018.
- [33] A. GULENKO, O. MASSON, A. BERGHOUT, D. HAMANI et P. THOMAS : Atomistic Simulations of TeO_2 -Based Glasses : Interatomic Potentials and Molecular Dynamics. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(27):14150–14160, 2014.
- [34] N.S. TAGIARA, D. PALLES, E.D. SIMANDIRAS, V. PSYCHARIS, A. KYRITSIS et E.I. KAMITSOS : Synthesis, thermal and structural properties of pure TeO_2 glass and zinc-tellurite glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 457:116–125, 2017.
- [35] Y. KAWAMOTO, K. CLEMENS et M. TOMOZAWA : Effects of MoO_3 on Phase Separation of $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ Glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 64(5):292–296, 1981.
- [36] Y. TAKI, K. SHINOZAKI, T. HONMA, T. KOMATSU, L. ALEKSANDROV et R. IORDANOVA : Coexistence of nano-scale phase separation and micro-scale surface crystallization in $\text{Gd}_2\text{O}_3-\text{WO}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 381:17–22, 2013.
- [37] K. S. VORRES : Estimation of Phase Diagrams : II, Compound Formation in Binary Systems. *Journal of the American Ceramic Society*, 48(2):113–114, 1965.

- [38] J. S. BERKES et R. BOY : Use of ion properties for the prediction of the phase relations in a binary system. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, 131(1-6):60–72, 1970.
- [39] W. VOGEL : Phase separation in glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 25(1):170–214, 1977.
- [40] M. SOULIS : *Structure et propriétés optiques non linéaires des verres à base d'oxyde de tellure : approche cristallographique et calculs ab-initio*. Thèse, Limoges, 2007.
- [41] M. SOULIS, A. MIRGORODSKY, T. MERLE-MÉJEAN, O. MASSON, P. THOMAS et M. UDOVIC : The role of modifier's cation valence in structural properties of TeO₂-based glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354(2-9):143–149, 2008.
- [42] J. C. McLAUGHLIN, S. L. TAGG et J. W. ZWANZIGER : The Structure of Alkali Tellurite Glasses. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(1):67–75, 2001.
- [43] G. MEUNIER et J. GALY : Sur une déformation inédite du réseau de type fluorine. Structure cristalline des phases MTe₃O₈ (M = Ti, Sn, Hf, Zr). *Acta Crystallographica Section B : Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 27(3):602–608, 1971.
- [44] R. A. H. EL-MALLAWANY : *Tellurite Glasses Handbook : Physical Properties and Data*. CRC Press, 2014.
- [45] M. E. ALVAREZ-RAMOS, J. ALVARADO-RIVERA, Ma. E. ZAYAS, U. CALDIÑO et J. HERNÁNDEZ-PAREDES : Yellow to orange-reddish glass phosphors : Sm³⁺, Tb³⁺ and Sm³⁺/Tb³⁺ in zinc tellurite-germanate glasses. *Optical Materials*, 75:88–93, 2018.
- [46] J. de CLERMONT-GALLERANDE, S. SAITO, T. HAYAKAWA, M. COLAS, J-R. DUCLERE et P. THOMAS : Optical properties of Nd³⁺-doped TeO₂-TiO₂-ZnO glasses with lower hydroxyl content. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 528:119678, 2020.
- [47] S-H. KIM, T. YOKO et S. SAKKA : Nonlinear Optical Properties of TeO₂-Based Glasses : La₂O₃-TeO₂ Binary Glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 76(4):865–869, 1993.
- [48] S-H. KIM et T. YOKO : Nonlinear Optical Properties of TeO₂-Based Glasses : MO_x-TeO₂ (M = Sc, Ti, V, Nb, Mo, Ta, and W) Binary Glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 78(4):1061–1065, 1995.
- [49] M. E. LINES : Influence of d orbitals on the nonlinear optical response of transparent transition-metal oxides. *Physical Review. B, Condensed Matter*, 43(14):11978–11990, 1991.
- [50] P. A. THOMAS : The crystal structure and absolute optical chirality of paratellurite, α-TeO₂. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 21(25):4611–4627, 1988.

- [51] I. P. KONDRATYUK, L. A. MURDOYAN, Y. V. PISAREVSKIY et V. I. SIMONOV : Precision X-ray structural investigation of acoustooptical α -TeO₂ single crystals. *Kristallografiya*, 32:609–617, 1987.
- [52] J. C. CHAMPARNAUD-MESJARD, S. BLANCHANDIN, P. THOMAS, A. MIRGORODSKY, T. MERLE-MEJEAN et B. FRIT : Crystal structure, Raman spectrum and lattice dynamics of a new metastable form of tellurium dioxide : γ -TeO₂. *Journal of physics and chemistry of solids*, 61(9):1499–1507, 2000.
- [53] S. BLANCHANDIN, P. THOMAS, P. MARCHET, J-C. CHAMPARNAUD-MESJARD et B. FRIT : Equilibrium and non-equilibrium phase diagram within the TeO₂ -rich part of the TeO₂ -Nb₂O₅ system. *Journal of Materials Chemistry*, 9(8):1785–1788, 1999.
- [54] S. BLANCHANDIN : *Etude cristallographique de quelques phases cristallisées et vitreuses appartenant aux systèmes TeO₂-WO₃ et TeO₂-Nb₂O₅-Bi₂O₃*. Thèse, Limoges, 2000.
- [55] S. BLANCHANDIN, P. MARCHET, P. THOMAS, J. C. CHAMPARNAUD-MESJARD, B. FRIT et A. CHAGRAOUI : New investigations within the TeO₂-WO₃ system : phase equilibrium diagram and glass crystallization. *Journal of Materials Science*, 34(17):4285–4292, 1999.
- [56] A. P. MIRGORODSKY, T. MERLE-MÉJEAN, J. C. CHAMPARNAUD, P. THOMAS et B. FRIT : Dynamics and structure of TeO₂ polymorphs : model treatment of paratellurite and tellurite; Raman scattering evidence for new γ - and δ -phases. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 61(4):501–509, 2000.
- [57] M. DUTREILH-COLAS : *Nouveaux matériaux pour l'optique non linéaire : Synthèse et étude structurale de quelques phases cristallisées et vitreuses appartenant aux systèmes TeO₂-Tl₂O-Ga₂O₃ et TeO₂-Tl₂O-PbO*. Thèse, Limoges, 2001.
- [58] A. GULENKO : *Etude structurale du verre de TeO₂ et de la variété désordonnée TeO₂- δ par dynamique moléculaire*. Thèse, Limoges, 2014.
- [59] H. BEYER : Verfeinerung der Kristallstruktur von Tellurit, dem rhombischen TeO₂. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, (124):228–237, 1967.
- [60] W. KLEIN, J. CURDA, E. M. PETERS et M. JANSEN : Neue Silber(I)-oxotellurate(IV/VI). *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 631(13-14):2893–2899, 2005.
- [61] M. KOÇAK, C. PLATTE et M. TRÖMEL : Bariumhexaoxoditellurat(IV,VI) : Sauerstoffkoordinationszahl fünf am vierwertigen Tellur. *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 35(6):1439–1441, 1979.
- [62] F. DANIEL, J. MORET, M. MAURIN et E. PHILIPPOT : Structure cristalline d'un oxotellurate mixte, Te^{iv} et Te^{vi} : K₂Te^{iv}Te^{vi}₃O₁₂ . Pentacoordination du tellure(IV)

- par les atomes d'oxygène. *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 34(6):1782–1786, 1978.
- [63] S. L. TAGG, J. C. HUFFMAN et J. W. ZWANZIGER : Crystal Structure and Sodium Environments in Sodium Tetratellurite, $\text{Na}_2\text{Te}_4\text{O}_9$, and Sodium Tellurite, Na_2TeO_3 , by X-ray Crystallography and Sodium-23 NMR. *Chemistry of Materials*, 6(10):1884–1889, 1994.
- [64] C. PLATTE et M. TRÖMEL : Nickelditellurat(IV) : Sauerstoffkoordinationszahl Fünf am vierwertigen Tellur. *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 37(6):1276–1278, 1981.
- [65] N. BARRIER, S. MALO, O. HERNANDEZ, M. HERVIEU et B. RAVEAU : The mixed valent tellurate SrTe_3O_8 : Electronic lone pair effect of Te^{4+} . *Journal of Solid State Chemistry*, 179(11):3484–3488, 2006.
- [66] C. DELAGE, A. CARPY et M. GOURSOLLE : Système TeO_2 - SeO_2 : Structure cristalline de $\text{Te}_2\text{Se}_2\text{O}_8$. *Comptes Rendus des Seances de l'Académie des Sciences*, 295(12):981–983, 1982.
- [67] C. PICO, A. CASTRO, M. L. VEIGA, E. GUTIÉRREZ-PUEBLA, M. A. MONGE et C. RUIZ-VALERO : Synthesis, crystal structure, and some physico-chemical properties of Te_3SeO_8 . *Journal of Solid State Chemistry*, 63(2):172–178, 1986.
- [68] H. MAYER et M. WEIL : Synthese und Kristallstruktur von $\text{Te}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$, einer Verbindung mit funffach koordiniertem Tellur(IV). *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 629(6):1068–1072, 2003.
- [69] B. O. LOOPSTRA et K. GOUBITZ : The structures of four caesium tellurates. *Acta Crystallographica Section C : Crystal Structure Communications*, 42(5):520–523, 1986.
- [70] F. A. WEBER et T. SCHLEID : $\text{Pr}_2\text{Te}_2\text{O}_7$: A Praseodymium(III) Oxide Oxo-tellurate(IV) According to $\text{Pr}_2\text{O}(\text{TeO}_3)_2$ with Pyrochlore-Type Crystal Structure. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 626(6):1285–1287, 2000.
- [71] F. FOLGER : Die Kristallstruktur von Li_2TeO_3 . *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 411(2):103–110, 1975.
- [72] R. MASSE, J. C. GUITEL et I. TORDJMAN : Preparation chimique et structure cristalline des tellurites de sodium et d'argent : Na_2TeO_3 , Ag_2TeO_3 . *Materials Research Bulletin*, 15(4):431–436, 1980.
- [73] M. WEIL : Redetermination of MgTe_2O_5 . *Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online*, 61(11):237–239, 2005.
- [74] M. WEIL et B. STÖGER : A non-twinned polymorph of CaTe_2O_5 from a hydrothermally grown crystal. *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications*, 64(9):79–81, 2008.

- [75] L. BINDI et C. CIPRIANI : The crystal structure of winstanleyite, TiTe_3O_8 , from the Grand Central mine, Tombstone, Arizona. *Canadian Mineralogist*, 41:1469–1473, 2003.
- [76] T. SIRITANON, J. LI, J. K. STALICK, R. T. MACALUSO, A. W. SLEIGHT et M. A. SUBRAMANIAN : $\text{CsTe}_2\text{O}_{6-x}$: Novel Mixed-Valence Tellurium Oxides with Framework-Deficient Pyrochlore-Related Structure. *Inorganic Chemistry*, 50(17):8494–8501, 2011.
- [77] F. PIETRUCCHI, S. CARAVATI et M. BERNASCONI : TeO_2 glass properties from first principles. *Physical Review B*, 78(6), 2008.
- [78] E. R. BARNEY, A. C. HANNON, D. HOLLAND, N. UMESAKI, M. TATSUMISAGO, R. G. ORMAN et S. FELLER : Terminal Oxygens in Amorphous TeO_2 . *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 4(14):2312–2316, 2013.
- [79] H. NIIDA, T. UCHINO, J. JIN, S-H. KIM, T. FUKUNAGA et T. YOKO : Structure of Alkali Tellurite Glasses from Neutron Diffraction and Molecular Orbital Calculations. *The Journal of Chemical Physics*, 114(1):459–467, 2000.
- [80] T. UCHINO et T. YOKO : Ab Initio Cluster Model Calculations on the Vibrational Frequencies of TeO_2 Glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 204(3):243–252, 1996.
- [81] T. UCHINO, S-H. KIM, T. YOKO et T. FUKUNAGA : Medium-Range Structure of TeO_2 Glass from Molecular Orbital Calculations. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 105(1219):201–205, 1997.
- [82] T. SEKIYA, N. MOCHIDA, A. OHTSUKA et M. TONOKAWA : Normal Vibrations of Two Polymorphic forms of TeO_2 Crystals and Assignments of Raman Peaks of Pure TeO_2 Glass. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 97(1132):1435–1440, 1989.
- [83] O. L. G. ALDERMAN, C. J. BENMORE, S. FELLER, E. I. KAMITSOS, E. D. SIMANDIRAS, D. G. LIAKOS, M. JESUIT, M. BOYD, M. PACKARD et R. WEBER : Short-Range Disorder in TeO_2 Melt and Glass. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 11(2):427–431, 2020.
- [84] M. N. GARAGA, U. WERNER-ZWANZIGER, J. W. ZWANZIGER, A. DECÉANNE, B. HAUKE, K. BOZER et S. FELLER : Short-Range Structure of TeO_2 Glass. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(50):28117–28124, 2017.
- [85] A. G. PAPADOPOULOS, N. S. TAGIARA, E. D. SIMANDIRAS et E. I. KAMITSOS : On the Absence of Doubly Bonded $\text{Te}=\text{O}$ Groups in TeO_2 Glass. *The Journal of Physical Chemistry B*, 124(27):5746–5753, 2020.
- [86] M. A. T. MARPLE, M. JESUIT, I. HUNG, Z. GAN, S. FELLER et S. SEN : Structure of TeO_2 glass : Results from 2D ^{125}Te NMR spectroscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 513:183–190, 2019.

- [87] T. SEKIYA, N. MOCHIDA, A. OHTSUKA et M. TONOKAWA : Raman spectra of $\text{MO}_{1/2}\text{TeO}_2$ ($M = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$ and Tl) glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 144:128–144, 1992.
- [88] A. MIRGORODSKY, M. COLAS, M. SMIRNOV, T. MERLE-MÉJEAN, R. A. H. ELMALLAWANY et P. THOMAS : Structural peculiarities and Raman spectra of TeO_2/WO_3 -based glasses : A fresh look at the problem. *Journal of Solid State Chemistry*, 190:45–51, 2012.
- [89] S. SAKIDA, S. HAYAKAWA et T. YOKO : Part 1. ^{125}Te NMR study of tellurite crystals. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 243(1):1–12, 1999.
- [90] S. SAKIDA, S. HAYAKAWA et T. YOKO : Part 2. ^{125}Te NMR study of $\text{M}_2\text{O}-\text{TeO}_2$ ($M=\text{Li, Na, K, Rb}$ and Cs) glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 243(1):13–25, 1999.
- [91] J. C. McLAUGHLIN, S. L. TAGG, J. W. ZWANZIGER, D. R. HAE et S. D. SHASTRI : The structure of tellurite glass : a combined NMR, neutron diffraction, and X-ray diffraction study. page 8, 2000.
- [92] J. W. ZWANZIGER, J. C. McLAUGHLIN et S. L. TAGG : Sodium distribution in sodium tellurite glasses probed with spin-echo NMR. *Physical Review B*, 56(9):5243–5249, 1997.
- [93] U. HOPPE, I. GUGOV, H. BÜRGER, P. JÓVÁRI et A. C. HANNON : Structure of tellurite glasses—effects of K_2O or P_2O_5 additions studied by diffraction. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 17(15):2365–2386, 2005.
- [94] C. R. BECKER, S. L. TAGG, J. C. HUFFMAN et J. W. ZWANZIGER : Crystal Structures of Potassium Tetratellurite, $\text{K}_2\text{Te}_4\text{O}_9$, and Potassium Ditellurite, $\text{K}_2\text{Te}_2\text{O}_5$, and Structural Trends in Solid Alkali Tellurites. *Inorganic Chemistry*, 36(24):5559–5564, 1997.
- [95] N. GHRIBI : *Synthèse, caractérisations structurale et mécanique de nouveaux matériaux tellurites pour des applications en optique non linéaire*. Thèse, Limoges, 2015.
- [96] T. SEKIYA, N. MOCHIDA et A. SOEJIMA : Raman spectra of binary tellurite glasses containing tri- or tetra-valent cations. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 191(1):115–123, 1995.
- [97] D. LINDA, M. COLAS, D. HAMANI, P. THOMAS, Andrei MIRGORODSKI, J-R. DUCLERE, O. MASSON, M. LOUKIL et A. KABADOU : New glasses within the $\text{Tl}_2\text{O}-\text{Ag}_2\text{O}-\text{TeO}_2$ system : thermal characteristics, Raman spectra and structural properties. *Materials Research Bulletin*, 45:1816–1824, 2010.
- [98] M. A. P. SILVA, Y. MESSADDEQ, S. J. L. RIBEIRO, M. POULAIN, F. VILLAIN et V. BRIOIS : Structural studies on TeO_2-PbO glasses. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 62(6):1055–1060, 2001.

- [99] M. UDOVIC, P. THOMAS, A. MIRGORODSKY, O. DURAND, M. SOULIS, O. MASSON, T. MERLE-MÉJEAN et J. C. CHAMPARNAUD-MESJARD : Thermal Characteristics, Raman Spectra and Structural Properties of New Tellurite Glasses Within the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--TeO}_2$ System. *Journal of Solid State Chemistry*, 10(179):3252–3259, 2006.
- [100] H. DONYA et S. SULAMI : Photon Shielding Characterization of a Modified Titania-Bismuth-Borotellurite Glass System for Medical Applications. *Journal of the Korean Physical Society*, 75(11):871–877, 2019.
- [101] G. GUPTA, S. BALAJI, K. BISWAS et A. KALYANDURG : Mid-IR transparent $\text{TeO}_2\text{--TiO}_2\text{--La}_2\text{O}_3$ glass and its crystallization behavior for photonic applications. *Journal of the American Ceramic Society*, 101(9):3900–3916, 2018.
- [102] M. AZAM, M. MONDAL, L. MUKHOPADHYAY et V. K. RAI : Green display device technology in Er^{3+} doped TPTiO glass under 808 nm laser excitation. *AIP Conference Proceedings*, 2115(1):030232, 2019.
- [103] T. HAYAKAWA, M. KODUKA, M. NOGAMI, J. R. DUCLÈRE, A. MIRGORODSKY et P. THOMAS : Metal oxide doping effects on Raman spectra and third-order nonlinear susceptibilities of thallium–tellurite glasses. *Scripta Materialia*, 62(10):806–809, 2010.
- [104] D. LINDA, J. R. DUCLÈRE, T. HAYAKAWA, M. DUTREILH-COLAS, T. CARDINAL, A. MIRGORODSKY, A. KABADOU et P. THOMAS : Optical properties of tellurite glasses elaborated within the $\text{TeO}_2\text{--Tl}_2\text{O--Ag}_2\text{O}$ and $\text{TeO}_2\text{--ZnO--Ag}_2\text{O}$ ternary systems. *Journal of Alloys and Compounds*, 561:151–160, 2013.
- [105] M. SOULIS, J. R. DUCLÈRE, T. HAYAKAWA, V. COUDERC, M. DUTREILH-COLAS et P. THOMAS : Second Harmonic Generation induced by optical poling in new $\text{TeO}_2\text{--Tl}_2\text{O--ZnO}$ glasses. *Materials Research Bulletin*, 45(5):551–557, 2010.
- [106] B. JEANSANNETAS, P. MARCHET, P. THOMAS, J. C. CHAMPARNAUD-MESJARD et B. FRIT : New investigations within the TeO_2 -rich part of the $\text{Tl}_2\text{O--TeO}_2$ system. *Journal of Materials Chemistry*, 8(4):1039–1042, 1998.
- [107] B. JEANSANNETAS, P. THOMAS, J. C. CHAMPARNAUD-MESJARD et B. FRIT : Crystal structure of $\text{Tl}_2\text{Te}_3\text{O}_7$. *Materials Research Bulletin*, 32(1):51–58, 1997.
- [108] B. JEANSANNETAS, P. THOMAS, J. C. CHAMPARNAUD-MESJARD et B. FRIT : Crystal structure of $\alpha\text{-Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5$. *Materials Research Bulletin*, 33(11):1709–1716, 1998.
- [109] B. JEANSANNETAS : *Synthèse et caractérisation de quelques phases cristallisées et vitreuses du ternaire thallium-tellure-oxygène : vers de nouveaux matériaux pour l'optique non linéaire*. Thèse, Limoges, 1998.

- [110] B. FRIT, D. MERCURIO, P. THOMAS et J. C. CHAMPARNAUD-MESJARD : Refinement of the crystal structure of dithallium(I) trioxotellurate(IV), Tl_2TeO_3 . *Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures*, 214(4):439–440, 2014.
- [111] M. COLAS, P. THOMAS, J. C. CHAMPARNAUD-MESJARD et E. FARGIN : New TeO_2 based glasses for nonlinear optical applications : study of the Tl_2O - TeO_2 - Bi_2O_3 , Tl_2O - TeO_2 - PbO and Tl_2O - TeO_2 - Ga_2O_3 systems. *Physics and Chemistry of Glasses - European Journal of Glass Science and Technology Part B*, 44(5):349–352, 2003.
- [112] M. UDOVIC, P. THOMAS, A. MIRGORODSKI, O. MASSON, T. MERLE-MÉJEAN, C. LASBRUGNAS, J. C. CHAMPARNAUD et T. HAYAKAWA : Formation domain and characterization of new glasses within the Tl_2O - TiO_2 - TeO_2 system. *Materials Research Bulletin*, 44:248–253, 2009.
- [113] T. B. GHOSH, S. DHABAL et A. K. DATTA : On crystallite size dependence of phase stability of nanocrystalline TiO_2 . *Journal of Applied Physics*, 94(7):4577–4582, 2003.
- [114] D. A. H. HANAOR et C. C. SORRELL : Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials Science*, 46(4):855–874, 2011.
- [115] C. M. B. HENDERSON, K. S. NEUHOFF et A. R. LENNIE : Temperature Dependence of Rutile (TiO_2) and Geikielite (MgTiO_3) Structures Determined Using Neutron Powder Diffraction. *The Open Mineralogy Journal*, 3(1), 2009.
- [116] Z. CHENG, T. LIU, C. YANG, H. GAN, F. ZHANG et J. CHEN : Study on the electronic structures of the reduced anatase TiO_2 by the first-principle calculation. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 73(2):302–307, 2012.
- [117] S. YAMANAKA et M. MIYAKE : Study of the ternary Ti-Te-O system. *Journal of the Less Common Metals*, 159:179–189, 1990.
- [118] M. UDOVIC, M. VALANT et D. SUVOROV : Dielectric Characterization of TiO_2 - TeO_2 Binary System. *Journal of the European Ceramic Society*, 21:1735–1738, 2001.
- [119] K. FISCHER : Verfeinerung der Kristallstruktur von Benitoit $\text{BaTi}[\text{Si}_3\text{O}_9]$. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, 129(1-4):222–243, 1969.
- [120] K. S. KNIGHT : Parametrization of the crystal structures of centrosymmetric zone-boundary-tilted perovskites : an analysis in terms of symmetry-adapted basis-vectors of the cubic aristotype phase. *The Canadian Mineralogist*, 47(2):381–400, 2009.
- [121] S. KEK, M. I. AROYO, U. BISMAYER, C. SCHMIDT, K. EICHHORN et H. G. KRANE : The two-step phase transition of titanite, CaTiSiO_5 : a synchrotron radiation study. 1997.

- [122] T. YAMANAKA : Structural changes induced by lattice-electron interactions : SiO_2 stishovite and FeTiO_3 ilmenite. *Journal of Synchrotron Radiation*, 12(Pt 5):566–576, 2005.
- [123] A. A. ZOLOTAREV, S. V. KRIVOVICHEV et V. N. YAKOVENCHUK : Refinement of the mangan-neptunite crystal structure. *Geology of Ore Deposits*, 49(8):835–838, 2007.
- [124] J. R. GÜNTHER et G. B. JAMESON : Orthorhombic barium orthotitanate, α' - Ba_2TiO_4 . *Acta Crystallographica Section C : Crystal Structure Communications*, 40(2):207–210, 1984.
- [125] K. K. WU et I. D. BROWN : The crystal structure of β -barium orthotitanate, β - BaTi_2O_4 , and the bond strength–bond length curve of TiO . *Acta Crystallographica Section B : Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 29(9):2009–2012, 1973.
- [126] B. M. GATEHOUSE : Structure of CsAlTiO_4 — a compound with TiO_4 tetrahedra. *Acta Crystallographica Section C*, 45(11):1674–1677, 1989.
- [127] J. KISSEL et R. HOPPE : Zum Aufbau von $\text{K}_6\text{Ti}_2\text{O}_7$. *Journal of the less-common metals*, 158:327–337, 1990.
- [128] J. KISSEL et R. HOPPE : Zum Aufbau von $\text{Na}_4[\text{TiO}_4]$. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 582(1):103–110, 1990.
- [129] C. WEISS et R. HOPPE : Was heißt eigentlich Festkörper ?? . Neue molekulare Aspekte am Beispiel $\text{Rb}_2[\text{TiO}_3]$. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 622(6):1019–1026, 1996.
- [130] K. IJIMA, F. MARUMO, M. KIMURA et T. KAWAMURA : Structure of a ferroelastic crystal $\text{Ba}_2\text{TiGe}_2\text{O}_8$ and its thermal phase transition. *Nippon Kagaku Kaishi*, 1981(10):1557–1563, 1981.
- [131] Y. OCHI : Fresnoite crystal structure in glass-ceramics. *Materials Research Bulletin*, 41(4):740–750, 2006.
- [132] J. YU, S. KOHARA, K. ITOH, S. NOZAWA, S. MIYOSHI, Y. ARAI, A. MASUNO, H. TANIGUCHI, M. ITOH, M. TAKATA, T. FUKUNAGA, S. KOSHIHARA, Y. KUROIWA et S. YODA : Comprehensive Structural Study of Glassy and Metastable Crystalline BaTi_2O_5 . *Chemistry of Materials*, 21(2):259–263, 2009.
- [133] R. WERTHMANN et R. HOPPE : Ein neues einfaches Titanat : KNaTiO_3 . *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 523(4):54–62, 1985.
- [134] A. M. T. BELL et C. M. B. HENDERSON : Sr-fresnoite determined from synchrotron X-ray powder diffraction data. *Acta Crystallographica Section E : Structure Reports Online*, 69(Pt 1):i1, 2012.

- [135] J. C. SABADEL : *Domaine vitreux dans le système $\text{TeO}_2\text{-BaO-TiO}$: synthèses, approche structurale, propriétés optiques non linéaires*. Thèse, Montpellier II, 1997.
- [136] J. C. SABADEL, P. ARMAND, D. CACHAU-HERREILLAT, P. BALDECK, O. DOCLOT, A. IBANEZ et E. PHILIPPOT : Structural and Nonlinear Optical Characterizations of Tellurium Oxide-Based Glasses : $\text{TeO}_2\text{-BaO-TiO}_2$. *Journal of Solid State Chemistry*, 132(2):411–419, 1997.
- [137] M. A. VILLEGAS et J. M. F. NAVARRO : Physical and structural properties of glasses in the $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ system. *Journal of the European Ceramic Society*, 27(7):2715–2723, 2007.
- [138] N. GHRIPI, M. DUTREILH-COLAS, J.-R. DUCLÈRE, T. HAYAKAWA, J. CARREAUD, R. KARRAY, A. KABADOU et P. THOMAS : Thermal, optical and structural properties of glasses within the $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZnO}$ system. *Journal of Alloys and Compounds*, 622:333–340, 2015.
- [139] J. C. SABADEL, P. ARMAND, P. E. LIPPENS, D. CACHAU-HERREILLAT et E. PHILIPPOT : Mössbauer and XANES of $\text{TeO}_2\text{-BaO-TiO}_2$ glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 244(2):143–150, 1999.
- [140] F. FARGES : Coordination of Ti^{4+} in silicate glasses : A high-resolution XANES spectroscopy study at the Ti Kedge. *American Mineralogist*, 82(1-2):36–43, 1997.
- [141] O. L. G. ALDERMAN, L. B. SKINNER, C. J. BENMORE, A. TAMALONIS et J. K. R. WEBER : Structure of molten titanium dioxide. *Physical Review B*, 90(9), 2014.
- [142] L. B. SKINNER, C. J. BENMORE, J. K. R. WEBER, J. DU, J. NEUEFEIND, S. K. TUMBER et J. B. PARISE : Low cation coordination in oxide melts. *Physical Review Letters*, 112(15):157801, 2014.
- [143] O. NOGUERA : *Propriétés structurales, vibrationnelles et diélectriques de matériaux à base d'oxyde de tellure*. Thèse, Limoges, 2003.
- [144] O. NOGUERA, T. MERLE-MÉJEAN, A. MIRGORODSKY, M. B. SMIRNOV, P. THOMAS et J. C. CHAMPARNAUD-MESJARD : Vibrational and structural properties of glass and crystalline phases of TeO_2 . *Journal of Non-Crystalline Solids*, 330(1-3):50–60, 2003.
- [145] T. L. TRAN et C. SELLA : Etude par microscopie électronique de la structure des silicates de sodium vitreux. *C. R. Acad. Sc. Paris*, 258:4234, 1964.
- [146] T. L. TRAN : Étude par diffraction des rayons X et par spectrométrie infrarouge des produits de dévitrification des silicates de sodium à l'état vitreux. *Bulletin de Minéralogie*, 88(2):219–222, 1965.
- [147] E. A. PORAI-KOSHITS et V. I. AVERJANOV : Primary and secondary phase separation of sodium silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1(1):29–38, 1968.

- [148] B. R. WHEATON et A. G. CLARE : Evaluation of phase separation in glasses with the use of atomic force microscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353(52):4767–4778, 2007.
- [149] L. PORTAL : *Contribution à l'étude structurale de verres d'oxydes de tellure et de thallium par diffusion totale des rayons X*. Rapport, Limoges, 2009.
- [150] C. L. FARROW, P. JUHAS, J. W. LIU, D. BRYNDIN, E. S. BOŽIN, J. BLOCH, Th PROFFEN et S. J. L. BILLINGE : PDFfit2 and PDFgui : computer programs for studying nanostructure in crystals. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 19(33):335219, 2007.
- [151] S. LE ROUX et P. JUND : Ring statistics analysis of topological networks : New approach and application to amorphous GeS₂ and SiO₂ systems. *Computational Materials Science*, 49(1):70–83, 2010.
- [152] O. MASSON et P. THOMAS : Exact and explicit expression of the atomic pair distribution function as obtained from X-ray total scattering experiments. *Journal of Applied Crystallography*, 46(2):461–465, 2013.
- [153] R. MAYET : *Propriétés structurales de nanocristaux d'oxydes métalliques : utilisation de la diffusion totale des rayons X et des calculs quantiques*. Thèse, Limoges, 2008.
- [154] O. MASSON : pyTSRedX, a data reduction program to obtain the atomic pair distribution function (PDF) from X-ray total scattering data, 2018.
- [155] A. SMEKAL : Zur Quantentheorie der Dispersion. *Naturwissenschaften*, 11(43):873–875, 1923.
- [156] C. V. RAMAN et K. S. KRISHNAN : A New Type of Secondary Radiation. *Nature*, 121(3048):501–502, 1928.
- [157] L. MANDELSTAM et G. LANDSBERG : Eine neue Erscheinung bei der Lichtzerstreuung in Krystallen. *Naturwissenschaften*, 16(28):557–558, 1928.
- [158] Y. ANDOH, N. YOSHII, K. FUJIMOTO, K. MIZUTANI, H. KOJIMA, A. YAMADA, S. OKAZAKI, K. KAWAGUCHI, H. NAGAO, K. IWAHASHI, F. MIZUTANI, K. MINAMI, S. ICHIKAWA, H. KOMATSU, S. ISHIZUKI, Y. TAKEDA et M. FUKUSHIMA : MODYLAS : A Highly Parallelized General-Purpose Molecular Dynamics Simulation Program for Large-Scale Systems with Long-Range Forces Calculated by Fast Multipole Method (FMM) and Highly Scalable Fine-Grained New Parallel Processing Algorithms. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 9(7):3201–3209, 2013.
- [159] M. BORN et T. von KARMAN : On fluctuations in spatial grids. *Phisikalische Zeitschrift*, 13(18):297–309, 1912.

- [160] M. P. ALLEN et D. J. TILDESLEY : *Computer Simulation of Liquids*. Clarendon Press, 1989.
- [161] S. LE ROUX et V. PETKOV : *ISAACS* – interactive structure analysis of amorphous and crystalline systems. *Journal of Applied Crystallography*, 43(1):181–185, 2010.
- [162] J. C. BUTCHER : *Numerical methods for ordinary differential equations*. Wiley, Chichester, England ; Hoboken, NJ, 2nd ed édition, 2008.
- [163] L. VERLET : Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules. *Physical Review*, 159(1):98–103, 1967.
- [164] F. Y. FRAIGE et P. A. LANGSTON : Integration schemes and damping algorithms in distinct element models. *Advanced Powder Technology*, 15(2):227–245, 2004.
- [165] W. C. SWOPE, H. C. ANDERSEN, P. H. BERENS et K. R. WILSON : A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules : Application to small water clusters. *The Journal of Chemical Physics*, 76(1):637–649, 1982.
- [166] I. T. TODOROV, W. SMITH, K. TRACHENKO et M. T. DOVE : DL_poly_3 : new dimensions in molecular dynamics simulations via massive parallelism. *Journal of Materials Chemistry*, 16(20):1911–1918, 2006.
- [167] K. KORCHAGINA : *Etude par dynamique moléculaire des propriétés structurales, dynamiques et thermodynamiques d'agrégats moléculaires*. Thèse, Toulouse 3, 2016.
- [168] J. W. GIBBS : *Elementary principles in statistical mechanics*. Charles Scribner's Sons, 1902.
- [169] H. C. ANDERSEN : Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. *The Journal of Chemical Physics*, 72(4):2384–2393, 1980.
- [170] H. J. C. BERENDSEN, J. P. M. POSTMA, W. F. van GUNSTEREN, A. DI NOLA et J. R. HAAK : Molecular dynamics with coupling to an external bath. *The Journal of Chemical Physics*, 81(8):3684–3690, 1984.
- [171] S. NOSÉ et M. L. KLEIN : Constant pressure molecular dynamics for molecular systems. *Molecular Physics*, 50(5):1055–1076, 1983.
- [172] S. NOSÉ : A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Molecular Physics*, 52(2):255–268, 1984.
- [173] S. NOSÉ : A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *The Journal of Chemical Physics*, 81(1):511–519, 1984.
- [174] W. G. HOOVER : Canonical dynamics : Equilibrium phase-space distributions. *Physical Review A*, 31(3):1695–1697, 1985.
- [175] G. BUSSI et M. PARRINELLO : Stochastic thermostats : comparison of local and global schemes. *Computer Physics Communications*, 179(1):26–29, 2008.

- [176] S. E. FELLER, Y. ZHANG, R. W. PASTOR et B. R. BROOKS : Constant pressure molecular dynamics simulation : The Langevin piston method. *The Journal of Chemical Physics*, 103(11):4613–4621, 1995.
 - [177] Y. LIN, D. PAN, J. LI, L. ZHANG et X. SHAO : Application of Berendsen barostat in dissipative particle dynamics for nonequilibrium dynamic simulation. *The Journal of Chemical Physics*, 146(12):124108, 2017.
 - [178] S. MELCHIONNA, G. CICCOTTI et B. LEE HOLIAN : Hoover *NPT* dynamics for systems varying in shape and size. *Molecular Physics*, 78(3):533–544, 1993.
 - [179] G. J. MARTYNA, D. J. TOBIAS et M. L. KLEIN : Constant pressure molecular dynamics algorithms. *The Journal of Chemical Physics*, 101(5):4177–4189, 1994.
 - [180] M. PARRINELLO et A. RAHMAN : Polymorphic transitions in single crystals : A new molecular dynamics method. *Journal of Applied Physics*, 52(12):7182–7190, 1981.
 - [181] B. G. DICK et A. W. OVERHAUSER : Theory of the Dielectric Constants of Alkali Halide Crystals. *Physical Review*, 112(1):90–103, 1958.
 - [182] J. D. GALE et A. L. ROHL : The General Utility Lattice Program (GULP). *Molecular Simulation*, 29(5):291–341, 2003.
 - [183] H. OGI, M. FUKUNAGA, M. HIRAO et H. LEDBETTER : Elastic constants, internal friction, and piezoelectric coefficient of α -TeO₂. *Physical Review B*, 69(2):024104, 2004.
 - [184] Q. LIU, Z. LIU, L. FENG et H. TIAN : First-principles study of structural, elastic, electronic, and optical properties of γ -TeO₂. *Physica B : Condensed Matter*, 405(15):3159–3163, 2010.
 - [185] S. M. WOODLEY, P. D. BATTLE, J. D. GALE et C. R. A. CATLOW : The prediction of inorganic crystal structures using a genetic algorithm and energy minimisation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1(10):2535–2542, 1999.
 - [186] T. S. BUSH, J. D. GALE, C. R. A. CATLOW et P. D. BATTLE : Self-consistent interatomic potentials for the simulation of binary and ternary oxides. *Journal of Materials Chemistry*, 4(6):831–837, 1994.
 - [187] M. S. ISLAM, S. LAZURE, R. N. VANNIER, G. NOWOGROCKI et G. MAIRESSE : Structural and computational studies of Bi₂WO₆ based oxygen ion conductors. *Journal of Materials Chemistry*, 8(3):655–660, 1998.
 - [188] D. J. BINKS : *Computational Modelling of Zinc Oxide and Related Oxide Ceramics*. Thèse, University of Surrey, 1994.
 - [189] C. R. A. CATLOW : CATLOW library - collection of potentiels based around the Catlow oxygen-oxygen potential. <https://www.ucl.ac.uk/klmc/Potentials/Library/catlow.lib>.
-

- [190] M. SIERKA et J. SAUER : Structure and reactivity of silica and zeolite catalysts by a combined quantum mechanics-shell-model potential approach based on DFT. *Faraday Discussions*, 106(0):41–62, 1997.
- [191] L. TORZUOLI, A. BOUZID, P. THOMAS et O. MASSON : An enhanced core–shell interatomic potential for Te–O based oxides. *Materials Research Express*, 7(1):015202, 2020.
- [192] L. PAULING : The principles determining the structure of complex ionic crystals. *Journal of the American Chemical Society*, 51(4):1010–1026, 1929.
- [193] G. DONNAY et R. ALLMANN : How to recognize O^{2-} , OH^- , and H_2O in crystal structures determined by X-rays. *American Mineralogist*, 55(5-6):1003–1015, 1970.
- [194] I. D. BROWN et R. D. SHANNON : Empirical bond-strength–bond-length curves for oxides. *Acta Crystallographica Section A : Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography*, 29(3):266–282, 1973.
- [195] F. MOHRI : A new relation between bond valence and bond distance. *Acta Crystallographica Section B : Structural Science*, 56(4):626–638, 2000.
- [196] I. D. BROWN et D. ALTERMATT : Bond-Valence Parameters Obtained from a Systematic Analysis of the Inorganic Crystal Structure Database. *Acta crystallographica*, B41:244 – 247, 1985.
- [197] S. ADAMS : Relationship between bond valence and bond softness of alkali halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section B*, 57(3):278–287, 2001.
- [198] S. ADAMS : softness sensitive bond valence parameters. <http://www.softbv.net/>.
- [199] D. HAMANI : *Cristallochimie de matériaux à base de dioxyde de tellure : vers un modèle structural pour l'étude des composés vitreux*. Thèse, Limoges, 2010.
- [200] G. DURIN : gdurin/pyFitting, 2011.

Étude de la structure des verres des systèmes $\text{TeO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Tl}$) par diffusion totale des rayons X et dynamique moléculaire

Ce travail de thèse constitue une contribution à la compréhension de la structure de verres à base de TeO_2 , notamment au sein des systèmes binaires $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$ et $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O}$. La spectroscopie Raman et la diffusion totale des rayons X (extraction des fonctions de distribution de paires) ont permis de déterminer que la structure du verre évolue fortement avec l'ajout de Tl_2O tandis que l'ajout de TiO_2 n'entraîne pas d'évolution structurale significative.

Des simulations par dynamique moléculaire sont réalisées pour la première fois dans le système $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$. Pour cela, nous avons affiné un jeu de potentiels interatomiques Te(IV)-O transférable aux matériaux tellurites, permettant de reproduire les structures des polymorphes de TeO_2 ainsi que celles de plus d'une douzaine de composés cristallins à base de TeO_2 . La structure simulée du verre pur TeO_2 est composé majoritairement d'unités TeO_4 et TeO_3 , engendrant une coordinence de l'atome Te de 3,71, inférieure à celle dans les polymorphes de TeO_2 . L'ajout de TiO_2 renforce la connectivité du réseau tellurite *via* la diminution de la proportion d'atomes O terminaux et la création de ponts Te-O-X (avec $\text{X} = \text{Te}, \text{Ti}$), ce qui justifierait une amélioration des propriétés mécaniques et thermiques de ces verres.

Mots-clefs : dioxyde de tellure TeO_2 , verres tellurites, structure de verre, dioxyde de titane TiO_2 , fonction de distribution de paires (PDF), dynamique moléculaire classique, simulation, potentiel interatomique (IAP), séparation de phases, microségrégation

Structural study of $\text{TeO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Tl}$) glasses by X-ray total scattering and molecular dynamics

This work aims to improve the structural description of the pure TeO_2 glass and to give an insight of the structure of $\text{TeO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$ binary glasses ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Tl}$) by means of X-ray total scattering experiments and molecular dynamics (MD) simulations. We were able to determine, *via* Raman spectroscopy and X-ray total scattering experiments, that Tl_2O causes the depolymerization of the glass structure whereas the addition of TiO_2 leads to the conservation of Te(IV) environments.

The MD simulations of the pure TeO_2 glass and glasses within the $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$ system are carried out. First, we refined the Te(IV)-O interatomic potentials allowing us to reproduce TeO_2 polymorphs as well as 14 crystalline structures containing TeO_2 . It was then demonstrated that the TeO_2 glass consists largely of TeO_4 and TeO_3 units, giving a coordination number of 3.71, lower than that in the TeO_2 polymorphs. Adding TiO_2 tends to reinforce the connectivity within the tellurite framework *via* the reduction of the number of non-bridging oxygen atoms and the creation of Te-O-X bridges (with $\text{X} = \text{Te}, \text{Ti}$), which would justify the improvement of mechanical and thermal resistance of these glasses.

Keywords : tellurium dioxide TeO_2 , tellurite glasses, glass structure, titanium dioxide TiO_2 , pair distribution function (PDF), classical molecular dynamics, simulation, interatomic potential (IAP), phase separation, microsegregation