

50376
1992
167

50376
1992
167

N° d'ordre : 984

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR

Mention : SPECTROCHIMIE

par

Samira KHATIR

**SYNTHESE, CARACTERISATIONS ET APPROCHES
STRUCTURALES PAR SPECTROMETRIES DE VIBRATION DE
NOUVEAUX VERRES OXYCHLORES A BASE D'OXYDE DE TELLURE**

Soutenu le 28 Septembre 1992 devant la Commission d'Examen

Membres de Jury : MM. J. PORTIER, Président et Rapporteur

B. CHAMPAGNON, Rapporteur

Mme S. TURRELL, Examineur

MM. M. DRACHE, Examineur

G. TURRELL, Examineur

Mme A. LORRIAUX, Examineur

MM. P. DHAMELINCOURT, Examineur

F. ROMAIN, Membre Invité



A mon cher père

A ma chère mère

A mes frères

A mes sœurs

A tous ceux qui me sont chers

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman du C.N.R.S. dirigé par Monsieur J. CORSET, Directeur de Recherches.

Je remercie Monsieur J. CORSET, Directeur d'Institut au C.N.R.S. de m'avoir accueillie dans son Laboratoire.

Je tiens à exprimer ma profonde et sincère gratitude Monsieur J. Portier, Directeur de Recherche au Laboratoire de Chimie du Solide à l'Université de Bordeaux I pour l'intérêt qu'il a accordé à ce travail et pour l'honneur qu'il me fait en acceptant d'être Président et Rapporteur de ce mémoire.

Monsieur B. CHAMPAGNON, Professeur à l'Université de Lyon I, a accepté volontier d'être rapporteur de ce mémoire. Je lui exprime mes plus vifs remerciements.

Je remercie chaleureusement Madame A. LORRIAUX, Ingénieur de Recherche, au C.N.R.S. et examinateur de ce mémoire, de m'avoir aidée au cours de cette étude.

Que Monsieur P. DHAMELINCOURT, Professeur à Lille I, et Monsieur M. DRACHE, Chargé de Recherche, qui ont bien voulu examiner ce travail, trouvent ici l'expression de ma sincère gratitude.

Mes vifs remerciements vont également à Monsieur F. ROMAIN, Ingénieur d'études au C.N.R.S. qui a toujours porté un vif intérêt à nos recherches. Je le remercie d'avoir accepté de participer à ce jury.

Cette étude a été dirigée par Madame S. TURRELL, Maître de conférences à l'Université de Lille I. Je tiens à la remercier pour l'expérience et les conseils dont elle m'a fait bénéficier.

Je tiens également à remercier Monsieur G TURRELL, Professeur à l'Université de Lille I, d'avoir accepté d'examiner ce travail de m'avoir fait bénéficier de ces connaissances dans le domaine de la spectroscopie moléculaire.

Mes remerciements vont aussi, à tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation matérielle et scientifique de cette thèse, en particulier, Monsieur J.P. WIGNACOURT, Professeur à l'Université de Lille, Monsieur P. CONFLANT, Maître de conférences à l'université de Lille et Madame S. ROSSIGNOL.

SOMMAIRE

	Page
INTRODUCTION	3
CHAPITRE I : PARTIE EXPERIMENTALE	15
<u>I-1 : Composés initiaux</u>	15
<u>I-2 : Méthodes de préparation</u>	17
<u>I-3 : Analyses thermiques</u>	17
<u>I-4 : Diffusion Raman</u>	20
<u>I-5 : Transmission infrarouge</u>	21
CHAPITRE II : ETUDE DES COMPOSES INITIAUX	22
<u>II-1 : Données structurales des oxydes et chlorures (composés initiaux)</u>	22
II-1-1 : Oxyde de tellure cristallin	22
II-1-2 : Oxyde de tellure vitreux	27
II-1-3 : Oxydes et chlorures métalliques	28
<u>II-2 : Dénombrement des modes de phonons à $k=0$</u>	32
II-2-1 : Définitions	32
II-2-2 : Application	34
CHAPITRE III : CALCUL DU CHAMP DE FORCE	46
<u>III-1 : Calcul algébrique du champ de force de l'oxyde de tellure à $k=0$</u>	47

III-1-1 : Introduction	47
III-1-2 : Méthode de Wilson	48
<u>III-2 : Application de la méthode GF à l'oxyde de tellure</u>	<u>52</u>
III-2-1 : Coordonnées cartésiennes génératrices	53
III-2-2 : Coordonnées de symétrie	55
<u>III-3 : Application numérique du champ de force</u>	<u>58</u>
III-3-1 : Calcul des constantes de force	58
III-3-2 : Valeurs des fréquences calculées et distribution de l'énergie potentielle	60
CHAPITRE IV : ETUDES DES SYSTEMES VITREUX $\text{TeO}_2\text{-MO-MCl}_2$...	65
<u>IV-1 : Détermination des compositions initiales des mélanges $\text{TeO}_2\text{-MO-MCl}_2$ à partir desquelles un verre est obtenu:</u>	<u>66</u>
<u>IV-2 : Résultats spectroscopiques</u>	<u>69</u>
IV-2-1 : Influence de la nature des creusets	69
IV-2-2 : Influence de la nature du cation M^{2+}	74
IV-2-3 : Influence de la composition chimique du système vitreux	77
CHAPITRE V : INTERPRETATION DES SPECTRES DE VIBRATION .	95
<u>V-1 : Région des hautes fréquences ($200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$)</u>	<u>96</u>
<u>V-2 : Région de très basses fréquences</u>	<u>102</u>
CHAPITRE VI : ANALYSE DES SPECTRES RAMAN EN FONCTION DE LA TEMPERATURE	115
CONCLUSION	133

INTRODUCTION

Le verre est l'un des matériaux les plus anciens. Il a été utilisé dans la haute antiquité (3000 ans avant J.C) par les Egyptiens et les Perses qui l'élaboraient à des fins décoratives (utilisation du verre en morceaux taillés pour la fabrication des perles et des objets de bijouterie). Il s'agissait surtout de verres silico-sodo-calciques [1-2]. On peut considérer que le mot "verre" désigne un état défini de la matière caractérisé par une absence d'ordre à longue distance et présentant un phénomène de transition vitreuse. Les verres sont essentiellement des solides amorphes obtenus par figeage de liquides surfondus. En effet, dans la nature, la vitrification survient en général seulement lorsque la lave fondue arrive à la surface de la croûte terrestre et y subit un brutal refroidissement [2]. Pour cette raison, les verres naturels sont très rares, et par conséquent, une très grande attention a été prêtée à la recherche de verres artificiels et à l'amélioration de leurs propriétés. De nombreux développements ont marqué l'industrie de verre, depuis la vitrification du sable enduit de potasse (15^{ème} siècle avant J.C.) en passant par le soufflage inventé à Phénice (50^e avant J.C.) et la stimulation de l'art du verre coloré par l'Eglise (13^{ème} siècle après J.C.). Au 17^{ème} siècle, nous assistions, en Bohême au développement d'un verre à teneur élevée en oxyde de plomb : le cristal, ainsi qu'à la création de l'usine Saint Gobain orientée vers la fabrication industrielle de verres plats. La fin du 18^{ème} siècle a été marquée par le remplacement des alcalins naturels par la soude obtenue à partir du sel marin (19^{ème} siècle), et à l'ajout de la chaux pour augmenter la durabilité chimique [2].

Vers la fin du 19^{ème} siècle, un nombre spectaculaire de nouveaux verres a été créé grâce à un groupe de chercheurs allemands, Abbe, Schott et Zeiss qui diversifiaient la composition de verres optiques par l'introduction systématique de nombreux oxydes.

Une dizaine d'années plus tard, la concurrence des industries anglaises, françaises et américaines stimule l'industrie du verre. Depuis la seconde Guerre Mondiale,

l'interaction étroite entre la recherche scientifique et la technologie verrière a orienté les approches phénoménologiques vers des études de plus en plus structurales [2].

Les verres synthétiques peuvent être divisés en quatre catégories selon les propriétés qu'ils présentent :

- 1- Les verres d'oxydes comme SiO_2 [3-13], GeO_2 [9-14], B_2O_3 [15-16], Sb_2O_3 [17] et TeO_2 [18-20]. Ce type de verre possède une grande résistance au choc et se trouve par conséquent dans la catégorie présentant la meilleure dureté.
- 2- Les verres halogénés comme BeF_2 [8,10-12] et les verres de fluorozirconates ont par contre des propriétés optiques intéressantes [21] (ils sont utilisés comme matériaux pour lasers de grande puissance dans le but de la fusion thermonucléaire.).
- 3- Les verres du troisième groupe sont constitués par des éléments S, Se et Te qui peuvent être associés aux éléments Si et Ge [22-24]. Ce sont des verres de chalcogénures comme As_2X_3 avec $X = \text{S, Se, Te}$ [25-26].
- 4- Des verres métalliques [2,27] comme par exemple $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{35}$, $\text{Au}_{55}\text{Cu}_{45}$, et $\text{Zr}_{72}\text{Co}_{28}$. Ce type de verre possède des propriétés mécaniques intéressantes.

Le verre est un matériau très utilisé pour ses trois qualités principales particulièrement : résistance mécanique, stabilité chimique et surtout transparence à la lumière visible ($0,4 - 0,8 \mu\text{m}$) [1]. Il est ainsi considéré comme l'un des meilleurs transmetteurs de la lumière. En effet son application se trouve dans de nombreux domaines de l'optique infrarouge comme la microchirurgie (la transmission se fait par l'intermédiaire de fibres de rayonnements chauffants afin d'atteindre des points difficilement accessibles par des techniques classiques), la médecine (application des fibres de verre transparentes dans l'infrarouge à l'endoscopie), la télécommunication (fibres optiques), et dans les domaines militaires (imagerie IR, pyrométrie), lasers et capteurs [28]. Comme ils répondent à tous ces besoins les verres d'oxydes ont retenu tout particulièrement l'attention des chercheurs.

Un effort important a été porté sur la compréhension du processus de vitrification en donnant des approches structurales, à partir desquelles sont déduits des "critères de vitrification".

Par exemple, le "critère de Goldschmidt" [29] pour la vitrification des oxydes A_mO_n est l'évaluation du rapport r_A/r_O des rayons ioniques qui doit être compris entre 0,2 et 0,4. De plus, d'après les considérations classiques de la cristalochimie, le cation doit avoir une coordinence égale à 4. Mais, une étude plus complète des différents types de verres a montré que ce critère est insuffisant. Zachariasen [30] a donc repris le problème et a postulé des conditions géométriques nécessaires à la formation des verres d'oxydes. Ces conditions sont regroupées en trois règles suivantes:

- 1 - L'échantillon doit contenir un pourcentage suffisant de cations entourés par des tétraèdres ou des triangles d'oxygènes.
- 2 - Ces tétraèdres ou triangles ne doivent avoir en commun que les sommets.
- 3 - Seuls certains atomes d'oxygène sont simplement liés à deux de ces cations et ne forment pas de nouvelles liaisons avec d'autres cations.

La première règle n'est pas toujours appliquée puisqu'il existe des verres d'oxydes à base de coordination octaédrique (verres de titanates); on a également pu vitrifier V_2O_5 formé par des groupements VO_5 [31].

Zachariasen a pu classifier les différents oxydes suivant leur participation à la formation d'un verre en trois types:

- Formateurs : oxydes qui forment le réseau vitreux.
- Modificateurs : oxydes qui ne font pas parties du réseau vitreux.
- Intermédiaires : oxydes qui peuvent jouer le rôle d'un formateur ou d'un modificateur suivant la composition chimique.

Parmi les premiers matériaux de verres étudiés on trouve la silice. La silice vitreuse est un oxyde formateur se présentant sous forme de tétraèdres SiO_4 reliés entre eux par pont oxygène [30] (voir figure 1).

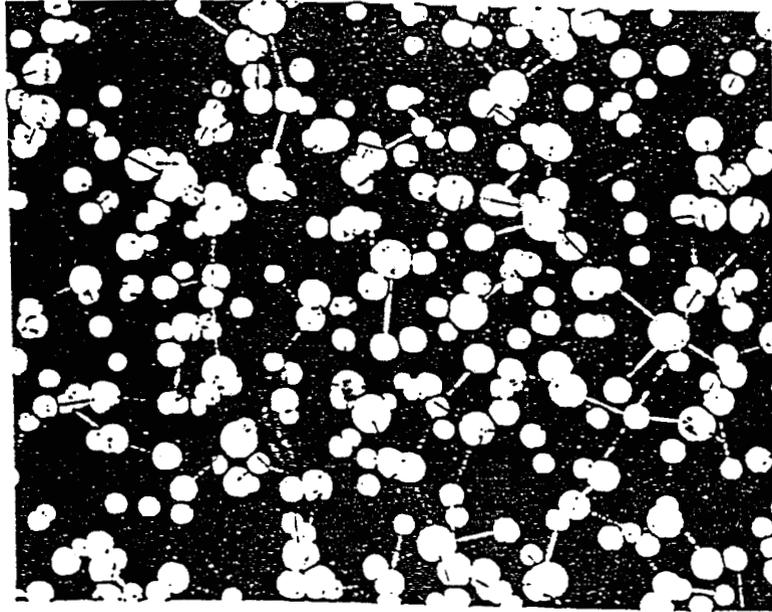


Figure 1: Modèle de l'arrangement atomique dans la silice vitreuse.

C'est ce modèle structural qui fût proposé par Zachariasen. Une structure semblable a été supposée pour GeO_2 vitreux et pour divers verres comme BeF_2 , ZnCl_2 et GeS_2 [32].

L'association des formateurs avec d'autres oxydes pouvant être soit modificateurs ou intermédiaires dans les systèmes vitreux permet de changer et d'améliorer leurs propriétés. Par exemple [2]:

- MgO améliore les caractéristiques de viscosité des verres.
- BaO améliore la résistance chimique des verres en diminuant fortement leur solubilité.
- ZnO augmente la dureté des verres de silicates.
- PbO augmente l'indice de réfraction et la résistivité électrique.

Toujours, dans la recherche d'une explication pour la vitrification des oxydes, Stanworth a donné un autre critère (critère d'électronégativité) où il a pu relier l'aptitude de l'oxyde A_mO_n à vitrifier au degré de covalence de la liaison A-O. Il a tracé la courbe % d'ionité = $f(x_A - x_O)$ représentée par la figure 2 où X_A et X_O représentent respectivement les valeurs d'électronégativité des atomes A et O.

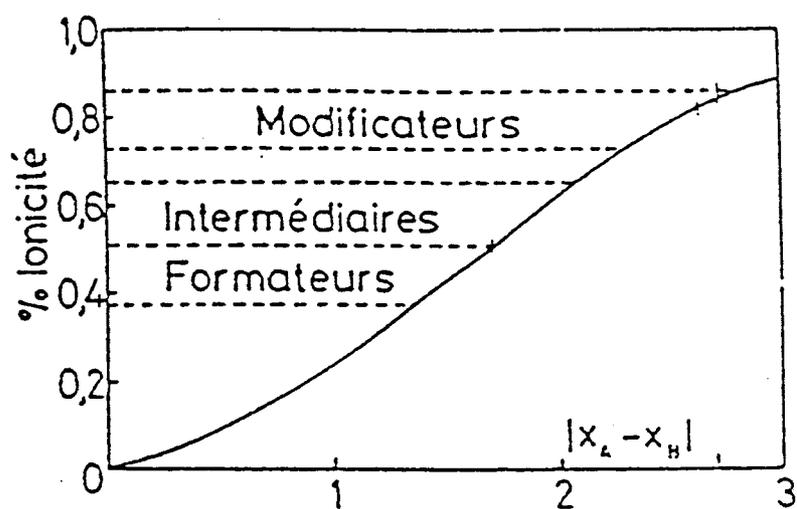


Figure 2: Estimation du degré d'ionicité de la liaison à partir des différences d'électronégativité.

Le tableau 1 donne quelques exemples d'oxydes formateurs, intermédiaires et modificateurs.

Formateur	Intermédiaire	Modificateur
B 2,0	Be 1,5	Mg 1,2
Si 1,8	Al 1,5	Ca 1,0
P 2,1	Ti 1,6	Sr 1,0
Ge 1,8	Zn 1,6	Ba 0,9
As 2,0	Sn 1,7	Li 1,0
Sb 1,8	Pb 1,8	Na 0,9

Tableau 1: Quelques exemples des cations formant des oxydes formateurs, intermédiaires et modificateurs.[2]

Stanworth a donc remarqué que les éléments chimiques à l'état d'oxydes sont généralement considérés comme excellents formateurs de verres, ont des valeurs d'électronégativité comprise entre 1,7 et 2,1 sur l'échelle de Pauling. Par exemple le bore, le silicium, le phosphore et le germanium ayant des valeurs d'électronégativité: 2,0, 1,8, 2,1 et 1,7 respectivement forment des verres de borates, de silicates, de phosphates et de germanates. Donc par analogie, on a suggéré que puisque Te possède une valeur d'électronégativité de 2,1, l'oxyde de tellure, les tellurites ou les tellurates pourraient former des verres [18].

La vitrification de l'oxyde de tellure pur est très difficile. Elle n'est possible qu'avec l'introduction d'impuretés [19] (Très récemment un laboratoire prétend avoir obtenu un verre de TeO_2 pur [20]). Par contre, des systèmes vitreux obtenus à partir d'un mélange de TeO_2 avec d'autres oxydes sont possibles.

Les matériaux vitreux à base de TeO_2 sont des matériaux très intéressants en raison de leurs propriétés optiques et élastiques inhabituelles, d'indices de réfraction élevés dans le visible, de coefficients de transmission élevés dans l'infrarouge et d'une forte constante diélectrique. Ces caractéristiques leur confèrent un intérêt certain pour des applications pratiques.

Le système de base pour une bonne formation de verre cité par la plupart des auteurs est $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$ [33]. Ces verres possèdent un indice de réfraction extrêmement élevé et une bonne résistance chimique [34].

D'autres recherches ont été faites sur des systèmes vitreux $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ [35]; l'interprétation structurale de ces verres résulte d'études de l'atome de bore B^{11} par RMN.

Récemment, une nouvelle série de verre oxychlorés à base de TeO_2 a été mise au point. L'introduction d'halogénures de métaux lourds dans ces systèmes a permis d'élargir le domaine de transparence du visible jusqu'à $6,5 \mu\text{m}$ dans la région spectrale infrarouge [36].

Plusieurs propriétés ont été étudiées pour ces composés. Mais en raison du manque de données structurales, il est difficile de pouvoir interpréter les résultats obtenus sur la base de variations des interactions intermoléculaires.

Comme la spectroscopie vibrationnelle s'avère être une méthode intéressante dans la détermination de la structure moléculaire des phases condensées, nous avons pensé que son application à des verres faciliterait la compréhension de leurs structures amorphes lors du passage de l'état ordonné à l'état désordonné. Nous avons par conséquent employé des méthodes spectroscopiques telles que la transmission infrarouge et la diffusion Raman. La radiocristallographie a été utilisée pour confirmer la vitrification des échantillons préparés.

Une partie de notre travail ayant été consacrée à étudier l'évolution structurale des systèmes vitreux en fonction de la température, nous avons utilisé deux autres techniques, l'analyse thermique différentielle (A.T.D) et enthalpimétrie différentielle à balayage (D.S.C). Ces deux méthodes nous ont permis d'obtenir les valeurs des divers températures de transition T_g (transition vitreuse), T_c (température de cristallisation) et T_f (température de fusion).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] H.Meyer, Séminaire Chim. Etat Sol., t.7 (éd J.P Suchet) Masson et cie. S.A., edit. Paris, p.111, (1974).
- [2] J.Zarzycki, Masson, Paris 1982, Les verres et l'etat vitreux.
- [3] R.B. Sosman, Properties of silica, Reinhold (N.Y.), 1927; Phases of silica. Rutgers Univ. Press. Brunswick (N.Y.), 1065.
- [4] R.J. Bruckner, J. Non cryst. sol., 5, p.123, (1970).
- [5] L.Doris Evan, Nature 17, p.1353, (1966).
- [6] M.Tomozawa, Physics and chemistry of glasses, 13, N°.6, p.161, (1972).
- [7] C.Huang, J. Chem. Phys. 93(11), p.8180, (1990).
- [8] J.B. Bates, J. Chem.Phys., 56, N°.5, p.1910, (1971).
- [9] K.E.Lipinska-Kalita, J. Mol. Stru., 219, p.107, (1990).
- [10] R.J.Bell and P.Dean, J. Phys. C: Solid St. Phys., 3, p.2111, (1970).
- [11] R.J.Bell, J. phys. C (Proc. Phys. Soc.), 1968, Ser.2, 1, p.299, (1968).
- [12] R.J.Bell, J. Phys. C: Solid St. Phys., 4, p.1214, (1971).
- [13] K.Shiv, J. Non Crys. sol., 68, p.99, (1984).
- [14] S.Nielsen, Infrared Physics, 1, p. 21, (1961).
- [15] L.D.Pye, Borate glasses. Plenum N.Y., 1978.

- [16] J.Krogh-Moe, *Physics and Chemistry of Glasses*, 6, N° 1, (1965).
- [17] B. Dubois, H.Aomi, J.J.Videau and J.Portier, *Mat.Res.Bull.*, 19, p. 1317, (1984).
- [18] J.E.Stanworth, *Nature*.169, p.581, (1952).
- [19] G.W.Brady, *J. Chem. Phys.* 27, N° 1, (1957).
- [20] N.Mochida, *Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Rombunshi* 97 (12), p.1435, (1989).
- [21] M.Poulain, *J. Mat. Res. Bull.*, 10, p.243, (1975). *Verres réfractaires* 32, p.505, (1978).
- [22] R.M. Almeida and J.D.Mackenzie, *J. Non Cryst. Sol.*, 56, p. 63, (1983).
- [23] L.Tcheichivili, *Résumé dans Phys. Chem. Glass*, 10, 38 A, p.312, (1969).
- [24] M.J.Weber, *Apl. Phys. Lett.*, 32, p.403, (1978).
- [25] G. Lucovsky, *Phys. Rev. B*, vol.8-10, p.185, (1972).
- [26] R.J.Kobliska, *Phys. Rev. B*, 8, N° 2, (1973).
- [27] Y.Waseda, *J. Mater. Sci.*, 12, p.1927, (1977).
- [28] B. Dubois, J.Portier and J.J.Videau, *J. Optics* 15 (5), p.351, (1984).
- [29] V.M.Goldshmidt, *Skrifter Norske Videnskap Akad. (Olso)*, *Jou. Math. Naturwiss*, K1. Nr 8,7, p.156, (1926).
- [30] W.H.Zachariasen, *J. Am. Chem. Soc.* 54, p.3841, (1932).
- [31] Y.Dimitriev, *J. Non Cryst. Sol.* 95 et 96, p.937, (1987).
- [32] F.L.Galeener, *Phys. Rev.Lett.*, 37, N° 22, (1976).

[33] V.Kozhukharov and H.Burger, J. Mat. Sci., 18, p.1557, (1983).

[34] M.M.EL Zaidia, Phys. Stat. Sol., (a),, 91, p.637, (1985).

[35] H.Burger, J. Mat. Sci. 19, p.403,)1984).

[36] B.Dubois, Thèse du doctorat, Université de Bordeaux I, (1984).

CHAPITRE I

ETUDE EXPERIMENTALE

I-1: Composés initiaux:

L'oxyde de tellure TeO_2 et les divers oxydes et halogénures utilisés lors des synthèses des systèmes vitreux ont été fournis par la société Aldrich avec une pureté de 99,9%. Ces composés ont été contrôlés par diffraction des rayons X au Laboratoire de Cristallographie et Physicochimie du Solide.

I-2: Méthodes de préparation:

1ère Méthode:

Les différents systèmes $\text{TeO}_2\text{-MCl}_2$ ($M=\text{Ba,Pb,Mg}$ et Zn) ont été dans un premier temps préparés au Laboratoire de Chimie du Solide de l'Université de Bordeaux I, (l'équipe de M. J. Portier). La méthode de synthèse retenue est la suivante:

le chlorure métallique MCl_2 ($M=\text{Ba,Pb,Mg}$ et Zn) est intimement broyé avec TeO_2 (dans les proportions molaires de 70% TeO_2 et 30% MCl_2). Le mélange obtenu est placé dans un creuset de silice ou de platine. Celui-ci est chauffé à l'air à l'aide d'un bec Mecker à des températures de l'ordre de 1000 à 1200 °C pendant quelques minutes puis refroidi par trempe à l'air en le versant sur une plaque métallique.

La coloration des verres obtenus à partir de compositions identiques diffère suivant la nature du creuset de synthèse (silice ou platine).

A la fusion, d'importantes fumées se produisent en raison de la volatilisation des chlorures et d'une hydrolyse partielle selon la réaction:



Ceci a pour conséquence une variation de la composition initiale du mélange vérifiée par analyse de la composition chimique au Service Central d'Analyses du C.N.R.S.; les résultats indiquent toujours une perte des chlorures MCl_2 . A titre d'exemple, l'analyse du verre de composition initiale $0,7TeO_2-0,3MgCl_2$ conduit à la formulation $Te_{0,79}Mg_{0,21}O_{1,73}Cl_{0,12}$. Donc le produit final appartient au système ternaire $0,79 TeO_2-0,15 MgO-0,06 MgCl_2$.

2nde Méthode:

Pour éviter les problèmes rencontrés en utilisant la 1^{ère} méthode et aussi dans le but de mieux contrôler la température, nous avons essayé de réaliser la synthèse en tube fermé sous atmosphère d'azote.

L'oxyde de tellure TeO_2 , le chlorure métallique et (ou) l'oxyde métallique ($M=Pb$ et Mg), initialement broyés dans les proportions souhaitées, sont placés dans un creuset d'alumine. Ce creuset est introduit dans un large tube de quartz, sous atmosphère d'azote, à l'intérieur d'un four électrique. Ce dernier est porté à une température comprise entre 600 et 730°C (la température de synthèse dépendant de la composition du système), pendant deux heures afin d'homogénéiser le mélange. Le liquide obtenu est ensuite trempé à l'air sur une plaque métallique, la solidification du verre s'effectuant rapidement en une plaquette d'environ 2 mm d'épaisseur. Nous n'avons pas pu vaincre complètement les problèmes rencontrés en utilisant la 1^{ère} méthode, puisque nous avons observé de la suie qui se dépose sur les parois du tube. Mais nous avons néanmoins pu minimiser les pertes en MCl_2 .

Les spectres de diffraction des rayons X sur poudres qui ont été réalisés à la fois dans deux laboratoires du C.N.R.S., (Laboratoire de Chimie du Solide à l'Université de Bordeaux I et celui de Cristallographie et Physicochimie du Solide de l'Ecole Supérieure de Chimie à l'Université de Lille I), ont permis de vérifier la vitrification des échantillons obtenus.

I-3: Mesures thermiques:

Les expériences d'analyse thermique différentielle (d'ATD) sont obtenues à l'aide d'une cellule d'ATD modèle 1600, monté sur un analyseur thermique Dupont de Nemours modèle 1090 B, avec une vitesse de chauffage de 5°C/mn. Elles ont été faites sur des échantillons vitreux au Laboratoire de Cristallographie et Physicochimie du Solide. Les mesures d'enthalpimétries différentielles à balayage (D.S.C) ont été réalisées par contre au Laboratoire de Chimie du Solide (Bordeaux).

Ces expériences ont permis de déterminer la température de transition vitreuse T_g correspondant au début du phénomène endothermique de la transition; la température de recristallisation T_c correspondant au début du phénomène exothermique de la cristallisation ainsi que la température de liquidus T_f correspondant au début du phénomène endothermique de fusion des phases recristallisées.

I-4: Diffusion Raman:

Les spectres de diffusion Raman ont été réalisés dans les sections de Lille et Thiais du Laboratoire à l'aide de spectromètres identiques (RTI Dilor) équipés de lasers à Argon ou Krypton ionisé (Spectra Physics modèle 2025) et de leurs micro-calculateurs. Ces appareils comportent trois monochromateurs (focale 800 mm à réseaux holographiques plans de 1800 traits/mm) blazés à 550 nm associés suivant un montage additif. Ils ont donc l'avantage de posséder un bon taux de réjection de lumière parasite au voisinage de la raie excitatrice et sont, par conséquent, bien adaptés à l'analyse d'échantillons solides présentant des modes de vibration de très basses fréquences.

Pour irradier nos composés, nous avons utilisé les excitatrices situées à 514,5 nm, 568,2 nm et 647,1 nm avec une puissance variant de 100 à 200 mW. Les résolutions spectrales sont de l'ordre de 1 à 2 cm^{-1} suivant la longueur d'onde utilisée. Les

logiciels d'acquisition et de traitement de spectres ainsi que le couplage du spectromètre au micro ordinateur résultent en partie de travaux du Laboratoire.

Les études à température ambiante, azote liquide et de polarisation sur monocristal ont été réalisées à la section de Lille, tandis que celles à haute température ont été effectuées à la section de Thiais. Le four utilisé, adaptable sur la platine porte-échantillon, permet d'atteindre des températures de l'ordre de 600°C sans échauffer les pièces optiques qui lui sont proches. Il a été conçu et mis au point au LASIR de Thiais (F. Romain).

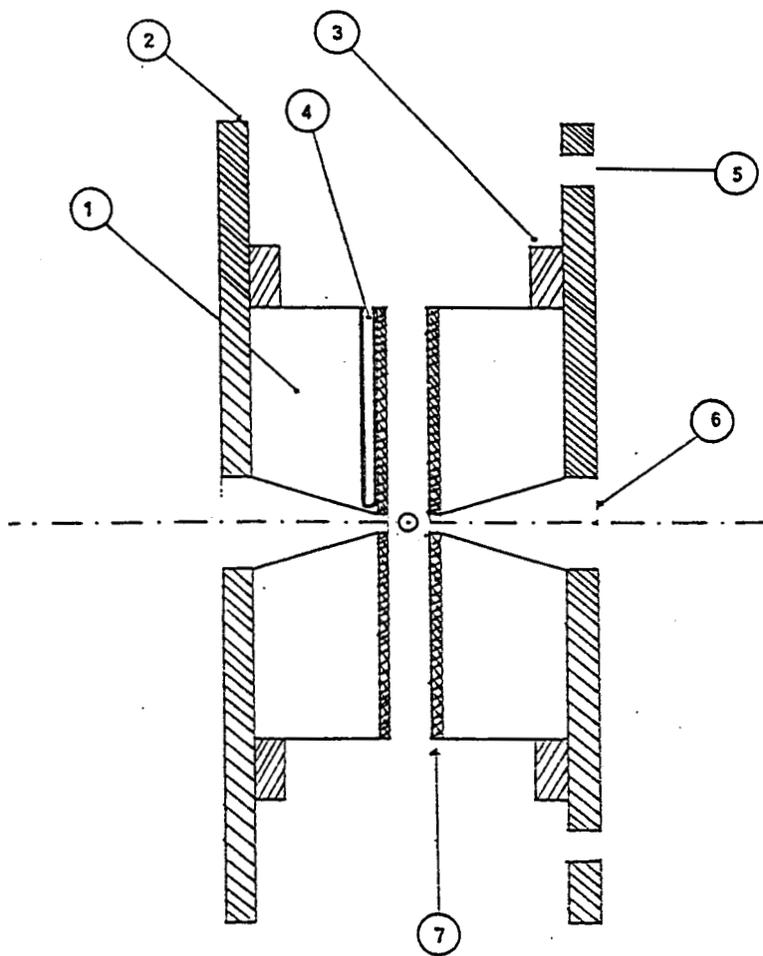
La difficulté de ces manipulations mérite une description détaillée du montage. L'échantillon, faiblement broyé, est introduit dans un tube de quartz ($\phi_i = 2$ mm) puis scellé. L'ensemble est inséré dans un tube métallique placé au sommet du four.

Le four utilisé a été construit de façon artisanale en bobinant un fil de nichrome ($\phi = 0,22$ mm) autour d'un manchon réfractaire en mullite, préalablement percé de quatre trous ($\phi = 3$ mm) disposés à angle droit (voir figure I-1). Un petit tube en quartz ($\phi_i = 1,5$ mm), destiné à recevoir un thermocouple, est accolé au tube central. Le conducteur électrique est fixé sur l'âme centrale du four à l'aide d'un ciment blanc. Ensuite on ajoute un manteau de kaolinite et son durcisseur à concurrence de l'épaisseur globale d'environ 50 mm. Après séchage complet, l'ensemble est placé dans un cylindre en alliage d'aluminium ($\phi_{int} = 50$ mm, $\phi_{ext} = 60$ mm), également percé de quatre trous pour permettre les passages du faisceau laser incident et de la lumière diffusée.

Il faut signaler les dimensions réduites de ce four pour tenir compte de la distance focale (50 mm) de la lentille d'entrée du spectromètre.

Le four ainsi constitué est installé sur un élévateur muni de deux unités de micro-déplacement (Micro Controle) suivant deux axes perpendiculaires dans un plan horizontal.

Un étalonnage thermique préalable du four a été réalisé suivant le principe du régime d'équilibre thermique: un thermocouple type K est placé au centre du four et relié à un enregistreur et pour différentes tensions de l'alimentation, on enregistre le palier thermique correspondant. Ces mesures conditionnent l'utilisation du four avec



Legende de la figure :

- 1- Manteau de Kaolinite
- 2- Enceinte métallique externe
- 3- Bague métallique de maintien et de serrage
- 4- Tube en quartz pour le logement du thermocouple de régulation
- 5- Passage du conducteur électrique
- 6- Passage optique
- 7- Tube de mullite

Fig.I-1: Schéma du four.

une régulation type P.I.D (actions proportionnelle, intégrale et dérivée), qui a été assemblée au Laboratoire à partir de différents éléments décrits ci-dessous:

-un régulateur type RexC10, fourni par la société T.C (Lyon), actionnant un relais statique sous faible tension continue (0-10 V), lui même étant inséré dans un circuit de puissance comprenant un transformateur 220 V - 55 V et un autotransformateur 0-55 V. Les avantages de ce relai résident dans le couplage opto-électronique (diode électro-luminescente et phototransistor) entre les circuits d'appel et de puissance et la commutation du triac au zéro de tension (circuit puissance), évitant ainsi les parasites radio-électriques nuisibles dans un environnement informatique.

Cette régulation peut fonctionner soit en mode "Tout ou Rien" soit en mode P.I.D. Dans ce dernier cas, on peut utiliser l'action autoréglante en option qui, à partir de conditions standards, peut modifier les paramètres afin d'affiner la précision et la stabilité du système.

Le contrôle de la température du four est assuré par un second thermocouple type K, placé contre le tube contenant l'échantillon au travers d'un trou latéral non utilisé.

Les spectres Raman, à basse température, sont obtenus avec la raie excitatrice d'un laser à Krypton, située à 568,2nm. L' échantillon à analyser est placé dans un tube de quartz et refroidi dans un cryostat classique par de l'azote liquide.

I-5: Transmission infrarouge:

Les spectres de transmission infrarouge ont été enregistrées à l'aide d'un spectromètre de Michelson Bomem type MB 122. Il s'agit d'un interféromètre à transformée de Fourier, de bonne résolution spectrale muni d'un détecteur adapté à l'IRTF à haute rapidité d'acquisition.

La poudre à analyser préalablement broyée et mélangée avec du bromure de potassium (domaine spectral de l'appareil limité à la région 400-4000 cm^{-1}) est conditionnée sous forme de pastilles sous une pression d'environ 5.10^8 N/m^2 .

CHAPITRE II

ETUDES DES COMPOSES INITIAUX

II.1: Données structurales des oxydes et chlorures (composés initiaux):

Pour faciliter la caractérisation des systèmes vitreux, nous avons décidé de commencer par l'étude des composés initiaux participant à la synthèse des verres.

II.1-1: Oxyde de tellure cristallin:

L'oxyde de tellure peut exister sous trois formes différentes, décrites par des mailles cristallines appartenant aux systèmes suivants : [1]

- orthorhombique : groupe d'espace D_{2h}^{15} (Pbca), avec huit motifs par maille,
- quadratique : groupe d'espace D_{4h}^1 (P4/mmm), avec deux entités par maille,
- quadratique : groupe d'espace D_4^4 (P4_{1,3} 2₁ 2), avec quatre édifices formulaires par maille.

La première forme cristalline, appelée aussi β TeO₂, est préparé en dissolvant le tellure dans l'acide nitrique concentré et en évaporant la solution obtenue. Le chauffage à la recristallisation de ce composé donne le troisième état cristallin [2].

Seulement dans les deux premiers cas, la structure est centrosymétrique.

L'oxyde de tellure commercial correspond à la seconde structure quadratique. Cette conclusion est justifiée par comparaison des spectres Raman et infrarouge du TeO₂ que nous avons obtenus. En effet, l'activité simultanée de certains modes en diffusion Raman et en transmission IR montre qu'il s'agit bien d'une structure non centrosymétrique (voir figure II-1 et II-2).

La maille cristalline de la paratellurite (α TeO₂) a été définie la première fois en 1949, par Stehlik et Balak [3] en faisant une étude par diffraction des rayons X.

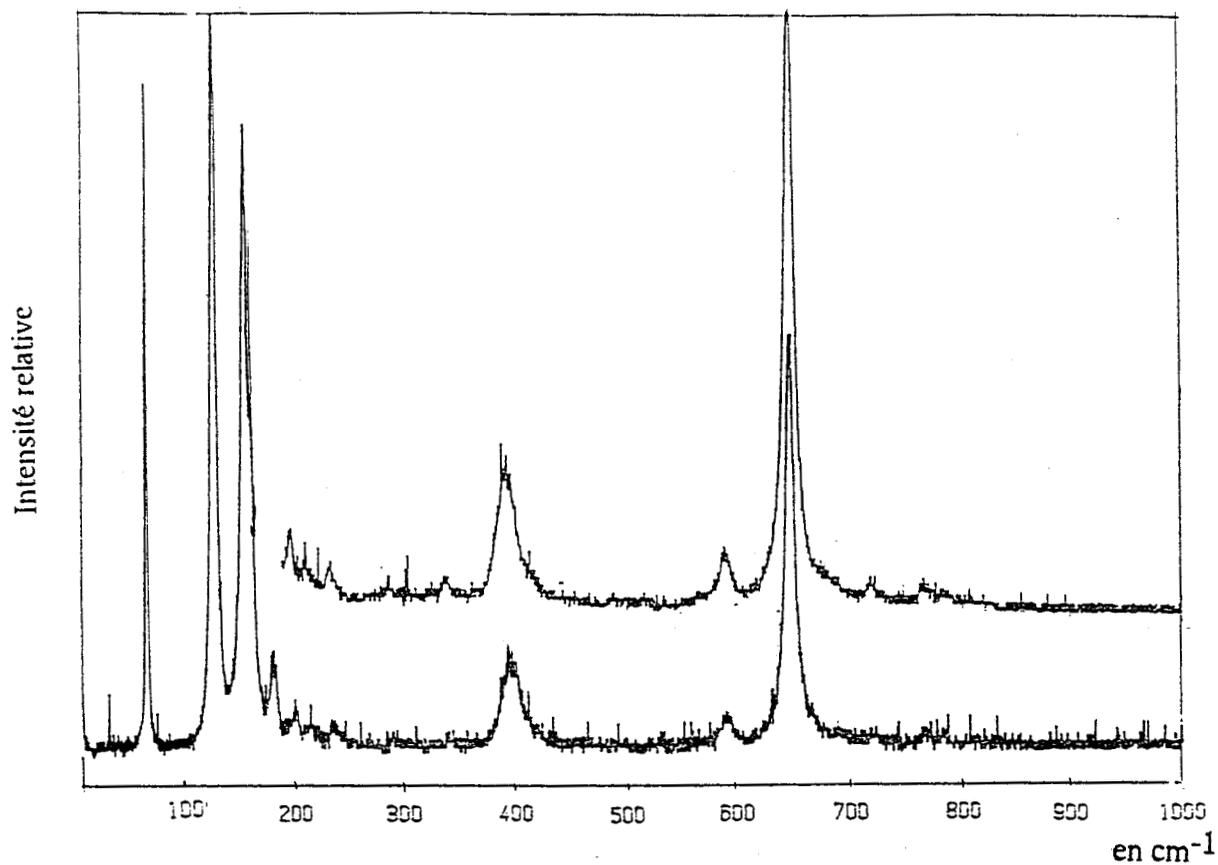


Fig.II-1: spectre de diffusion Raman du TeO₂.

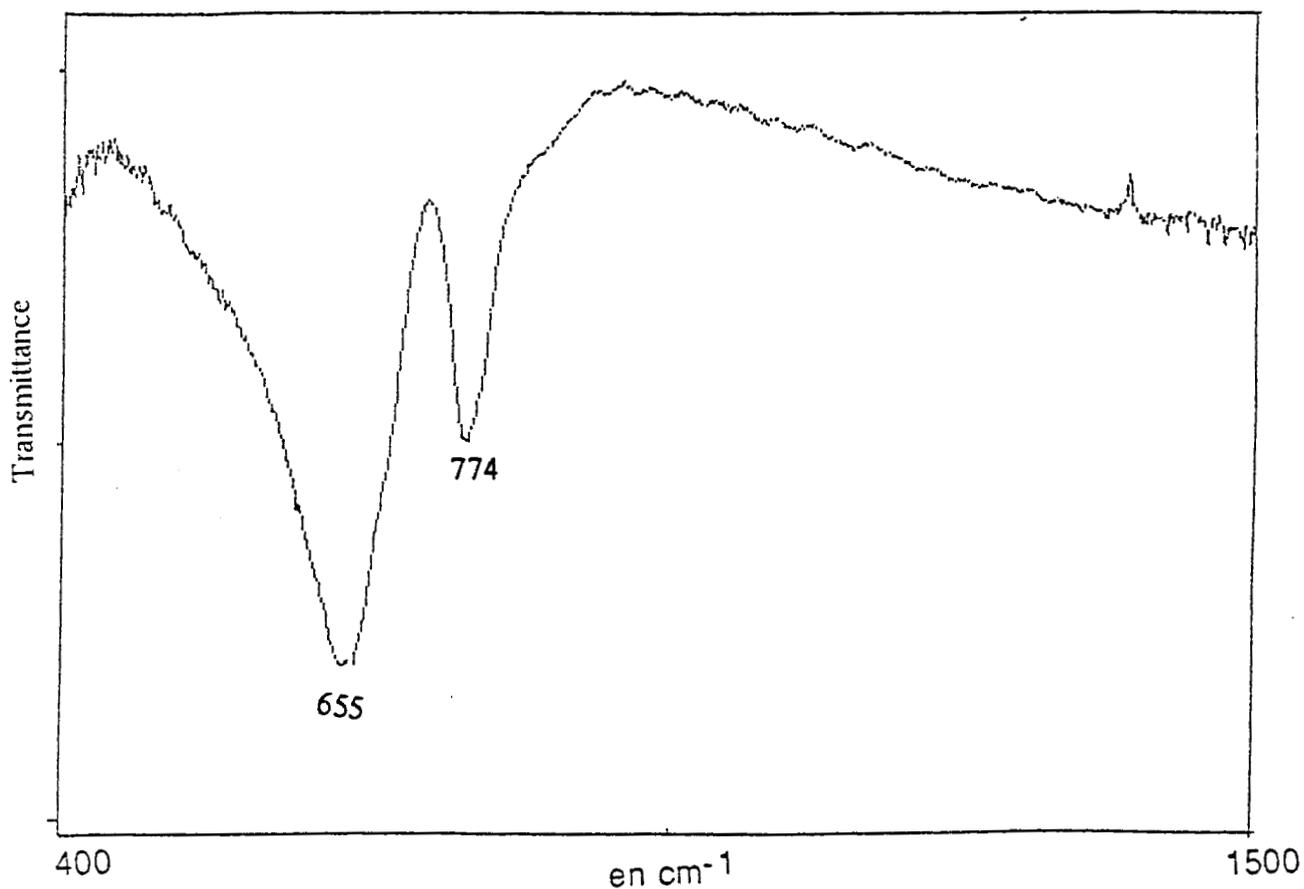


Fig.II-2: Spectre de transmission infrarouge du TeO₂.

Puis, en 1961, Leciejewicz [4] a repris le travail en appliquant la diffraction des neutrons. Les résultats obtenus ont été par la suite affinés par Lindqvist en 1968.[5]

Les paramètres de la maille, déterminés par Guinier sont les suivants:

$a=b=4,812 \text{ \AA}$ et $c=7,615 \text{ \AA}$.

Les positions des atomes du motif sont : [6]

Pour les atomes de tellure: $x/a = y/b = 0,0279$ et $z=0$.

Pour les atomes d'oxygène: $x/a = 0,145$, $y/b = 0,262$, et $z/c = 0,187$.

La structure de la paratellurite ($\alpha \text{ TeO}_2$) est assez proche de celle du rutile dont le groupe d'espace est D_{4h}^{14} (figure II-3). La différence entre les deux mailles élémentaires est le doublement de la maille de la paratellurite le long de l'axe OZ. Ce changement s'accompagne d'une légère distorsion du motif TeO_2 provoquant la disparition du centre d'inversion et le passage du groupe d'espace D_{4h} à D_4 [7,8,9].

La paratellurite est formée de bipyramides trigonales TeO_4 résultant d'une hybridation sp^3d [10,11,12] (voir figure II-4). Le plan équatorial de cette molécule est formé par deux liaisons Te-O; la troisième direction est caractérisée par le doublet électronique non liant du tellure. Les deux liaisons Te-O restantes sont, par conséquent, axiales. Deux entités TeO_4 sont reliées entre elles par un atome d'oxygène formant une liaison équatoriale pour l'une et une liaison axiale pour l'autre [10] (figure II-5).

Les résultats des études radiocristallographiques [5] de la paratellurite donnent les valeurs suivantes pour les distances Te-O:

-1,903 \AA (liaisons équatoriales)

-2,082 \AA (les liaisons axiales.)

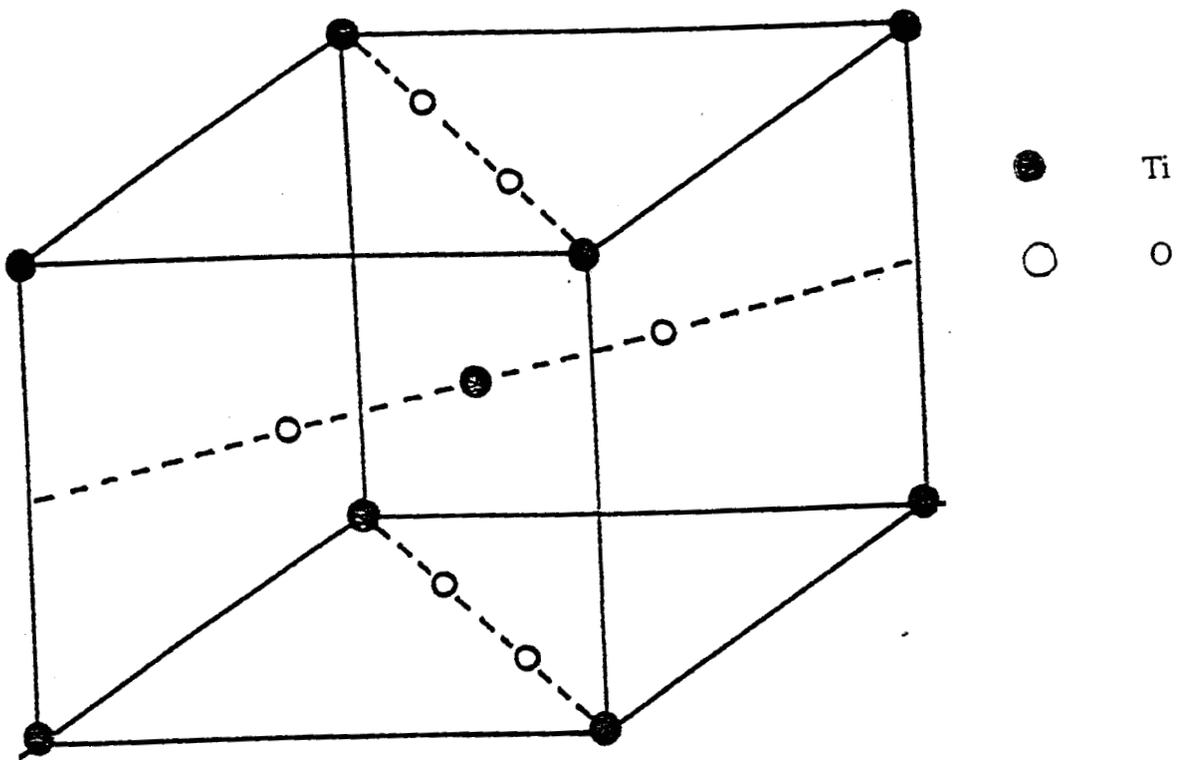


Fig.II-3: Structure de la maille du rutile.

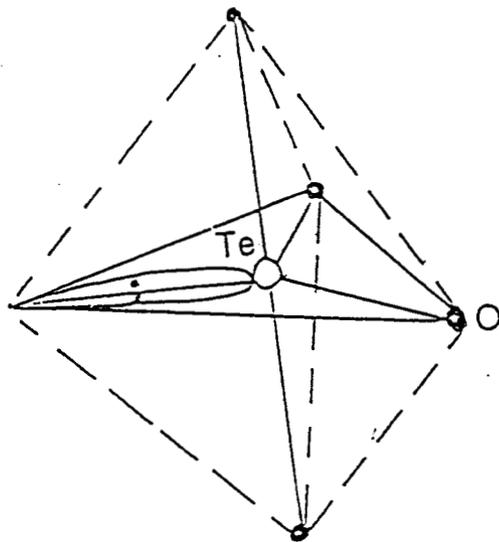


Fig.II-4: Groupement TeO_4 (bipyramide trigonale).

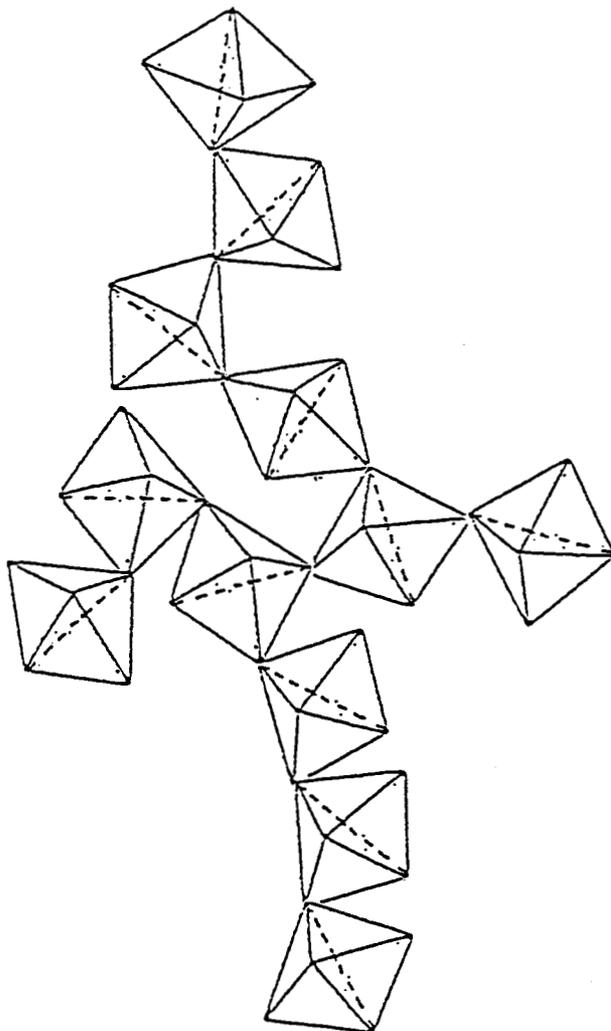


Fig.II-5: Arrangement atomique de la pararellurite.

II-1-2: Oxyde de tellure vitreux:

En 1957, BRADY [7] fait intervenir, lors de l'étude structurale de la paratellurite, les deux atomes d'oxygène situés à 2,89 Å de l'atome de tellurium, dans la détermination du nombre de coordination de Te. Il avait alors considéré que la paratellurite était formée de polyèdres octaédriques accolés par les arêtes fixant ainsi la symétrie du réseau. D'après la règle de Zachariasen [13], la transformation à l'état vitreux du TeO₂ devrait être impossible. Elle ne peut avoir lieu qu'avec l'introduction d'impuretés. L'utilisation d'une faible quantité de Li₂O comme impureté a permis à Brady de vitrifier le TeO₂.

Or, dans cette structure, l'atome de tellure ne peut pas avoir de nombre de coordination supérieur à quatre parce que les atomes d'oxygène situés à 2,89 Å de l'atome de Te sont très éloignés par rapport aux quatre autres. Donc la non-obtention d'état vitreux peut être expliquée par la présence de la paire d'électrons 5s² dans le polyèdre TeO₄ provoquant des forces répulsives.

Comme nous l'avons signalé en introduction, Mochida et ses collaborateurs [10] ont récemment déclaré avoir synthétisé un verre de TeO₂ pur dans un creuset en platine. Or l'existence d'un tel verre contredit l'hypothèse citée précédemment. Cependant, nous ne sommes pas très convaincus sur le fait que le verre obtenu soit effectivement pur. En effet, l'utilisation de ce type de creuset peut provoquer des réactions secondaires, car le platine est un excellent catalyseur réducteur, (l'influence de la nature des creusets utilisés dans les synthèses des verres sera discutée dans la suite de ce mémoire.)

M.Durand [9] a étudié l'oxyde de tellure vitreux et a suggéré que l'arrangement moléculaire de l'état vitreux diffère peu de celle de l'état cristallin. Celle-ci est toujours formée par des bipyramides trigonales TeO₄ mais qui sont orientées au hasard dans l'espace et reliées entre elles par des ponts Te-O-Te (Ce verre a été fabriqué par la firme Hoyaglas Works Ltd de Tokyo en introduisant une faible quantité d'oxyde de lithium.)

II.1-3: oxydes et chlorures métalliques:

Puisque les oxydes métalliques introduits dans un système vitreux se comportent soit comme modificateur soit comme intermédiaire suivant la nature du cation métallique (voir introduction), nous avons choisi pour notre étude structurale deux types d'oxydes l'un est modificateur, MgO et l'autre intermédiaire, PbO. Puisque nous utilisons les chlorures métalliques pour la synthèse des systèmes vitreux ternaires, nous avons retenu les chlorures de plomb $PbCl_2$ et de magnésium $MgCl_2$ que nous étudierons également.

a- Oxyde de plomb PbO:

Le protoxyde de plomb PbO , de couleur rouge, est quadratique. Son groupe spatial est [14]: $D_{4h}^7 = P4/nmm$ avec deux édifices formulaires par maille.

Les atomes de plomb sont rangés en couches, entre lesquelles viennent s'insérer les atomes d'oxygènes en formant un plan. Comme le montre la figure II-6 [14], chaque atome de plomb s'entoure de quatre atomes d'oxygènes.

Le protoxyde de plomb est dimorphe. Il subit [15] une transformation polymorphique, à $488,5\text{ }^\circ\text{C}$, en passant d'une structure quadratique (rouge) à une structure orthorhombique (jaune).

b- Oxyde de magnésium MgO:

L'oxyde de magnésium se cristallise en formant des octaèdres réguliers [16]. Les spectres aux rayons X montrent une structure cubique de type NaCl dont le paramètre de maille est:

$$a = 4,22 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

et où la distance Mg^{2+}, O^{2-} vaut $2,10 \text{ \AA}$, (voir figure II-7).

La maille élémentaire contient quatre motifs.

c- Chlorure de plomb $PbCl_2$:

Le chlorure de plomb est orthorhombique (groupe spacial $D_{2h}^{16} = Pmnb$. La maille contient quatre groupements $PbCl_2$ [17] (voir figure II-8 [18]).

Les paramètres de la maille obtenus sont les suivants:

$a = 4,535 \text{ \AA}$, $b = 7,62 \text{ \AA}$, $c = 9,05 \text{ \AA}$.

La distance Pb-Cl est de $2,46 \pm 0,02 \text{ \AA}$.

d- Chlorure de magnésium $MgCl_2$:

Le chlorure anhydre transparent possède une structure rhomboédrique analogue à celle du chlorure de cadmium (voir figure II-9). Les dimensions de la maille élémentaire contenant trois motifs sont :

$a = 6,21 \text{ \AA}$ et $\alpha = 33^\circ 36'$ [19]

La connaissance de toutes ces données structurales nous permet d'effectuer le dénombrement des modes normaux de vibration donné dans les tableaux II-2 à II-5. Ce dénombrement nous servira dans l'interprétation plus approfondie des spectres présentés dans ce chapitre.

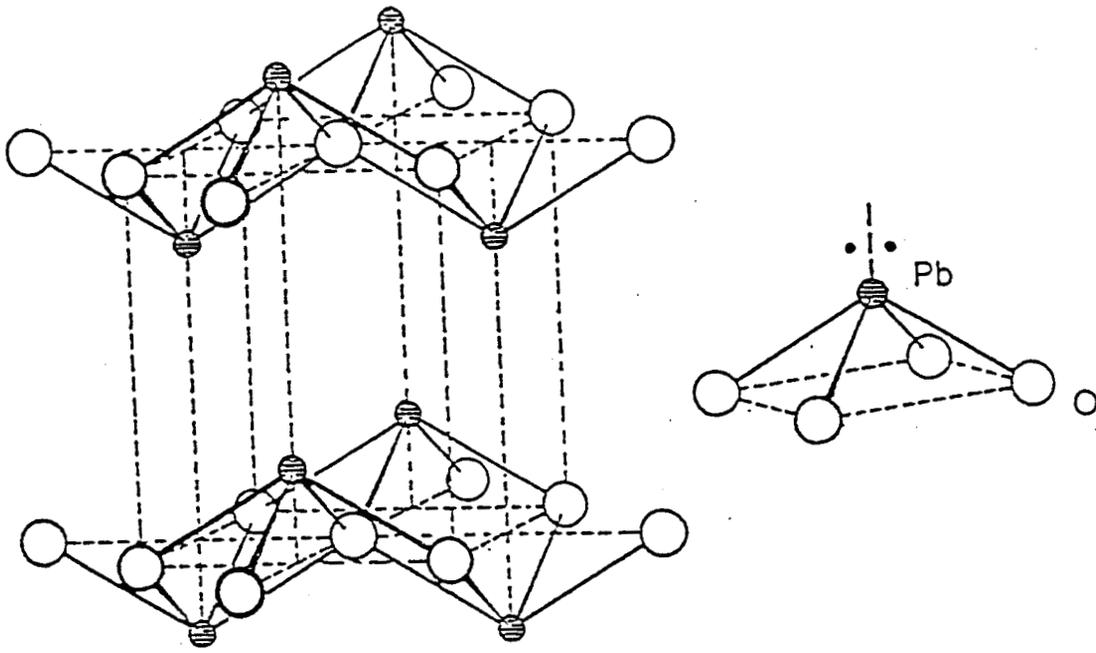


Fig.II-6: Représentation de la maille de PbO.

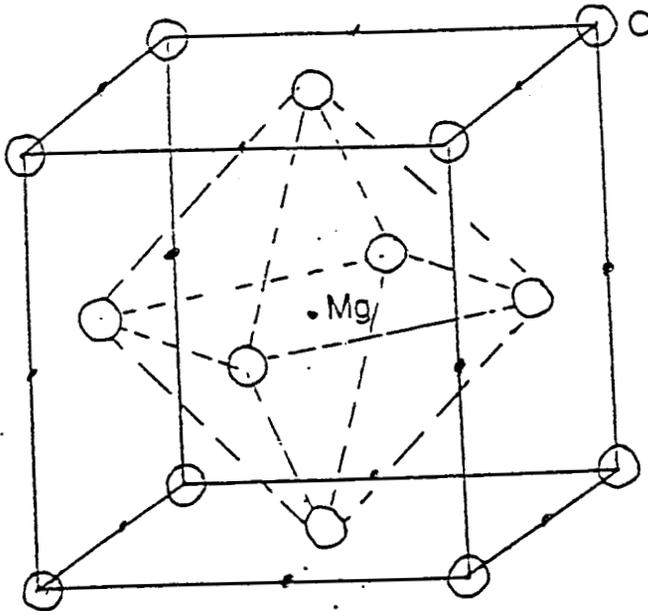


Fig.II-7: Représentation de la maille de MgO.

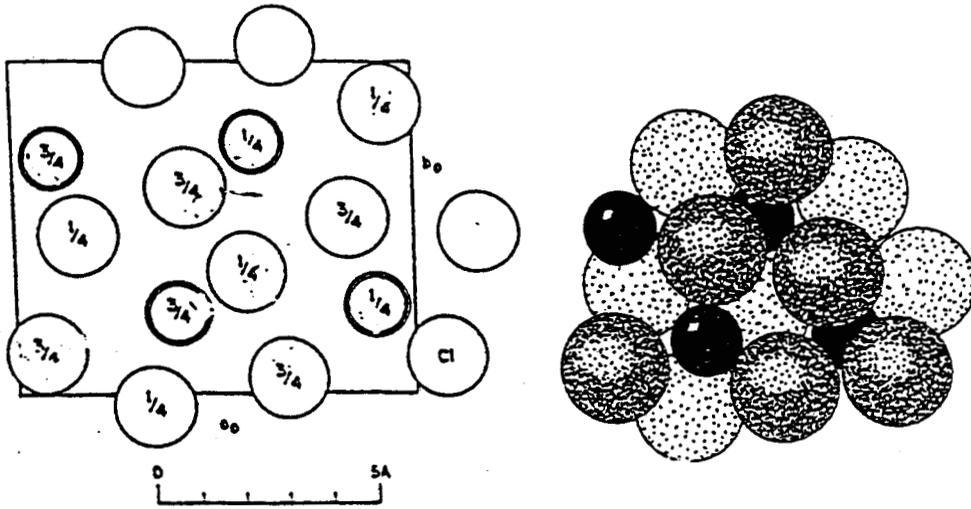


Fig.II-8: Représentation de la maille de PbCl_2 . [18]

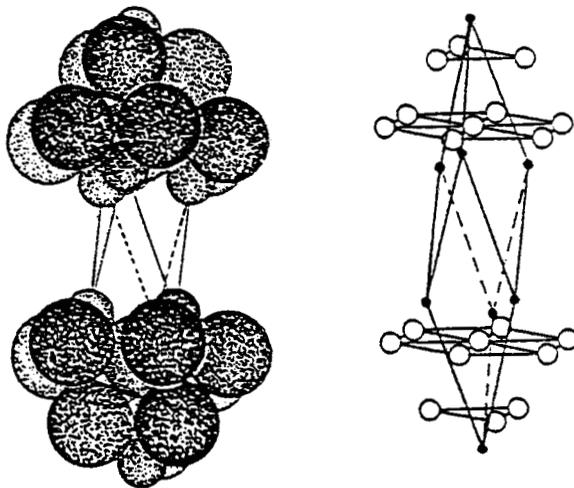


Fig.II-9: Représentation de la maille de MgCl_2 . [18]

II.2: Dénombrement des modes de phonons à $k=0$

II.2-1: Définitions:

Tout édifice cristallin est classé, suivant ses propres propriétés de symétrie, dans un groupe d'espace bien déterminé. L'analyse des mouvements internes et externes dans un réseau donné implique la détermination directe de ces propriétés.

Les méthodes les plus utilisées pour la détermination des règles de sélection et l'analyse de la symétrie de la maille unitaire au point Γ ($k=0$) du centre de la zone de Brillouin, sont les suivantes:

1- La méthode d'analyse du groupe de site. Elle a été présentée par Halford [20] et Hornig [21] et elle consiste à considérer la symétrie de site de l'atome central des divers groupements. On établit par la suite les corrélations entre les symétries des groupes moléculaire, de site et facteur. Ainsi les spectres sont interprétés sur la base d'abaissement de la symétrie et des interactions intermoléculaires (le groupe de site est un sous groupe commun au groupe d'espace et au groupe ponctuel modélisant le groupement d'atome à l'état isolé).

2- La seconde, dite méthode d'analyse du groupe facteur, a été présentée par Bhagavantam et Venkatarayudu [22,23]. Dans celle-ci, les propriétés de symétrie du cristal sont déterminées en étudiant l'effet de chaque opération de symétrie du groupe facteur sur chaque type d'atome de la maille de Wigner-Seitz (maille primitive et symétrique).

La formule permettant de déterminer le nombre total $n^{(\gamma)}$ de modes de vibration et leur espèce de symétrie est:

$$n^{(\gamma)} = (1/h) \sum_j g_j \chi_j^{\gamma*}(L_j) \chi_j(L_j) \quad (\text{II-1})$$

où:

h représente l'ordre du groupe,

g_j est le nombre d'opérations de symétrie L_j dans la classe j de symétrie,

$\chi_j^{\gamma*}(L_j)$ est le complexe conjugué du caractère de la représentation irréductible γ

dans les opérations L_j directement lu dans la table de caractères.

Les caractères $\chi_k(L_j)$ correspondant aux différentes représentations sont les suivants :

- Nombre total de modes normaux

$$\chi(L_j) = m_j (\pm 1 + 2 \cos \phi_j) \quad (\text{II-2})$$

où m_j est le nombre d'atomes laissés invariants ou transformés en un autre dans une maille adjacente qui peut être obtenue par simple translation d'une seule unité de maille primitive

-Modes externes de translation

$$\chi_T(L_j) = (m_j - 1) \cdot (\pm 1 + 2 \cos \phi_j) \quad (\text{II-3})$$

m_j est, dans ce cas, le nombre total de groupements polyatomiques ou monoatomiques demeurant invariants par application des opérations de symétrie.

-Modes externes de libration (rotatoire)

$$\chi_R(L_j) = m_j \cdot (1 \pm 2 \cos \phi_j) \quad (\text{II-4})$$

avec m_j dans ce cas le nombre de groupes polyatomiques restants invariants.

-Modes acoustiques

$$\chi_A(L_j) = \pm 1 + 2 \cos \phi_j \quad (\text{II-5})$$

II.2-2: Application:

a- PbO, MgO, PbCl₂ et MgCl₂:

Les résultats de l'application des équations de II-1 à II-5 à PbO, MgO, PbCl₂ et MgCl₂ sont regroupés respectivement, dans les tableaux II-1 à II-4.

La figure II-10 présente les spectres de diffusion Raman de PbO, PbCl₂ et MgCl₂ et ne montre que des bandes situées à basse fréquence dans la gamme 10 à 300 cm⁻¹. Les quatre bandes prévues pour PbO sont observées alors que certaines ne sont pas observées dans le spectre de MgCl₂. Pour le PbCl₂ la bande large centrée vers 150 cm⁻¹ doit être formée de nombreuses composantes. L'oxyde de magnésium cristallin MgO n'est pas actif en diffusion Raman. Mais en transmission infrarouge, ce dernier possède une bande très large centrée vers 400 cm⁻¹. Le chlorure de magnésium présente deux larges bandes situées respectivement, vers 620 et 1000 cm⁻¹ qui doivent contenir plusieurs composantes. Les spectres de transmission infrarouge de l'oxyde et le chlorure de plomb montrent des bandes dans la région des basses fréquences.

D _{4h}	E	2C ₄	C ₂	2C' ₂	2C'' ₂	i	2S ₄	σ _h	2σ _v	2σ _d	Γ _{tot}	Γ _{ac}	Γ _{opt}	R/IR
A _{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	0	2	R
A _{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	0	0	0	
B _{1g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	0	0	0	R
B _{2g}	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	0	0	0	R
E _g	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	2	0	2	R
A _{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	0	0	0	
A _{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	2	1	1	IR
B _{1u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	0	0	0	
B _{2u}	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	0	0	0	
E _u	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	2	1	1	IR
m _j	4	4	4	0	0	0	0	0	4	4				
χ _j	12	4	-4	0	0	0	0	0	4	4				

Tableau II-1: Dénombrement des modes de vibrations dans le réseau PbO

O _h	E	8C ₃	3C ₂	6C ₄	6C' ₂	i	8S ₆	3σ _h	6S ₄	6σ _d	Γ _{tot}	Γ _{ac}	Γ _{opt}	R/IR
A _{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	R
A _{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	0	0	0	
E _g	2	-1	2	0	0	2	-1	2	0	0	0	0	0	R
F _{1g}	3	0	-1	1	-1	3	0	-1	1	-1	0	0	0	
F _{2g}	3	0	-1	-1	1	3	0	-1	-1	1	0	0	0	R
A _{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	0	0	0	
A _{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	0	0	0	
E _u	2	-1	2	0	0	-2	1	-2	0	0	0	0	0	
F _{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	0	1	-1	1	2	1	1	IR
F _{2u}	3	0	-1	-1	1	-3	0	1	1	-1	0	0	0	
m _j	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2				
χ	6	0	-2	2	-2	-6	0	2	-2	2				

Tableau II-2: Dénombrement des modes de vibrations dans le réseau MgO

D _{2h}	E	C ₂ (z)	C ₂ (y)	C ₂ (x)	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	Γ_{tot}	Γ_{ac}	Γ_{op}	R/IR
A _g	1	1	1	1	1	1	1	1	5	0	5	R
B _{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	3	0	3	R
B _{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	5	0	5	R
B _{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	5	0	5	R
A _u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	3	0	3	
B _{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	5	1	4	IR
B _{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	5	1	4	IR
B _{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	5	1	4	IR
m _j	12	4	0	0	0	0	4	4				
χ_j	36	-4	0	0	0	0	4	4				

Tableau II-3: Dénombrement des modes de vibrations dans le réseau PbCl₂.

D _{3d}	E	2C ₃	3C ₂	i	2S ₆	3 σ_d	Γ_{tot}	Γ_{ac}	Γ_{op}	R/IR
A _{1g}	1	1	1	1	1	1	1	0	1	R
A _{2g}	1	1	-1	1	1	-1	2	0	2	
E _g	2	-1	0	2	-1	0	3	0	3	R
A _{1u}	1	1	1	-1	-1	-1	2	0	2	
A _{2u}	1	1	-1	-1	-1	1	4	1	3	IR
E _u	2	-1	0	-2	1	0	6	1	5	IR
m _j	9	0	3	3	0	1				
c_j	27	0	-3	-9	0	1				

Tableau II-4: Dénombrement des modes de vibrations dans le réseau MgCl₂.

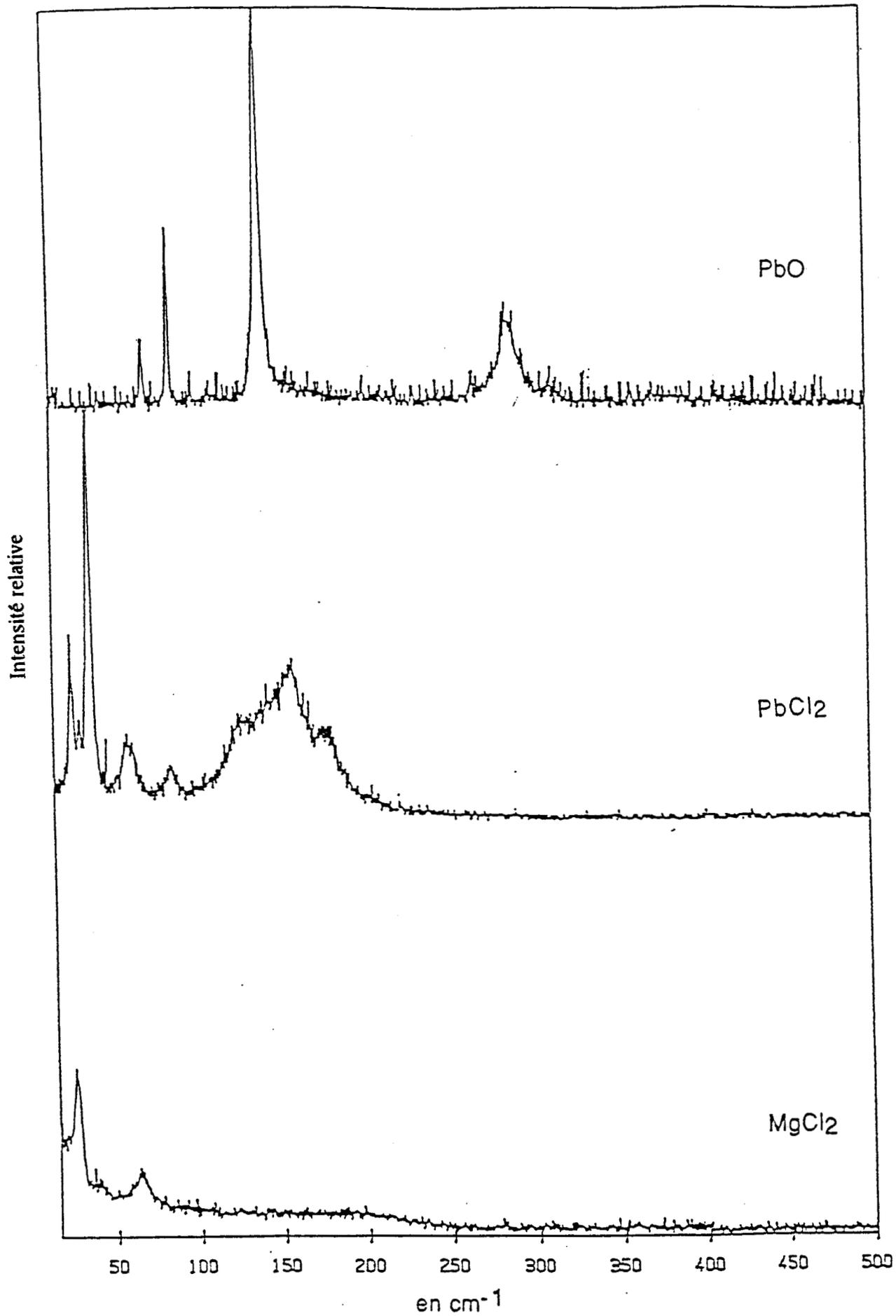


Fig.II-10: Spectres de diffusion Raman de PbO, PbCl₂ et MgCl₂.

b - TeO₂:

La paratellurite possède 4 motifs TeO₂ par maille soit en tout 12 atomes. Chaque atome ayant 3 degrés de liberté, l'ensemble des modes normaux forme un espace à 3x12=36 dimensions.

L'application des équations (II-1 à II-4) à la paratellurite est regroupée dans le tableau II-5.

Le dénombrement des modes de vibration donne lieu à:

$$\Gamma_{\text{tot}} = 4A_1 + 5A_2 + 5B_1 + 4B_2 + 9E$$

avec un mode A₂ et un mode E qui représentent les modes acoustiques.

Les modes optiquement actifs ont pour représentation :

$$\Gamma_{\text{opt}} = 4A_1(\text{R}) + 4A_2(\text{IR}) + 5B_1(\text{R}) + 4B_2(\text{R}) + 8E(\text{R,IR}) = 25$$

R : indique que le mode est actif en Raman

IR : indique que le mode est actif en infrarouge.

Les figures II-1 et II-2 présentent, respectivement, les spectres Raman et infrarouge de l'oxyde de tellure.

En diffusion Raman, nous observons des bandes très intenses de basses fréquences attribuées aux modes de réseau. Vers 392 cm⁻¹ nous relevons une bande qui pourrait être attribuée à une vibration de déformation. Les vibrations de valence des liaisons Te-O sont observées dans la région 600-800 cm⁻¹.

D4	E	2C4	C2	2C'2	2C''2	Γ_{tot}	Γ_{ac}	Γ_{tran}	Γ_{rot}	Γ_{int}	Γ_{opt}	
A1	1	1	1	1	1	4	0	1	1	2	4	$a_{xx}+a_{yy}, a_{zz}$
A2	1	1	1	-1	-1	5	1	1	1	2	4	T_z, R_z
B1	1	-1	1	1	-1	5	0	2	2	1	5	$a_{xx}-a_{yy}$
B2	1	-1	1	-1	1	4	0	1	1	2	4	a_{xy}
E	2	0	-2	0	0	9	1	2	2	4	8	$(T_x, T_y); (R_x, R_y) (a_{yz}, a_{zx})$
nTe(inv)	4	0	0	0	2							
nO(inv)	8	0	0	0	0							
nT(inv)	12	0	0	0	2							
$\omega_R[s]$	4	0	0	0	2							
$\omega_R[s-n]$	4	0	0	0	2							
$1+2\cos\phi$	3	1	-1	-1	-1							
χ_{tot}	36	0	0	0	-2							
χ_{trans}	9	-1	1	1	-1							
χ_{rot}	9	-1	1	1	-1							

Tableau II-5 : Dénombrement des modes de vibrations dans le réseau TeO2

En transmission infrarouge, nous obtenons deux bandes relatives aux vibrations d'élongation Te-O, elles sont relevées à des valeurs de fréquence de 655 cm^{-1} pour les liaisons axiales et 774 cm^{-1} pour les liaisons équatoriales [24]. Cette différence de valeurs de fréquences peut résulter d'une délocalisation partielle des électrons libres le long de la liaison Te-O. Ces deux bandes sont observées, simultanément, en diffusion Raman et en transmission infrarouge.

Pour faciliter les attributions des fréquences observées, nous avons réalisé une étude de polarisation en diffusion Raman sur un monocristal qui nous a été aimablement offert par Dr.A.Watanabe du Laboratoire "National Institute for Research in Inorganic Materials" à Ibaraki (Japan). Le monocristal a été taillé suivant le plan $1\bar{1}0$. Nous présenterons les spectres enregistrés selon la convention de Porto [25] en utilisant les directions des faisceaux incident et diffusé à 90° l'une de l'autre, la rétrodiffusion n'apporte pas de modifications notables pour des expressions du tenseur de polarisabilité identiques. Une lame demi-onde permet de conserver la composante verticale du champ électrique du rayon incident ou de l'amener dans le plan horizontal. Un analyseur placé sur le rayon diffusé permet de sélectionner la composante verticale ou horizontale du vecteur champ électrique. Une lame quart d'onde ou un "scrambler" situé avant la fente d'entrée du spectromètre minimise les effets de polarisation par les pièces optiques.

Les combinaisons $Y(ZZ)X$; $Y(XZ)X$ et $Y(ZY)X$; $Y(XY)X$ et $(X-Y)(X^2-Y^2)(X+Y)$ laissent inchangées respectivement les intensités des bandes relatives aux modes A_1 , E , B_2 et B_1 dans le groupe facteur D_4 .

La figure II-11 présente les spectres Raman obtenus pour ces différentes combinaisons. Les étoiles indiquent les bandes attribuées pour chaque type de symétrie.

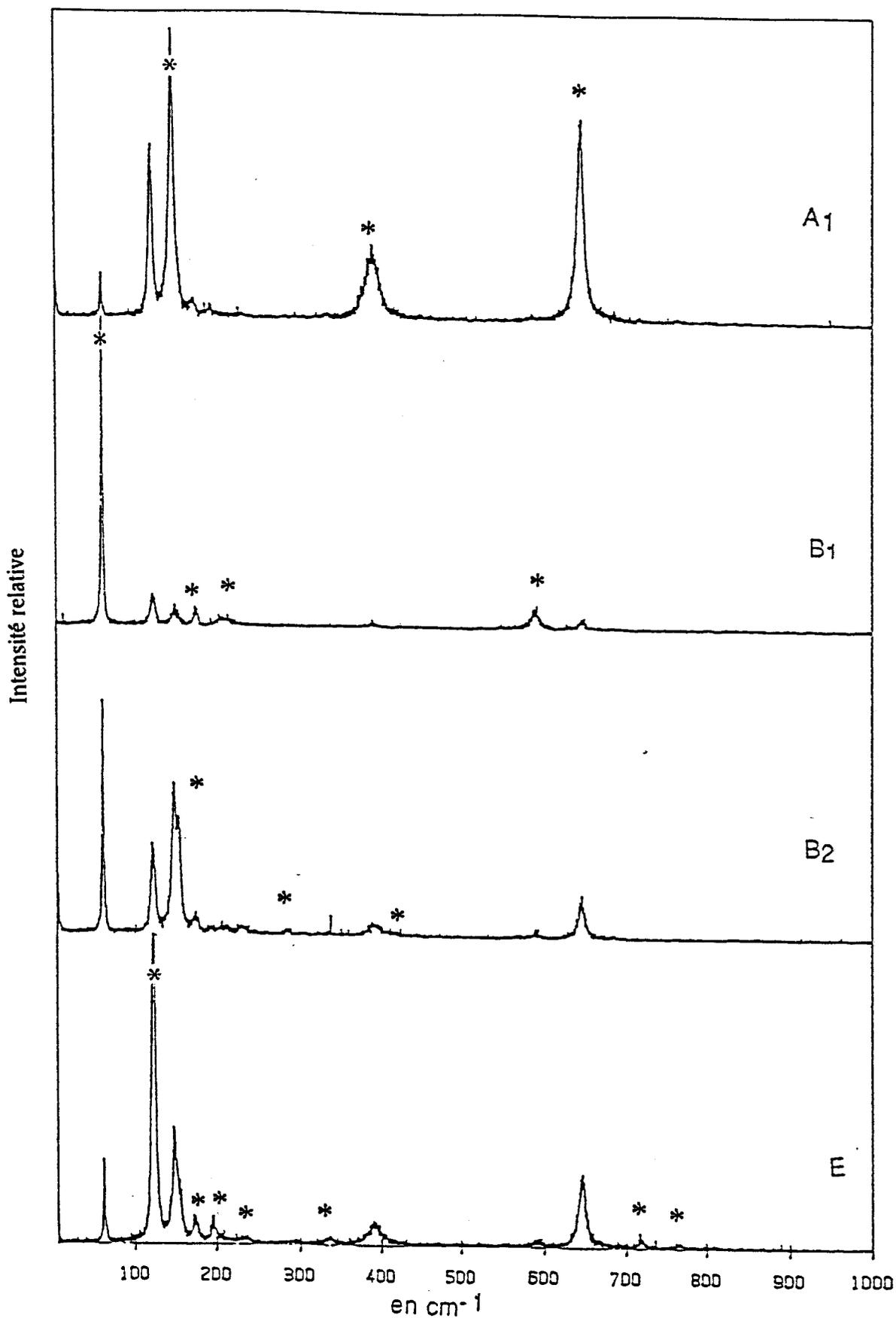


Fig. II-11: Spectres de diffusion Raman du cristal orienté de TeO_2 .

Nos résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par Mathieu [26], Pine et Dresselhaus [8] et M.Durant [9]. Le tableau II-6 regroupe nos valeurs de fréquences observées avec les attributions comparées à celles obtenues par M. Durand. Nous ne constatons que de faibles variations pouvant s'expliquer par des conditions expérimentales différentes (essentiellement spectromètre et température). M. Durand a enregistré ses spectres à basse température (85 K) à l'aide d'un spectromètre Raman Coderg, type PH 1. Le refroidissement peut provoquer un changement de phase et/ou faire déplacer légèrement les bandes associées aux modes de vibration. La levée de dégénérescence observée pour les modes E peut traduire ce changement de phase, tandis que nos enregistrements sont effectués au moyen d'un spectromètre Dilor RT30, à température ambiante.

En transmission infrarouge, nous n'avons pas pu effectuer d'étude par mesure du taux de polarisation sur monocristal.

Pour justifier les attributions des bandes observées dans le spectre Raman de 600 à 700 cm^{-1} et décrire les mouvements correspondants, comme déjà suggéré, il faut réaliser un calcul du champ de force. Le seul calcul publié est celui réalisé par Mochida et al [10]. Il a utilisé simplement un champ de force d'Urey-Bradley comme champ de potentiel interne et le calcul a été effectué sur un motif TeO_4 . La structure de l'oxyde de tellure étant constituée de polyèdres TeO_4 enchainés, nous considérons que l'approximation faite par Mochida et al. est trop éloignée pour une telle géométrie.

Nous avons donc, trouvé très intéressant de refaire ce calcul mais en choisissant, dans ce cas, un champ de force généralisé effectué sur la maille entière.

Type de mode de vibration	travail de M.Durant		notre travail				
	IR à 300 °K		Raman à 85 °K		IR à 300 °K		Raman à 300°K
4A1 x^2+y^2, z^2			151 399 647				149 392 647
4A2 z	91 258 340 605				605		
5B1 x^2-y^2			61 180 218 236 587				62 179 216 589
4B2 xy			157 290 415 786				153 285 415
8E x, y xz, yz	120 180 220 310 356 378 655 770	124 185 225 315 364	124 177 214 299 340 642 773	126 199 240		655 774	123 173 196 234 336 716 764

Tableau II-6: Valeurs des fréquences observées en diffusion Raman et en transmission infrarouge (en cm^{-1}) pour la paratellurite

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Crystal Data: Determinative Tables, American Crystallographic Association, (1963).

- [2] Klein et Morel, Am. Chim. Phys, 6, p.5, 59, 83, (1885)

- [3] B.Stehlik et L.Balak, Collection Czech. Chem. Commun., 14, p. 595, (1949)

- [4] Leciejewicz, J. Z. Krist., 116, p.345, (1961)

- [5] O.Lindqvist, Acta Chemica Scandinavica, 22, p.977, (1968)

- [6] O.Lindqvist, Arkiv. Kemi, 28, p.179, (1961)

- [7] G.W.Brady, J. of Chem. Glass, 27, N°.1, (1957)

- [8] A.S.Pine and G.Dresselhaus, Phys. Rev. B, 5, n°.10, (1972)

- [9] M.Durand, Thèse du doctorat de 3ème cycle, Université de Rennes, (1975).

- [10] N.Mochida, Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Rombunshi, 97, 12, p.1435, (1989)

- [11] H.Burger, Polyhedron, 5, N°.3, p.771, (1986)

- [12] Yu-Huwang, Mat. Sci. For., 32-33, p.161, (1988)

- [13] W.H.Zachariasen, J. Am. Soc. 54, p.3841, (1932)
- [14] A.Bystrom, Arkiv, Min. Geol, 17B, N°8, (1943).
- [15] Addink, Nature. p.157, (1946)
- [16] Davey et Hoffmann, Phys. Rev. 15, p.333, (1920)
- [17] International Tables for X Ray Crystallography Vol.1, Kynoch, Press-Birmingham,
(1952).
- [18] R.W.Wyckoff, Crystal Structure, Vol. 1, Second Edition, (1963).
- [19] Bruni, Ferrari. Atti Accad. Lincei. 6, N°2, p.462, (1925).
- [20] R.S.Halford, J. Chem. Phys.14, p.8, (1946)
- [21] D.F.Hornig, Appl. Spect. 25, p.155, (1971)
- [22] S.Bhagavantam, Proc. Indian Acad. Sc., 9A, p.224, (1939)
- [23] G.Turrell, Infrared and Raman Spectra of Crystals, Acad. Press, London, (1972)
- [24] Y.Wang and A.Osaka, Mat. Sci. For., 32-33, p.161, (1988).
- [25] S.P.S.Porto, P.C.Damen, B.Tell, Phys. Rev., B, 5, p.142, 570-574, (1966).
- [26] M.Krauzman and J.P.Mathieu C.R. Acad. Sc. Paris, t.273, p.342, (1971)

CHAPITRE III

CALCUL DU CHAMP DE FORCE

III-1 Calcul algébrique du champ de force de l'oxyde de tellure TeO₂

II-1-1 Introduction

A l'état fondamental, tous les atomes d'une molécule se trouvent en position d'équilibre caractérisée par une énergie minimale. Si la molécule se met à vibrer, les longueurs et les angles de liaisons changent périodiquement ainsi que l'énergie potentielle associée.

En appliquant la formule de Taylor [1] au voisinage de la position d'équilibre, l'énergie potentielle s'écrit sous la forme:

$$2V = V_0 + \sum_i \left(\frac{\partial V}{\partial R_i} \right) R_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial R_i \partial R_j} \right) R_i R_j + \dots = V_0 + \sum_i f_i R_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} f_{ij} R_i R_j + \dots$$

III-1

Si l'on prend comme origine des énergies, l'énergie potentielle de la molécule à sa position d'équilibre, on a $V_0 = 0$.

Comme cette position correspond à un minimum:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial R_i} \right)_0 = 0 \quad i=1,2,\dots,3N-6 \quad \text{III-2}$$

où les R_i sont les $3N-6$ coordonnées internes.

Pour de faibles écarts de la position d'équilibre, les termes d'ordre supérieur à 2 seront négligés, ce qui revient à écrire la fonction potentielle sous la forme quadratique:

$$2V = \sum_{i,j} f_{ij} R_i R_j \quad \text{III-3}$$

où f_{ij} est la constante de force.

En notation matricielle:

$$2V = \tilde{R}FR \quad \text{III-4}$$

où R est une matrice colonne des R_i et F une matrice symétrique avec des éléments f_{ij}

La matrice \tilde{R} est la transposée de R.

L'énergie cinétique s'écrit:

$$2T = \sum_{i,j} k_{ij} \dot{R}_i \dot{R}_j \quad \text{III-5}$$

avec k_{ij} les constantes liées aux masses atomiques m_i et m_j .

II-1-2 Méthode de Wilson

Si R est le vecteur de coordonnées internes et B la matrice de passage des coordonnées cartésiennes aux coordonnées internes,

$$R = B X \quad \text{III-6}$$

et l'énergie cinétique s'écrit:

$$2T = \tilde{R}G^{-1}\dot{R} \quad \text{III-7}$$

où G , qui est déduite de la matrice M par $G = BM^{-1}\bar{B}$, est une matrice carrée et symétrique et M est une matrice diagonale dont les éléments sont les masses atomiques.

Dans l'approximation harmonique, l'énergie potentielle est:

$$2V = \tilde{R}FR \quad \text{III-8}$$

où F est une matrice carrée symétrique dont les éléments sont les constantes de force. L'application de l'équation de Lagrange dans cet espace donne:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{R}_i} \right) + \frac{\partial V}{\partial R_i} = 0 \quad \text{III-9}$$

qui conduit à l'équation séculaire

$$GFL = LA \quad \text{III-10}$$

où

$$R = LQ \quad \text{III-11}$$

L est la matrice des vecteurs propres et Q est le vecteur des coordonnées normales. Λ est une matrice diagonale contenant les valeurs propres λ_i qui sont liées au nombre d'onde $\bar{\nu}_i$ des vibrations normales par la relation :

$$\lambda_i = 4\pi^2 c^2 \bar{\nu}_i^2 \quad \text{III-12}$$

Donc pour déterminer les fréquences normales de vibration d'un réseau cristallin tel que celui de l'oxyde de tellure, il suffit de résoudre le déterminant séculaire de Wilson [2]:

$$|GF - E\lambda_i| = 0 \quad \text{III-13}$$

où G est la matrice inverse de la matrice d'énergie cinétique,

F est la matrice énergie potentielle ou matrice des constantes de force.

E est la matrice unité.

Les matrices G et F sont des matrices symétriques dont l'ordre est égal au nombre des coordonnées cartésiennes définies pour le cristal. Ce nombre est égal à 3N où N représente le nombre d'atomes par maille primitive. Nous nous rapellons que dans le cas d'un cristal, nous devons choisir toutes les interactions dans la maille primitive et également entre mailles voisines.

Par application des relations fondamentales:

$$G=U G \tilde{U} \quad \text{III-14}$$

et

$$F=U F \tilde{U} \quad \text{III-15}$$

nous pouvons définir deux nouvelles matrices G et F par blocs et dont l'ordre est respectivement égal à celui de G et F.

Les éléments de la matrice U sont obtenus en exprimant les énergies cinétique et potentielle en termes de coordonnées de symétrie définis par:

$$S=U X \quad \text{III-16}$$

où X est le vecteur des coordonnées cartésiennes de déplacement et U la matrice des coordonnées de symétrie.

Le produit GF ainsi obtenu est une matrice diagonale par blocs ayant les mêmes valeurs propres que GF si, et seulement si la matrice U est orthogonale c'est à dire qu'elle vérifie la relation :

$$U \tilde{U} = E \quad \text{III-17}$$

\tilde{U} est la matrice transposée de U

Compte tenu des propriétés des matrices diagonales par blocs, la résolution de l'équation séculaire d'ordre élevé se ramène alors à la résolution des équations séculaires d'ordre beaucoup plus faible, soit :

$$\left| G^{\gamma} F^{\gamma} - E \lambda_K^{\gamma} \right| = 0 \quad \text{III-18}$$

Ce déterminant est associé à chaque bloc de la matrice GF en d'autre termes à chaque représentation irréductible γ .

Pour un système cristallin donné, la matrice G est unique et ses éléments ne sont fonction que de la masse des atomes qui le constituent et de sa géométrie. Dans un système de coordonnées cartésiennes, les éléments de G ne sont autres que les inverses des masses atomiques. En coordonnées internes, ils sont obtenus plus ou moins aisément, par exemple par les formules de Decius [3].

Contrairement à la matrice G, il est possible de proposer des expressions variées pour les éléments de la matrice F. Chacune de ces matrices F utilisables caractérise un champ de force parmi lesquels nous en citerons à titre d'exemples:

a- Le champ de force de valence simple (CFVS)

Un champ de force de valence est dit simple lorsqu'il ne fait intervenir aucune constante de force d'interaction, c'est à dire F est supposée diagonale. Ce type de

champ de force comprend deux cas. Dans le premier, seules les constantes de force de rappel sont prises en considération. Par contre, pour le second cas, connu sous le nom de champ de force modifié, des constantes de force de répulsion entre atomes non liés s'ajoutent aux constantes de force de rappel (champ de force d'Urey Bradley) [4].

b- Le champ de force de valence généralisé (CFVG).

Par définition, de tels champs de force font intervenir des constantes de force dites d'interaction, éléments non diagonaux de F . Celles-ci agissent entre les différentes coordonnées internes. Plusieurs auteurs ont pu distinguer parmi ces champs les cas suivants:

Cas général où les champs utilisés font intervenir l'ensemble des constantes de force d'interactions [5].

Cas simplifié dans lequel certaines constantes de force d'interactions sont soit négligées soit fixées d'une certaine façon par des critères chimiques [6].

III-2 Application de la méthode GF à l'oxyde de tellure à $k=0$

Les coordonnées cartésiennes dans le réseau cristallin TeO_2 sont au nombre de $3N$ où N représente le nombre d'atomes par maille primitive soit 12. Ces 36 coordonnées correspondent aux déplacements atomiques dans les trois directions de l'espace. Ces déplacements entraînent des variations des distances interatomiques Te-O ou des déformations Te-O-Te.

Les coordonnées de symétrie, qui sont donc au nombre de 36, sont des combinaisons linéaires des coordonnées cartésiennes bien déterminées. Ces dernières vont nécessairement appartenir à la même représentation réductible Γ^Y .

III-2-1 Coordonnées cartésiennes génératrices :

Comme nous l'avons déterminé dans le deuxième chapitre, les vibrations du système TeO₂ appartiennent à la représentation irréductible Γ_{tot} , donnée par:

$$\Gamma_{\text{tot}} = 4A_1 + 5A_2 + 5B_1 + 4B_2 + 9E \quad \text{III-19}$$

La géométrie du cristal utilisé est celle décrite par l'étude radiocristallographique étant donnée que la maille est primitive. Nous avons tenu compte des environnements de chaque atome de la maille jusqu'à 2,1Å.

Suivant la numérotation des atomes pris en considération dans ces calculs (voir figure III-1), si nous faisons agir les 8 opérations de symétrie du groupe facteur qui est isomorphe au groupe D₄ sur la coordonnée cartésienne de déplacement Δx_1 , choisi arbitrairement, nous obtenons les résultats regroupés dans le tableau III-1.

L	L Δx_1
E	Δx_1
C_4^I	Δy_3
C_4^{II}	$-\Delta y_4$
C_2	$-\Delta x_2$
C_2^I	$-\Delta x_3$
C_2^{II}	Δx_4
$C_2^{I'}$	Δy_1
$C_2^{II'}$	$-\Delta y_2$

Tableau III-1: Transformation de la coordonnée cartésienne de déplacement Δx_1 par les 8 opérations de symétrie du groupe facteur D₄.

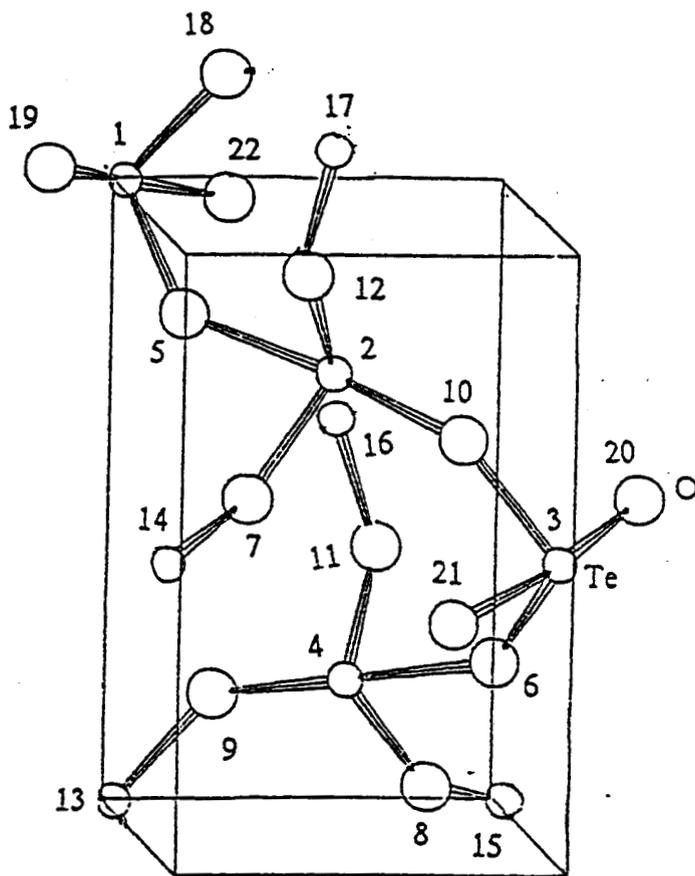


Fig. III-1: Numérotation des atomes dans la maille de TeO₂. (Les atomes 13 à 22 appartiennent aux mailles voisines.)

III-2-2 Détermination des coordonnées de symétrie:

Il est ainsi clair que chaque coordonnée de symétrie est attachée à une des 27 représentations irréductibles que nous notons Γ^Y . La détermination des 3N soit 36 coordonnées $S_{k,\alpha}^Y$ fonctions des 36 coordonnées cartésiennes de déplacement permet de calculer la matrice U en utilisant la relation (III-16). Cette relation peut s'écrire sous la forme:

$$S_{k,\alpha}^Y = \sum_i U_{k,\alpha}^Y \Delta X_i \quad \text{III-20}$$

Il faut multiplier $L \Delta x_i$ par les coefficients observés sur la table de caractères. Par exemple pour le mode A_1 il suffit de faire la somme des $L \Delta x_i$.

En appliquant cette dernière relation, nous avons défini les coordonnées de symétrie après normalisation comme suite: (les coordonnées génératrices sont indiquées entre parenthèses)

Pour les modes A_1 :

$$\frac{1}{2\sqrt{2}} (\Delta x_1 - \Delta x_2 - \Delta x_3 + \Delta x_4 + \Delta y_1 - \Delta y_2 + \Delta y_3 - \Delta y_4) \quad (\Delta x_1)$$

$$\frac{1}{2\sqrt{2}} (\Delta x_5 - \Delta x_6 - \Delta x_{11} + \Delta x_{12} + \Delta y_7 - \Delta y_8 - \Delta y_9 - \Delta y_{10}) \quad (\Delta x_5)$$

$$\frac{1}{2\sqrt{2}} (\Delta y_5 - \Delta x_7 + \Delta x_8 + \Delta x_9 - \Delta x_{10} - \Delta y_6 + \Delta y_{11} - \Delta y_{12}) \quad (\Delta y_5)$$

$$\frac{1}{2\sqrt{2}} (\Delta z_5 + \Delta z_6 + \Delta z_7 + \Delta z_8 - \Delta z_9 - \Delta z_{10} - \Delta z_{11} - \Delta z_{12}) \quad (\Delta z_5)$$

Pour les modes A_2 :

$$\frac{1}{2\sqrt{2}} (\Delta x_1 - \Delta x_2 + \Delta x_3 - \Delta x_4 - \Delta y_1 + \Delta y_2 + \Delta y_3 - \Delta y_4) \quad (\Delta x_1)$$

$$1/2(\Delta z_1 + \Delta z_2 + \Delta z_3 + \Delta z_4) \quad (\Delta z_1)$$

$$\frac{1}{2\sqrt{2}} (\Delta x_5 - \Delta x_6 + \Delta x_{11} - \Delta x_{12} + \Delta y_7 - \Delta y_8 - \Delta y_9 + \Delta y_{10}) \quad (\Delta x_5)$$

$$\frac{1}{2\sqrt{2}} (\Delta y_5 - \Delta x_7 + \Delta x_8 - \Delta x_9 + \Delta x_{10} - \Delta y_6 - \Delta y_{11} + \Delta y_{12}) \quad (\Delta y_5)$$

$$\frac{1}{2\sqrt{2}} (\Delta z_5 + \Delta z_6 + \Delta z_7 + \Delta z_8 + \Delta z_9 + \Delta z_{10} + \Delta z_{11} + \Delta z_{12}) \quad (\Delta z_5)$$

Pour les modes B₁:

$$\frac{1}{2\sqrt{2}} (\Delta x_1 - \Delta x_2 - \Delta x_3 + \Delta x_4 - \Delta y_1 + \Delta y_2 - \Delta y_3 + \Delta y_4) \quad (\Delta x_1)$$

$$\frac{1}{2\sqrt{2}} (\Delta x_5 - \Delta x_6 + \Delta x_{11} - \Delta x_{12} + \Delta y_7 - \Delta y_8 - \Delta y_9 + \Delta y_{10}) \quad (\Delta x_5)$$

$$\frac{1}{2\sqrt{2}} (\Delta y_5 - \Delta x_7 + \Delta x_8 - \Delta x_9 + \Delta x_{10} - \Delta y_6 - \Delta y_{11} + \Delta y_{12}) \quad (\Delta y_5)$$

$$\frac{1}{2\sqrt{2}} (\Delta z_5 + \Delta z_6 + \Delta z_7 + \Delta z_8 + \Delta z_9 + \Delta z_{10} + \Delta z_{11} + \Delta z_{12}) \quad (\Delta z_5)$$

Pour les modes B₂:

$$\frac{1}{2\sqrt{2}} (\Delta x_1 - \Delta x_2 + \Delta x_3 - \Delta x_4 + \Delta y_1 - \Delta y_2 - \Delta y_3 + \Delta y_4) \quad (\Delta x_1)$$

$$\frac{1}{2\sqrt{2}} (\Delta x_5 - \Delta x_6 + \Delta x_{11} - \Delta x_{12} - \Delta y_7 + \Delta y_8 + \Delta y_9 - \Delta y_{10}) \quad (\Delta x_5)$$

$$\frac{1}{2\sqrt{2}} (\Delta y_5 + \Delta x_7 - \Delta x_8 + \Delta x_9 - \Delta x_{10} - \Delta y_6 - \Delta y_{11} + \Delta y_{12}) \quad (\Delta y_5)$$

$$\frac{1}{2\sqrt{2}} (\Delta z_5 + \Delta z_6 - \Delta z_7 - \Delta z_8 - \Delta z_9 - \Delta z_{10} + \Delta z_{11} + \Delta z_{12}) \quad (\Delta z_5)$$

Pour les modes E:

$$1/2(\Delta x_1 + \Delta x_2 - \Delta x_3 - \Delta x_4) \quad (\Delta x_1 - \Delta x_3)$$

$$1/2(\Delta y_1 + \Delta y_2 - \Delta y_3 - \Delta y_4) \quad (\Delta y_1 - \Delta y_3)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\Delta z_1 - \Delta z_2) \quad (\Delta z_1)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\Delta z_3 - \Delta z_4) \quad (\Delta z_3)$$

$$1/2(\Delta x_1 + \Delta x_2 + \Delta x_3 + \Delta x_4) \quad (\Delta x_1 + \Delta x_3)$$

$$1/2(\Delta y_1 + \Delta y_2 + \Delta y_3 + \Delta y_4) \quad (\Delta y_1 + \Delta y_3)$$

$$\frac{1}{2\sqrt{2}}(\Delta x_5 + \Delta x_6 + \Delta x_7 + \Delta x_8 + \Delta x_9 + \Delta x_{10} + \Delta x_{11} + \Delta x_{12}) \quad (\Delta x_5 + \Delta x_7 + \Delta x_9 + \Delta x_{11})$$

$$\frac{1}{2\sqrt{2}}(\Delta y_5 + \Delta y_6 + \Delta y_7 + \Delta y_8 + \Delta y_9 + \Delta y_{10} + \Delta y_{11} + \Delta y_{12}) \quad (\Delta y_5 + \Delta y_7 + \Delta y_9 + \Delta y_{11})$$

$$\frac{1}{2\sqrt{2}}(\Delta x_5 + \Delta x_6 - \Delta x_7 - \Delta x_8 + \Delta x_9 + \Delta x_{10} - \Delta x_{11} - \Delta x_{12}) \quad (\Delta x_5 - \Delta x_7 + \Delta x_9 - \Delta x_{11})$$

$$\frac{1}{2\sqrt{2}}(\Delta y_5 + \Delta y_6 - \Delta y_7 - \Delta y_8 + \Delta y_9 + \Delta y_{10} - \Delta y_{11} - \Delta y_{12}) \quad (\Delta y_5 - \Delta y_7 + \Delta y_9 - \Delta y_{11})$$

$$\frac{1}{2\sqrt{2}}(\Delta x_5 + \Delta x_6 + \Delta x_7 + \Delta x_8 - \Delta x_9 - \Delta x_{10} - \Delta x_{11} - \Delta x_{12}) \quad (\Delta x_5 + \Delta x_7 - \Delta x_9 - \Delta x_{11})$$

$$\frac{1}{2\sqrt{2}}(\Delta y_5 + \Delta y_6 + \Delta y_7 + \Delta y_8 - \Delta y_9 - \Delta y_{10} - \Delta y_{11} - \Delta y_{12}) \quad (\Delta y_5 + \Delta y_7 - \Delta y_9 - \Delta y_{11})$$

$$\frac{1}{2\sqrt{2}} (\Delta x_5 + \Delta x_6 - \Delta x_7 - \Delta x_8 - \Delta x_9 - \Delta x_{10} + \Delta x_{11} + \Delta x_{12}) \quad (\Delta x_5 - \Delta x_7 - \Delta x_9 + \Delta x_{11})$$

$$\frac{1}{2\sqrt{2}} (\Delta y_5 + \Delta y_6 - \Delta y_7 - \Delta y_8 - \Delta y_9 - \Delta y_{10} + \Delta y_{11} + \Delta y_{12}) \quad (\Delta y_5 - \Delta y_7 - \Delta y_9 + \Delta y_{11})$$

$$1/2(\Delta z_5 - \Delta z_6 + \Delta z_9 - \Delta z_{10}) \quad (\Delta z_5 + \Delta z_9)$$

$$1/2(\Delta z_7 - \Delta z_8 + \Delta z_{11} - \Delta z_{12}) \quad (\Delta z_7 + \Delta z_{11})$$

$$1/2(\Delta z_5 - \Delta z_6 - \Delta z_9 + \Delta z_{10}) \quad (\Delta z_5 - \Delta z_9)$$

$$1/2(\Delta z_7 - \Delta z_8 - \Delta z_{11} + \Delta z_{12}) \quad (\Delta z_7 - \Delta z_{11})$$

III-3 Application numérique du champ de force:

III-3-1 Calcul des constantes de force:

Comme nous avons déjà cité au chapitre II, le champ de force que nous avons choisi est un champ de force généralisé.

A chaque coordonnée interne de valence, de déformation ou d'interaction, nous avons associé une valeur de constante de force.

Ces constantes sont définies comme suit:

f₁: constante de force de la liaison Te-O axiale, (par exemple la liaison formée entre les atomes 2 et 5 ou 2 et 10).

f₂: constante de force de la liaison Te-O équatoriale, (par exemple la liaison formée entre les atomes 2 et 7 ou 2 et 12).

f₃: constante de force de l'angle O-Te-O de valeur 75,78°, (par exemple l'angle (7 2 5) ou (12 2 10)).

f₄: constante de force de l'angle O-Te-O de valeur 78,93°, (par exemple l'angle (7 2 12)).

f5: constante de force de l'angle O-Te-O de valeur $95,09^\circ$, (par exemple l'angle (12 2 5) ou (7 2 10)).

f6: constante de force de l'angle O-Te-O de valeur $168,4^\circ$, (par exemple l'angle (5 2 10)).

f7: constante de force d'interaction entre une liaison axiale et une autre équatoriale, (par exemple (2,5) et (2,7)).

f8: constante de force d'interaction entre deux liaisons équatoriales., (par exemple (2,7) et (2,12)).

f9: constante de force entre deux liaisons axiales, (par exemple (2,5) et (2,10)).

f10: constante de force d'interaction entre une liaison Te-O et un angle O-Te-O ayant le même Te, (par exemple (2,7) et (7,2,12)).

f11: constante de force de l'angle $\text{Te-axO}_{\text{eq}}\text{-Te}$ (par exemple (2,10,3)).

Pour effectuer ce calcul, nous nous sommes servi d'une version dite AXSMF dérivée du programme de calcul NCT de Shimanoushi [9]. Cette version a été déjà décrite par Dohy [10]. Ce programme est installé au C.I.T.I.

Le processus suivi est le suivant:

- 1- Définition des coordonnées internes et cartésiennes.
- 2- Calcul de la matrice B (calculée par le programme).
- 3- Définition de la matrice F en coordonnées internes.
- 4- Définition de la matrice G en coordonnées cartésiennes.
- 5- Calcul de la matrice G en coordonnées internes.

Nous donnons à l'ordinateur les matrices F et G en coordonnées internes en vue de calculer les valeurs propres et les vecteurs propres du produit GF.

III-3-2 Valeurs de fréquence calculées et distribution de l'énergie potentielle:

Les valeurs numériques finales des constantes de force sont regroupées dans le tableau III-2. Ces valeurs sont de même ordre de grandeur que celles observées pour

des composés analogues [7,8]. La valeur de la constante de valence qui est de l'ordre de $3,15 \text{ md}/\text{\AA}$ montre que la liaison comporte une contribution covalente appréciable. La valeur de la constante de force f_1 est plus élevée que celle de la constante f_2 parce que la liaison équatoriale est plus courte que la liaison axiale à cause de la présence du doublet libre dans le plan équatorial.

Dans le tableau III-3 nous avons regroupé les fréquences observées et calculées. Pour comparaison, nous avons ajouté les valeurs calculées par Mochida et al. [11]. Les résultats obtenus sont meilleurs que ceux obtenus par Mochida et al.

Nous avons calculé les valeurs de la distribution de l'énergie potentielle (D.E.P.) pour toutes les bandes. Mais nous avons préféré présenter seulement les valeurs de D.E.P. des bandes supérieures à 10% (voir tableau III-4).

Les résultats obtenus montrent que pour la bande située vers 392 cm^{-1} la contribution de la constante de force f_3 est la plus importante. Donc cette bande est attribuée à la vibration de déformation de l'angle O-Te-O. Les bandes observées à très basse fréquences sont attribuées aux modes de réseau, presque toutes les constantes de forces contribuent à ces bandes.

Pour la bande observée vers 655 cm^{-1} la contribution de la constante de force f_2 (liaisons axiales) est plus élevée que pour la bande située vers 764 cm^{-1} . Nous constatons le contraire pour la contribution de la constante de force f_1 (liaisons équatoriales). Nous pouvons ainsi, attribuer la première bande à la vibration des liaisons axiales et la seconde à la vibration des liaisons équatoriales. Cette caractérisation des bandes sera utilisée dans la suite de notre mémoire pour l'interprétation des spectres de vibration de nos composés vitreux.

constante de force	f1 md/Å	f2 md/Å	f3 md.Å	f4 md.Å	f5 md.Å	f6 md.Å	f7 md/Å	f8 md/Å	f9 md/Å	f10 md	f11 md	F1 md/Å	F2 md/Å	F3 md/Å	F4 md/Å
notre travail	3,15	0,9	0,92	0,68	0,6	0,6	0,36	0,5	0,43	0,23	0,35				
travail de Mochida et al	2,37	0,84	0,105	0,12	0,101	0,10						0,3	0,63	0,27	0,26

Avec F_i (i=1 à 4) les constantes de forces de répulsion entre deux atomes non liés.

Tableau III-2: Valeurs des constantes de forces Pour TeO_2 .

Mode de vibration	A ₁			A ₂			B ₁			B ₂			E				
	obs.	calc	calc[11]	obs.	calc	calc[11]											
Fréquences en cm ⁻¹	647	645	668	605	617		589	626	645	786	829	750	764	760	696		
	392	421	449	340	391		236	293	306	415	377	440	655	716	653		
		255	281	258	258		216	193	187	290	310	356			416		
	149	147	152	91	178		179	140	166	157	146	167			382	388	
							62	77	6						336	335	329
															234	269	219
															196	206	183
															173	186	
															123	142	93

Tableau III-3: Valeurs des fréquences observées et calculées du TeO₂.

$\tilde{\nu}$ (cm-1)		DEP
obs.	calc.	
647	645	93 f ₁ , 12,5 f ₂
392	421	18 f ₂ , 45 f ₃
149	147	35 f ₂ , 12 f ₃ , 12 f ₆ , 12 f ₈
605	617	107 f ₁ , 11,8 f ₂
589	626	108 f ₁ , 20 f ₂
62	77	11 f ₂ , 47 f ₅ , 25 f ₆
786	829	56 f ₁ , 15 f ₂
764	760	82 f ₁ , 11 f ₂
655	707	62 f ₁ , 29 f ₂

Tableau III-4: Valeurs des différences de l'énergie potentielle pour le TeO₂.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] B.Wojtkowiak et M.Chabanel, "Spectrochimie Moléculaire",
Technique et Documentation, Paris (1977).

- [2] E.B.Wilson, J.C.Decius and P.C.Cross, Molecular Vibrations,
McGraw Hill inc. New York, (1955).

- [3] J.C.Decius and P.Hexter, Molecular Vibrations in Crystals,
McGraw Hill inc. New York, (1977).

- [4] H.C.Urey and C.A.Bradley, Phys. Rev. 38, p.1969, (1931).

- [5] S.J.Cyvin, Actapolytech. Scand. 279, p.1 (1969).

- [6] K.Nakamoto, Infrared Spectra of Inorganic and Coordination compounds, Ed.
J.Wiley, New York, (1963).

- [7] J.Hauk, Z. Naturforsch, 25b, p.224, 468 et 647, (1970).

- [8] J.Hauk and A.Fadini, Z. Naturforsch, 25b, p.422, 468 et 647, (1970).

- [9] T.Shimanouchi, M.Tsuboi, T.Miyazawa, J. Chem. Phys., 35,
P.1597, (1961).

- [10] D. Dohy, Thèse de 3^{ème} Cycle, Paris VI, (1982).

- [11] N.Mochida, Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Rombunshi 97 (12),
p.1435, (1989)

CHAPITRE IV

ETUDE DES SYSTEMES VITREUX

TeO₂-MO-MCl₂

IV-1: Détermination des compositions initiales des mélanges

TeO₂-MO-MCl₂ à partir desquelles un verre est obtenu:

Nous avons pu différencier l'état vitreux de l'état cristallisé de façon visuelle. Les échantillons purement amorphes ont toujours été isolés sous forme d'une masse translucide. Lorsque le liquide trempé donne lieu à un mélange vitro-céramique le matériau obtenu devient de moins en moins translucide au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la limite du domaine vitreux. La partie cristalline se développe dans le mélange vitro-céramique, sous forme d'agrégats. La sélection se fait par clivage des échantillons lorsque ceux-ci n'ont pas éclaté spontanément sous l'effet de grandes tensions mécaniques internes produites dans le verre.

L'analyse par diffraction des rayons X nous a permis aussi de distinguer sans ambiguïté l'état cristallisé de l'état vitreux. Tout échantillon présentant un spectre X dépourvu de raies de diffraction a été caractérisé comme appartenant à un système vitreux, (Voir figure IV-1).

Pour obtenir un verre issu du mélange $(1-x)\text{TeO}_2-x\text{PbO}$ ou $(1-x)\text{TeO}_2-x\text{PbCl}_2$ x doit varier de 0,1 à 0,5. Mais pour avoir un verre à partir du mélange $\text{TeO}_2\text{-PbO-PbCl}_2$ x doit être compris entre 0,05 et 0,3.

Mais dans le cas où $\text{M}^{2+}=\text{Mg}^{2+}$, le mélange $(1-x)\text{TeO}_2-x\text{MgO}$ peut se vitrifier à condition que x soit compris entre 0,05 et 0,4. Pour que le système $(1-x)\text{TeO}_2-x\text{MgCl}_2$ se transforme en verre il faut que x soit compris entre 0,1 et 0,3. Et à partir du système ternaire $(1-2x)\text{TeO}_2-x\text{MgO}-x\text{MgCl}_2$ nous obtenons un verre pour x variant de 0,05 à 0,2.

Ces observations sont résumées en deux diagrammes ternaires représentées sur la figure IV-2. Nous pouvons à partir de ces résultats suggérer que l'élargissement du domaine vitreux peut être lié à la nature du cation. Un cation modificateur engendre un domaine moins large qu'un cation intermédiaire ou formateur.

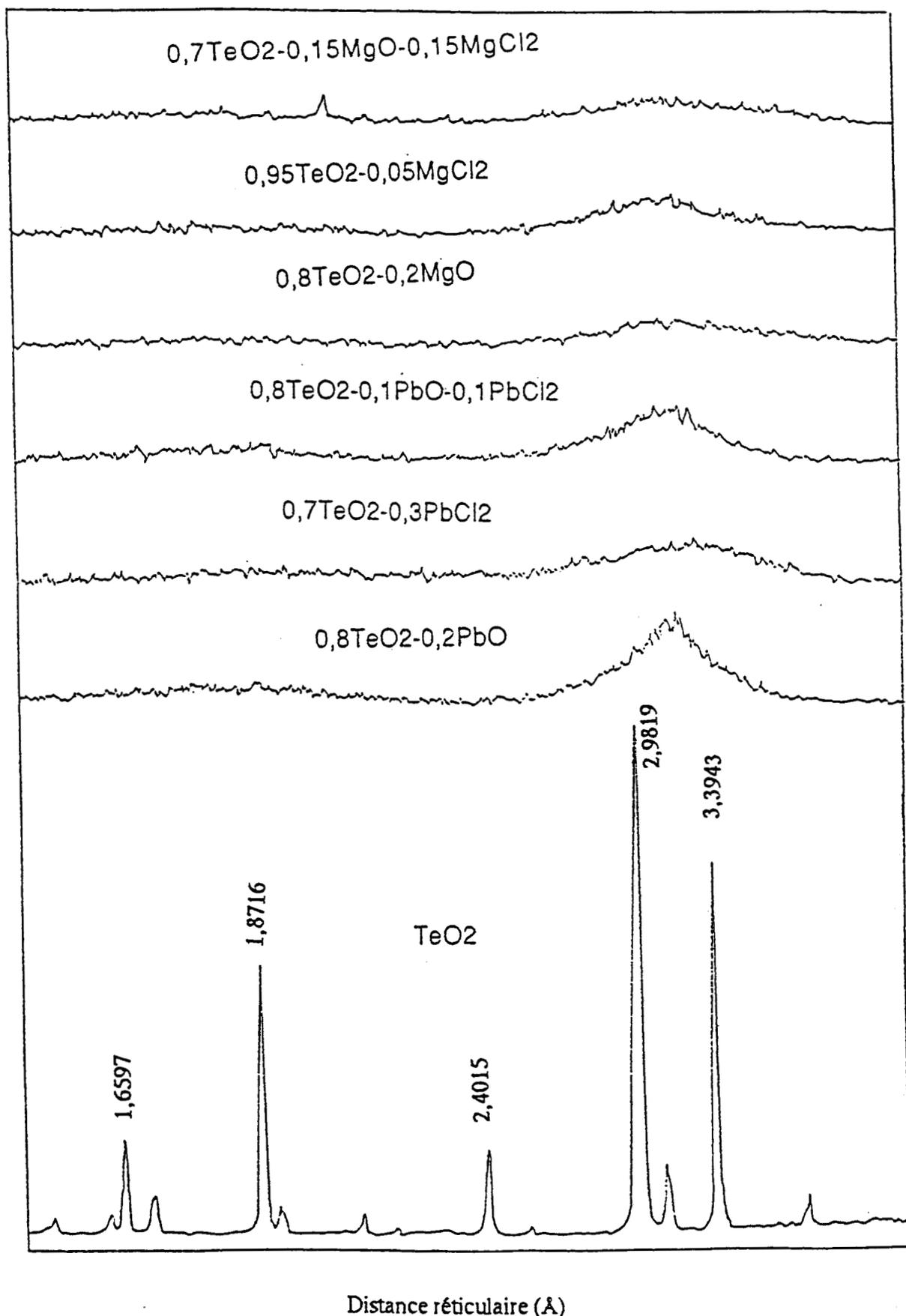


Fig.IV-1: Spectres de diffraction des rayons X de TeO₂ et de certains composés vitreux.

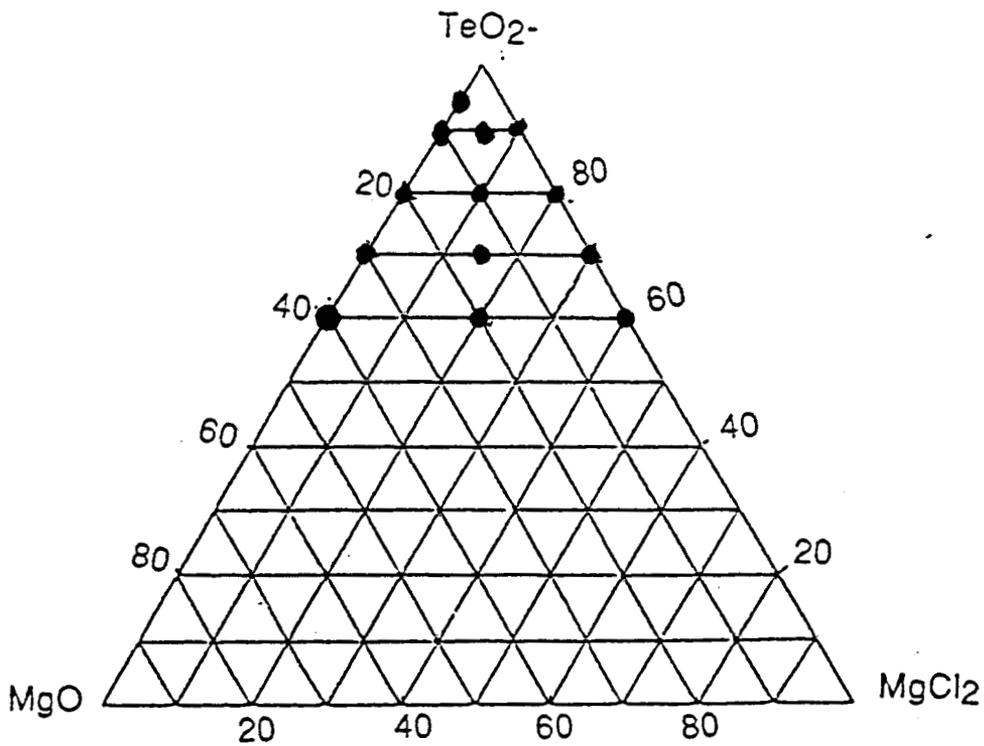
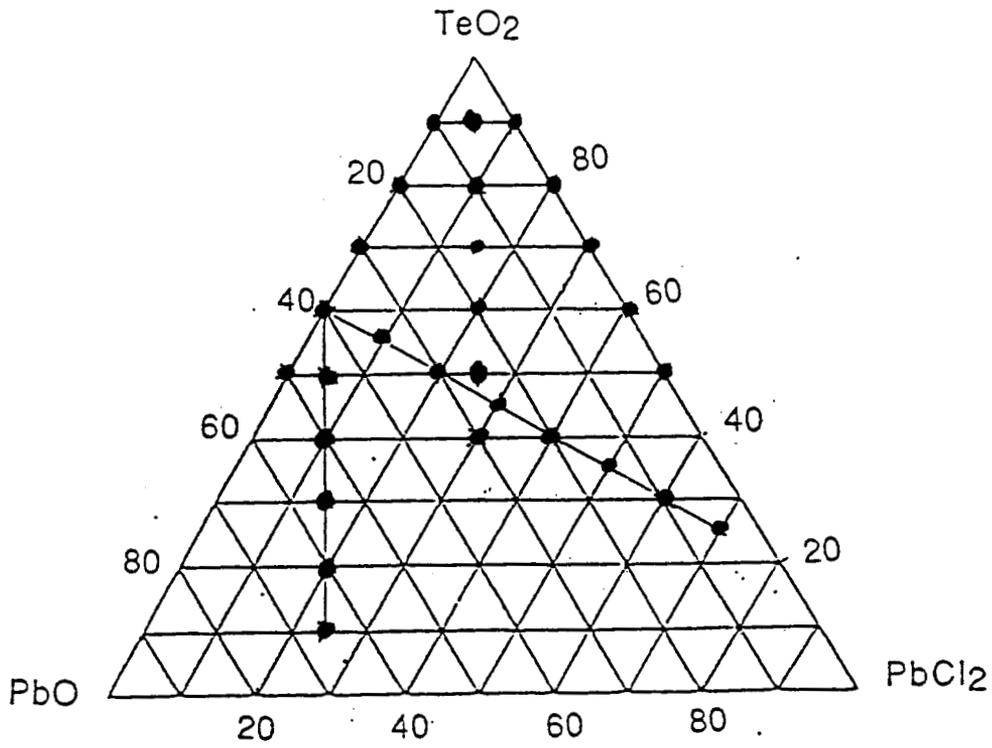


Fig.IV-2: Représentation des compositions initiales des mélanges TeO₂ -PbO - PbCl₂ et TeO₂ - MgO - MgCl₂, à partir desquelles un verre est obtenu.

IV-2: Résultats spectroscopiques:

IV-2-1: Influence de la nature des creusets:

Comme il a déjà été signalé dans la partie expérimentale, la couleur des verres $\text{TeO}_2\text{-MCl}_2$ change avec la nature du creuset utilisé lors de la synthèse. (tableau IV-1).

MCl_2	Couleur du verre préparé dans un creuset en platine	Couleur du verre préparé dans un creuset en silice
BaCl_2	Noire	Jaune
PbCl_2	Noire	Jaune orangée
MgCl_2	Noire	Jaune
ZnCl_2	Jaune dorée	Jaune claire

Tableau IV-1: Influence de la nature du creuset sur la couleur des verres de composition initiale $0,7 \text{TeO}_2\text{-}0,3 \text{MCl}_2$ [1]

Cependant, l'analyse chimique ne permet pas de détecter une différence de composition du verre. La coloration noire observée résulte probablement de la formation de traces des ions Te^{2+} stables en présence d'halogénure ou de tellure élémentaire lors de l'utilisation de creusets en platine pouvant jouer le rôle de catalyseur à d'éventuelles réactions d'oxydo-réduction.

Les figures IV-3 et IV-4 présentent les spectres Raman des systèmes vitreux $\text{TeO}_2\text{-MCl}_2$ et montrent quatre bandes situées respectivement vers 30, 450, 600 et 700 cm^{-1} . Les spectres IR de ces mêmes systèmes sont formés par deux larges massifs situés vers 600 et 700 cm^{-1} (figures IV-5 et IV-6).

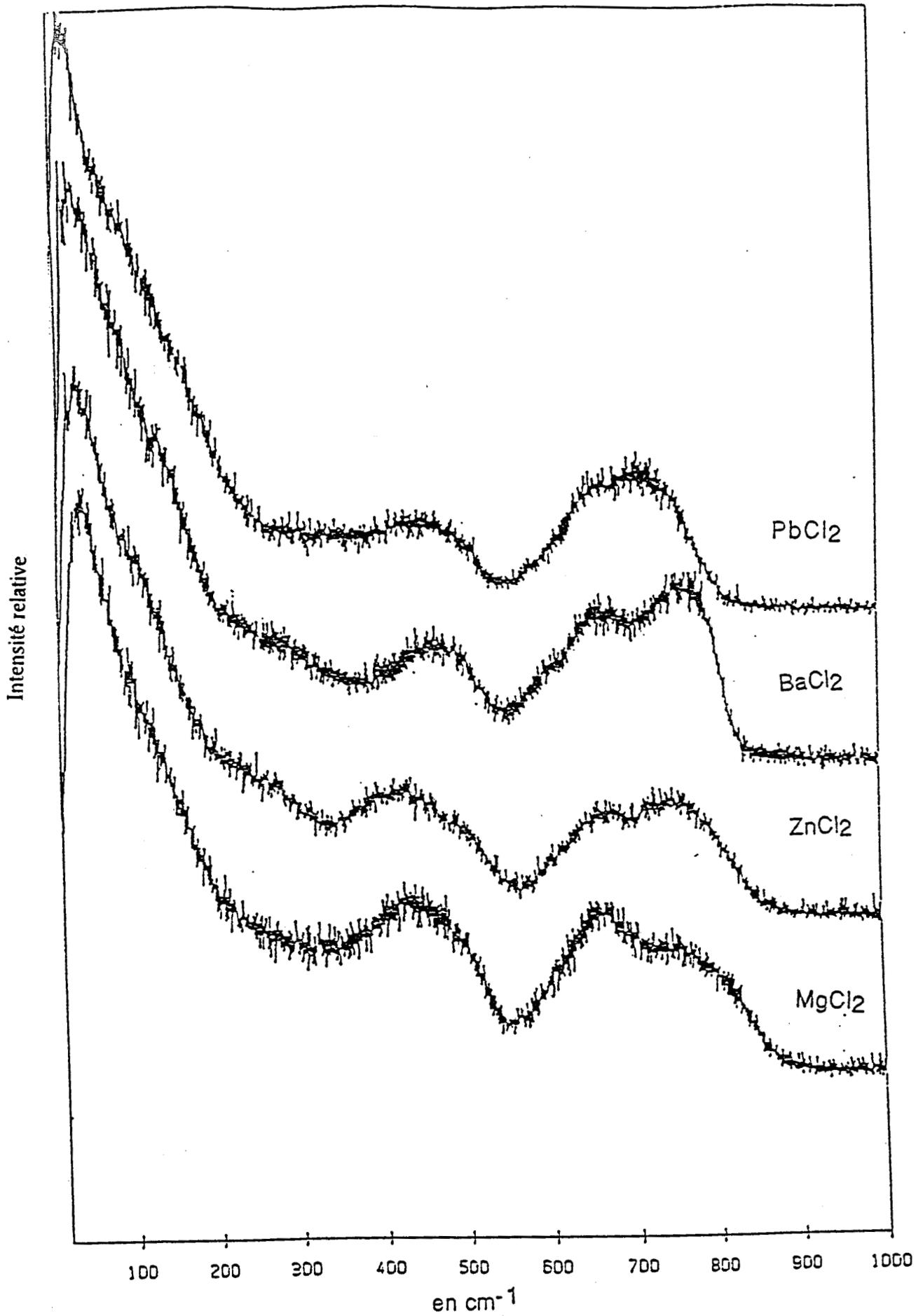


Fig IV-3: Spectres de diffusion Raman des verres préparés dans des creusets en silice à partir des mélanges 0,7TeO₂-0,3MCl₂ (M²⁺ = Pb²⁺, Ba²⁺, Zn²⁺ et Mg²⁺)

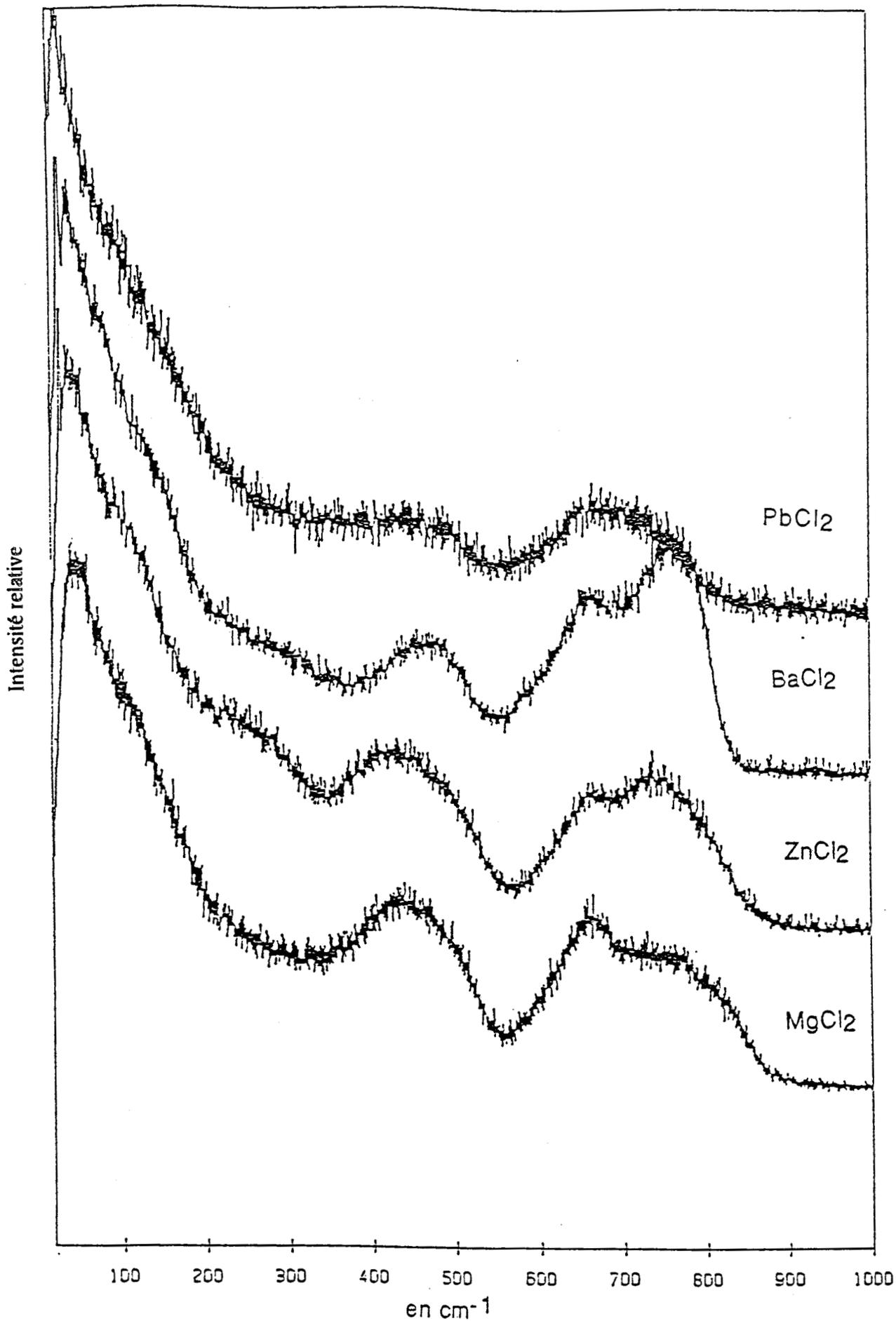


Fig IV-4: Spectres de diffusion Raman des verres préparés dans des creusets en platine à partir des mélanges 0,7TeO₂-0,3MCl₂ (M²⁺ = Pb²⁺, Ba²⁺, Zn²⁺ et Mg²⁺)

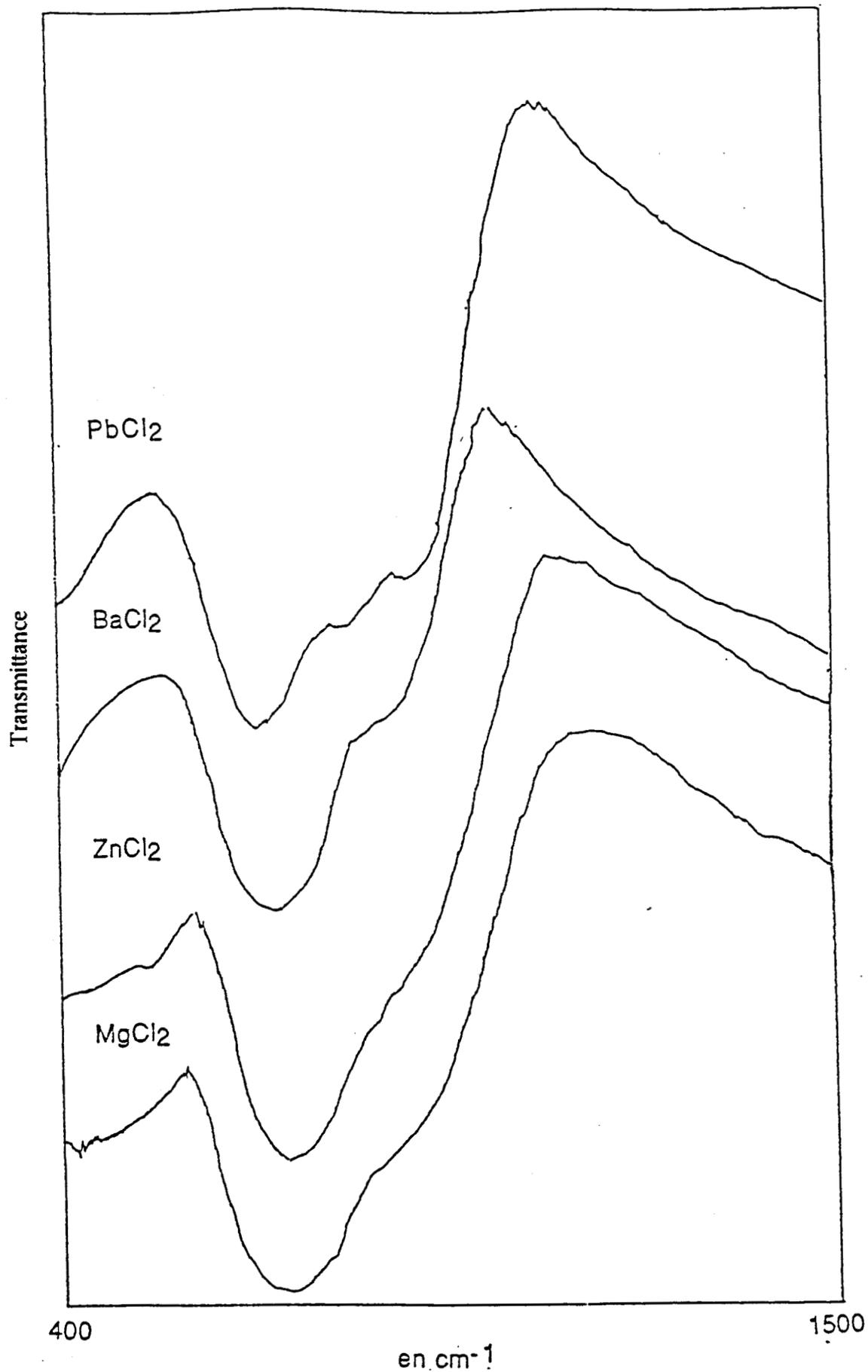


Fig IV-5: Spectres de transmission infrarouge des verres préparés dans des creusets en silice à partir des mélanges $0,7TeO_2-0,3MCl_2$ ($M^{2+} = Pb^{2+}, Ba^{2+}, Zn^{2+}$ et Mg^{2+})

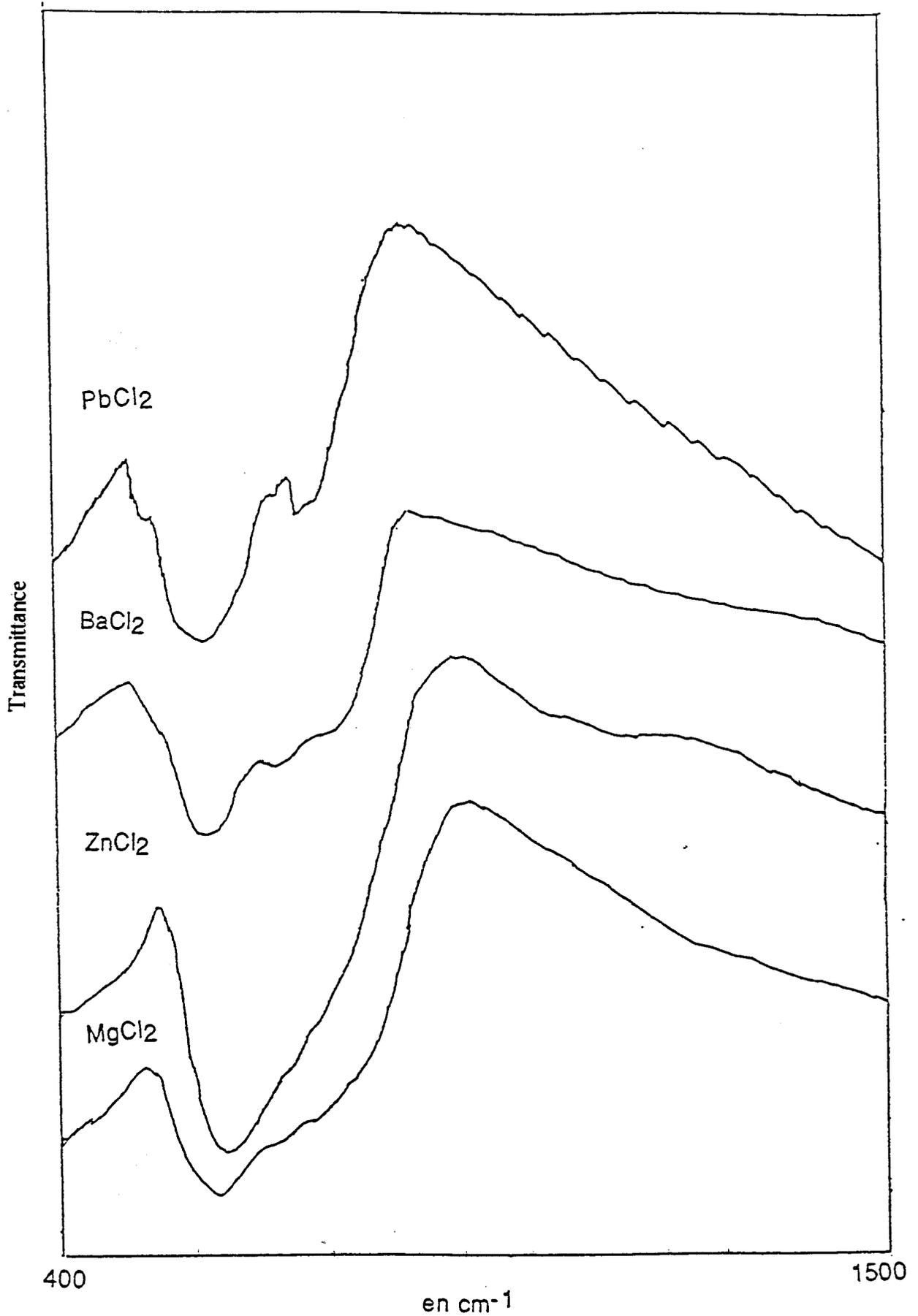


Fig IV-6: Spectres de transmission infrarouge des verres préparés dans des creusets en platine à partir des mélanges 0,7TeO₂-0,3MCl₂ (M²⁺ = Pb²⁺, Ba²⁺, Zn²⁺ et Mg²⁺)

La comparaison des spectres Raman ou IR des verres préparés dans des creusets en silice ou en platine ne montre que des légères variations pour ces différents systèmes vitreux. Nous déduisons ainsi que ce changement de couleur n'est pas lié à une variation structurale.

IV-2-2: Influence du cation M^{2+} :

Les tableaux IV-2 et IV-3 regroupent les valeurs de fréquences des bandes observées sur les spectres Raman et infrarouges représentés sur les figures IV-3 à IV-6.

Et le tableau IV-4 rassemble les valeurs des masses atomiques, rayons ioniques et électronégativités des différents cations.

L'évolution des spectres Raman des verres obtenus à partir du mélange TeO_2 - MCl_2 en fonction du cation M^{2+} nous amène aux observations suivantes:

- La valeur de la fréquence au maximum de la bande localisée en basses fréquences diminue lorsque la masse atomique du cation augmente.
- La bande située vers 450 cm^{-1} glisse vers les hautes fréquences lorsque le rayon cationique de M^{2+} croît.
- La bande située vers 700 cm^{-1} se déplace vers les hautes fréquences quand l'électronégativité de M^{2+} diminue. Son intensité relative comparée à celle de la bande située vers 600 cm^{-1} augmente dans le même sens que rayon ionique. (voir figures IV-3 et IV-4)

La comparaison des spectres IR (figures IV-5 et IV-6) montre qu'avec la diminution du rayon ionique de M^{2+} , les bandes situées respectivement, vers 600 cm^{-1} et vers 700 cm^{-1} glissent vers les hautes fréquences.

Mélange de départ	Diffusion Raman				Absorption infrarouge		
TeO ₂ -PbCl ₂	32	454	643	694	624	716	755
TeO ₂ -BaCl ₂	32	468	645	746	624	700	770
TeO ₂ -ZnCl ₂	38	437	645	729	631	725	754
TeO ₂ -MgCl ₂	42	435	643	732	637	735	

Tableau IV-2: Valeurs des fréquences des bandes observées en diffusion Raman et en absorption infrarouge (en cm⁻¹) des verres préparés dans des creusets en silice:

Mélange de départ	Diffusion Raman				Absorption infrarouge				
TeO ₂ -PbCl ₂	26	453	646	715	610	703	731		
TeO ₂ -BaCl ₂	39	468	646	749	604	702	768		
TeO ₂ -ZnCl ₂	42	437	646	724	634	718	756		
TeO ₂ -MgCl ₂	43	434	646	726	624	698	732	746	782

Tableau IV-3: Valeurs des fréquences des bandes observées en diffusion Raman et en absorption infrarouge (en cm⁻¹) des verres préparés dans des creusets en platine:

Cation M^{2+}	Ba ²⁺	Pb ²⁺	Zn ²⁺	Mg ²⁺
Rayon ionique*	1,35	1,19	1,02	0,74
Électronégativité	0,9	1,8	1,6	1,2
Masse atomique	137,34	207,19	65,37	24,312

Tableau IV-4: Valeurs d'électronégativité, des rayons ioniques (en Å) et des masses atomiques (en g) du cation M^{2+} .

* Les valeurs des rayons ioniques ont été prises dans les tables de Shannon [2] pour une coordinence 6 du cation M^{2+} .

IV-2-3 : Influence de la composition chimique du système vitreux:

Les différents systèmes que nous étudierons dans la suite sont:

TeO₂-PbO, TeO₂-PbCl₂, TeO₂-PbO-PbCl₂, TeO₂-MgO, TeO₂-MgCl₂, TeO₂-MgO-MgCl₂.

a - Système binaire TeO₂-MO:

Les spectres Raman des systèmes vitreux TeO₂-MO représentés par les figures IV-7 et IV-8, possèdent des allures très similaires sur lesquels nous relevons quatre bandes principales:

- A très basses fréquences, entre 30 et 60 cm⁻¹, nous observons une bande intense appelée "pic de boson" (voir chapitre V). Vers 120 cm⁻¹ il apparaît un épaulement augmentant d'intensité avec la concentration de MO. Dans le cas où M²⁺ = Pb²⁺ cet épaulement devient une bande pour 50% de PbO.

- une bande est située vers 450 cm⁻¹.

- A plus hautes valeurs en fréquences, deux bandes localisées dans les domaines 646-704 cm⁻¹ et 720-800 cm⁻¹ sont obtenues.

Les tableaux IV-5 et IV-6 regroupent les valeurs des nombres d'ondes relevés respectivement pour les systèmes TeO₂-PbO et TeO₂-MgO.

Les fréquences et les intensités des bandes observées varient avec la nature du cation et la composition chimique. Quand la concentration en MO augmente (à partir de 10% de MO), la bande située vers 700 cm⁻¹, se déplace vers les hautes fréquences et devient plus intense que celle repérée vers 600 cm⁻¹. Toujours avec l'augmentation de MO, la bande à 600 cm⁻¹ glisse vers les hautes fréquences dans le cas où M²⁺=Mg²⁺ et vers les basses fréquences quand M²⁺=Pb²⁺, simultanément une diminution d'intensité de la bande située vers 450 cm⁻¹ est constatée.

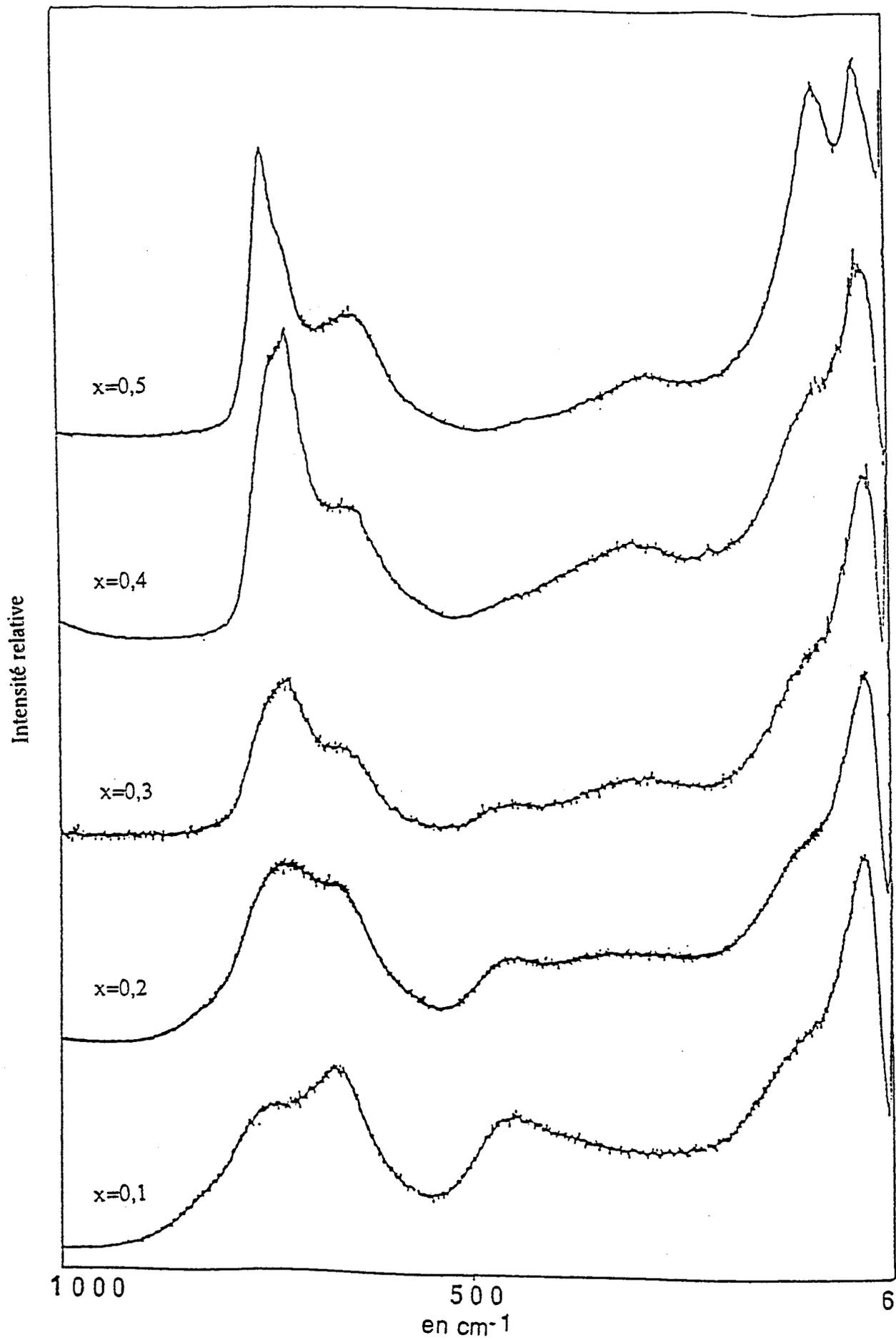


Fig.IV-7: Spectres de diffusion Raman du système vitreux $(1-x)\text{TeO}_2-x\text{PbO}$.

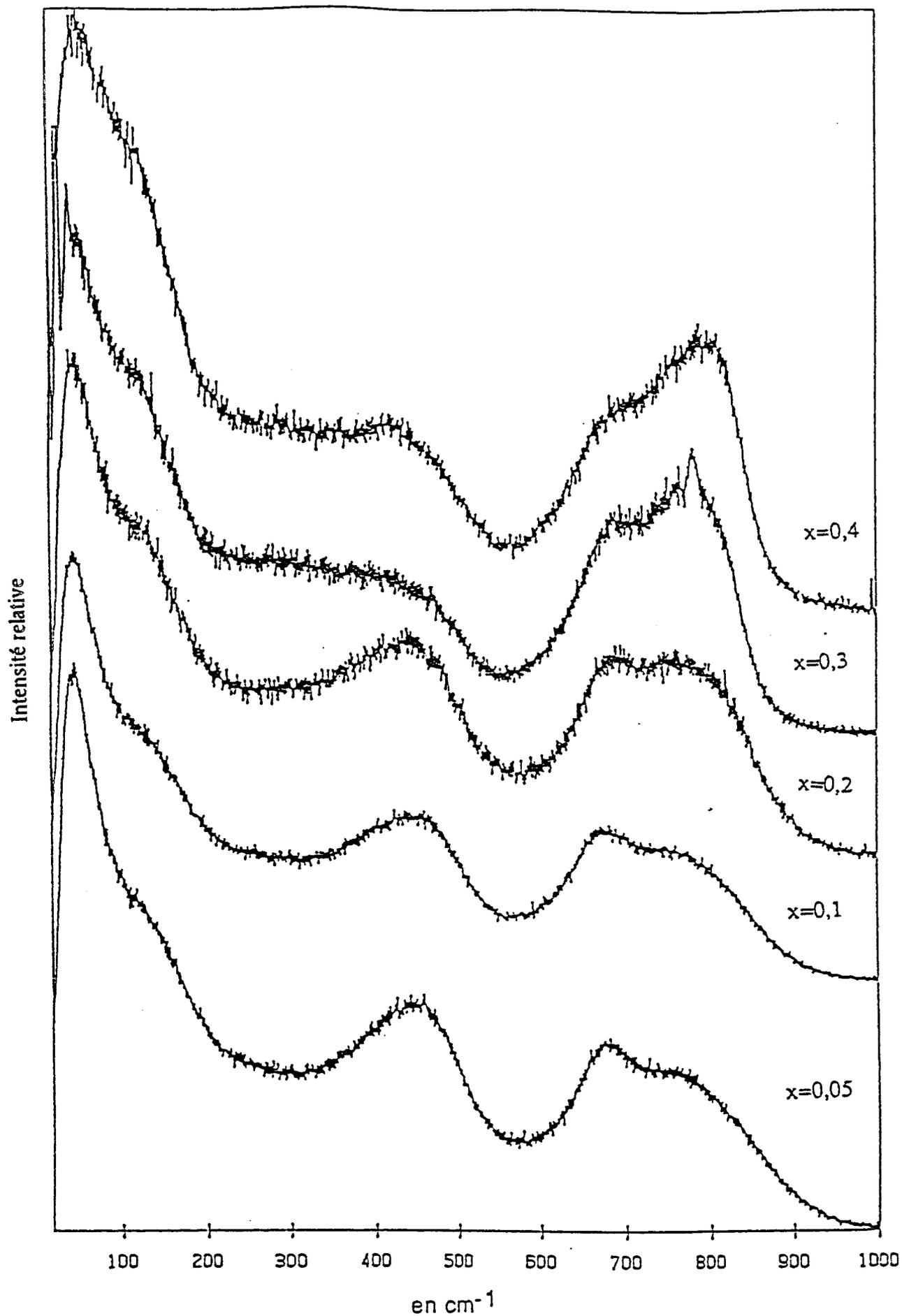


Fig.IV-8: Spectres de diffusion Raman du système vitreux $(1-x)\text{TeO}_2-x\text{MgO}$.

Dans le cas où $M^{2+} = Pb^{2+}$, cette dernière disparaît totalement et en apparaît une autre vers 300 cm^{-1} lorsque le pourcentage de PbO atteint 50%.

% PbO	Diffusion Raman					Absorption infrarouge			
10	35		456	666	721	615	705	760	826
20	37	335	456	666	726	617	707	755	821
30	32	324	458	662	730	615	718		
40	36	316		657	732	570	614	632	724
50	36	94	296	646	750	560	635	729	

Tableau IV-5: Valeurs des fréquences des bandes observées en diffusion Raman et en absorption infrarouge (en cm^{-1}).du système vitreux $\text{TeO}_2\text{-PbO}$.

% MgO	Diffusion Raman				Absorption infrarouge							
5	42	450	681	764	610	706						
10	44	450	684	767	616	706						
20	44	447	695	770	614	705						
30	44	435	696	776	453	578	603	705				
40	47	430	704	799	483	532	580	610	666	694	730	755

Tableau IV-6: Valeurs des fréquences des bandes observées en diffusion Raman et en absorption infrarouge (en cm^{-1}).du système vitreux $\text{TeO}_2\text{-MgO}$.

Les figures IV-9 et IV-10 présentent les spectres IR obtenus pour ces mêmes systèmes où deux massifs sont relevés vers 615 et 706 cm^{-1} .

Pour le système vitreux $\text{TeO}_2\text{-PbO}$, lorsque la concentration en PbO augmente, nous observons un glissement du second massif (vers 706 cm^{-1}) vers les hautes fréquences, et un éclatement du premier massif (vers 615 cm^{-1}) en deux composantes à partir de 30% de PbO . Au delà de cette valeur de concentration, ces deux nouvelles bandes se séparent l'une vers les basses et l'autre vers les hautes fréquences.

Lorsque $\text{M}^{2+} = \text{Mg}^{2+}$, quand la concentration en MgO augmente, les deux massifs repérés respectivement, vers 615 et 706 cm^{-1} restent fixes mais avec une augmentation de l'intensité du second par rapport à celle du premier. Et à partir de 30% de MgO nous observons un éclatement du massif situé vers 615 cm^{-1} en plusieurs composantes.

b-Systèmes $\text{TeO}_2\text{-MCl}_2$ et $\text{TeO}_2\text{-MO-MCl}_2$:

A cause de la volatilisation des chlorures métalliques et de leur hydrolyse partielle en MO , nous ne pouvons pas obtenir un verre binaire de type $\text{TeO}_2\text{-MCl}_2$, mais un verre ternaire $\text{TeO}_2\text{-MO-MCl}_2$.

Les spectres Raman des verres obtenus à partir des mélanges $\text{TeO}_2\text{-MCl}_2$ et $\text{TeO}_2\text{-MO-MCl}_2$ présentés par les figures IV-11 à IV-14 possèdent des allures similaires. Suivant la composition chimique du système nous constatons les même variations que pour le système $\text{TeO}_2\text{-MO}$.

Les spectres en transmission infrarouge de ces systèmes présentent deux massifs repérés vers 600 et 700 cm^{-1} , (voir figure IV-15 à IV-18). Dans le cas où $\text{M}^{2+} = \text{Pb}^{2+}$, ce dernier massif se déplace vers les hautes fréquences quand x augmente. Tandis que le premier massif varie très faiblement et présente un épaulement quand $x=0,5$ pour $\text{TeO}_2\text{-PbCl}_2$ et $x=0,25$ pour $\text{TeO}_2\text{-PbO-PbCl}_2$. Seulement lorsque $\text{M}^{2+} = \text{Mg}^{2+}$, la bande située vers 600 cm^{-1} diminue fortement et nous observons un éclatement de celle située vers 700 cm^{-1} en plusieurs composantes quand $x=0,25$ pour $\text{TeO}_2\text{-MgCl}_2$.

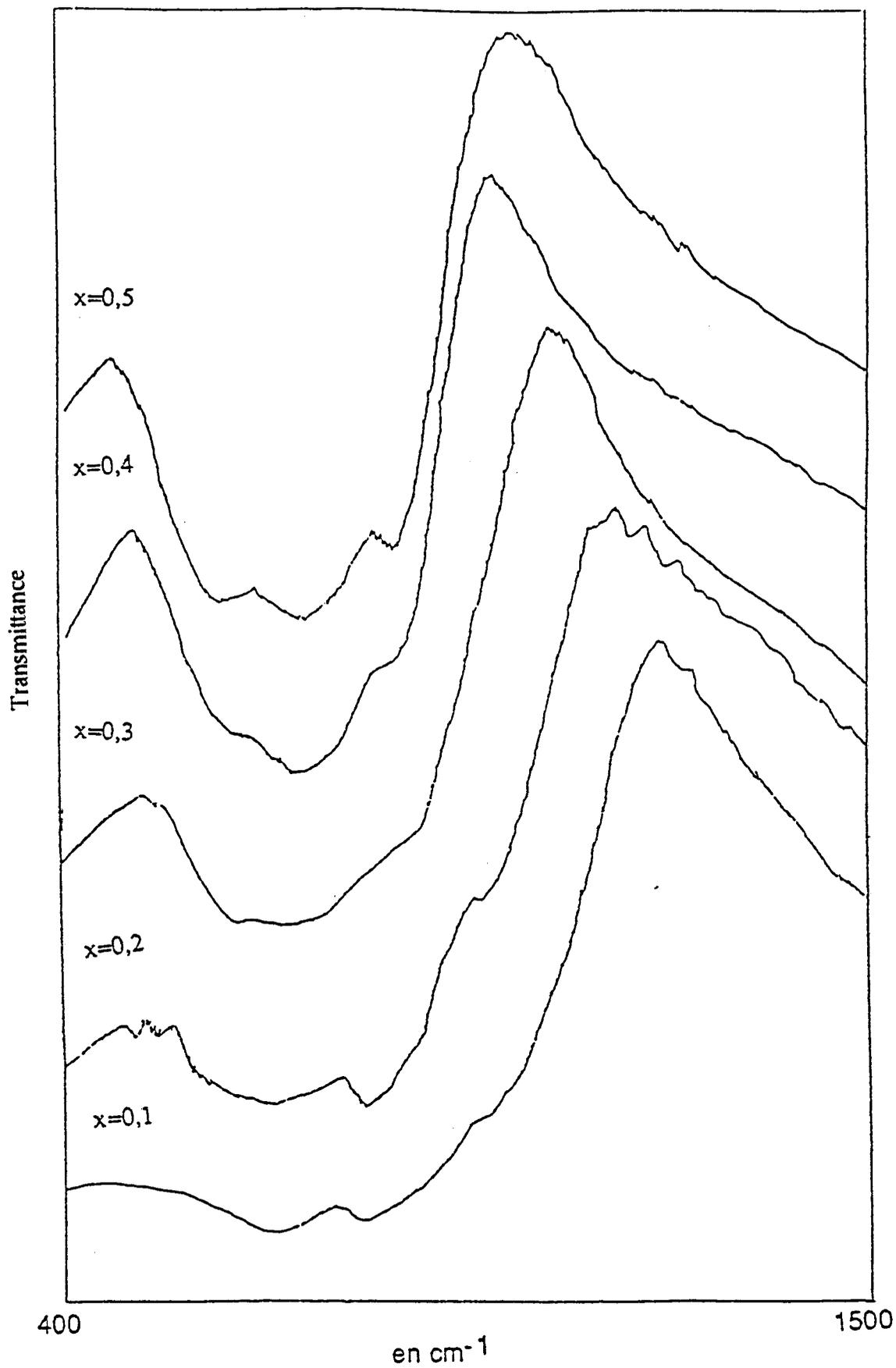


Fig.IV-9: Spectres de transmission infrarouge du système vitreux $(1-x)\text{TeO}_2-x\text{PbO}$.

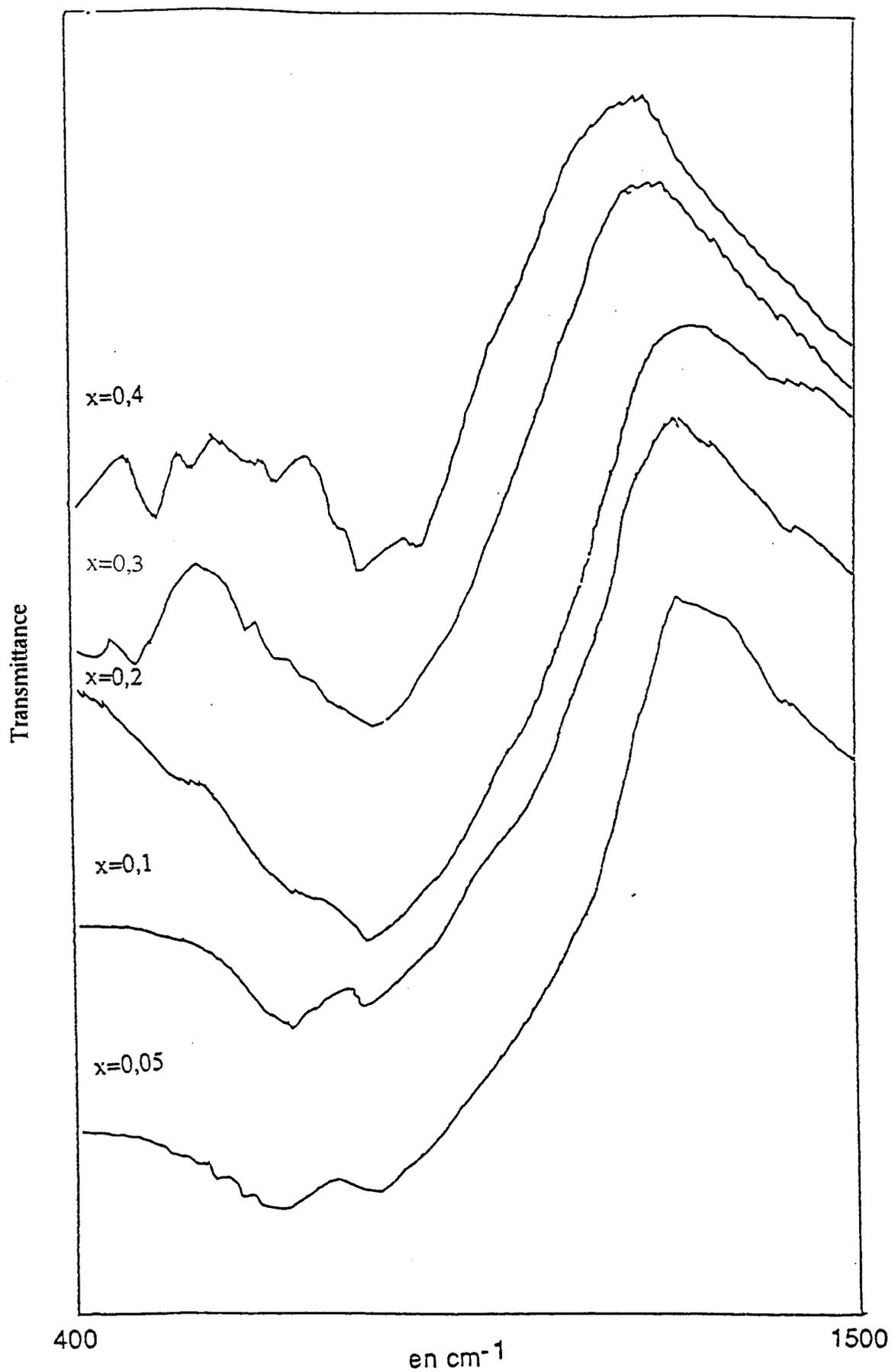


Fig.IV-10: Spectres de transmission infrarouge du système vitreux $(1-x)\text{TeO}_2-x\text{MgO}$.

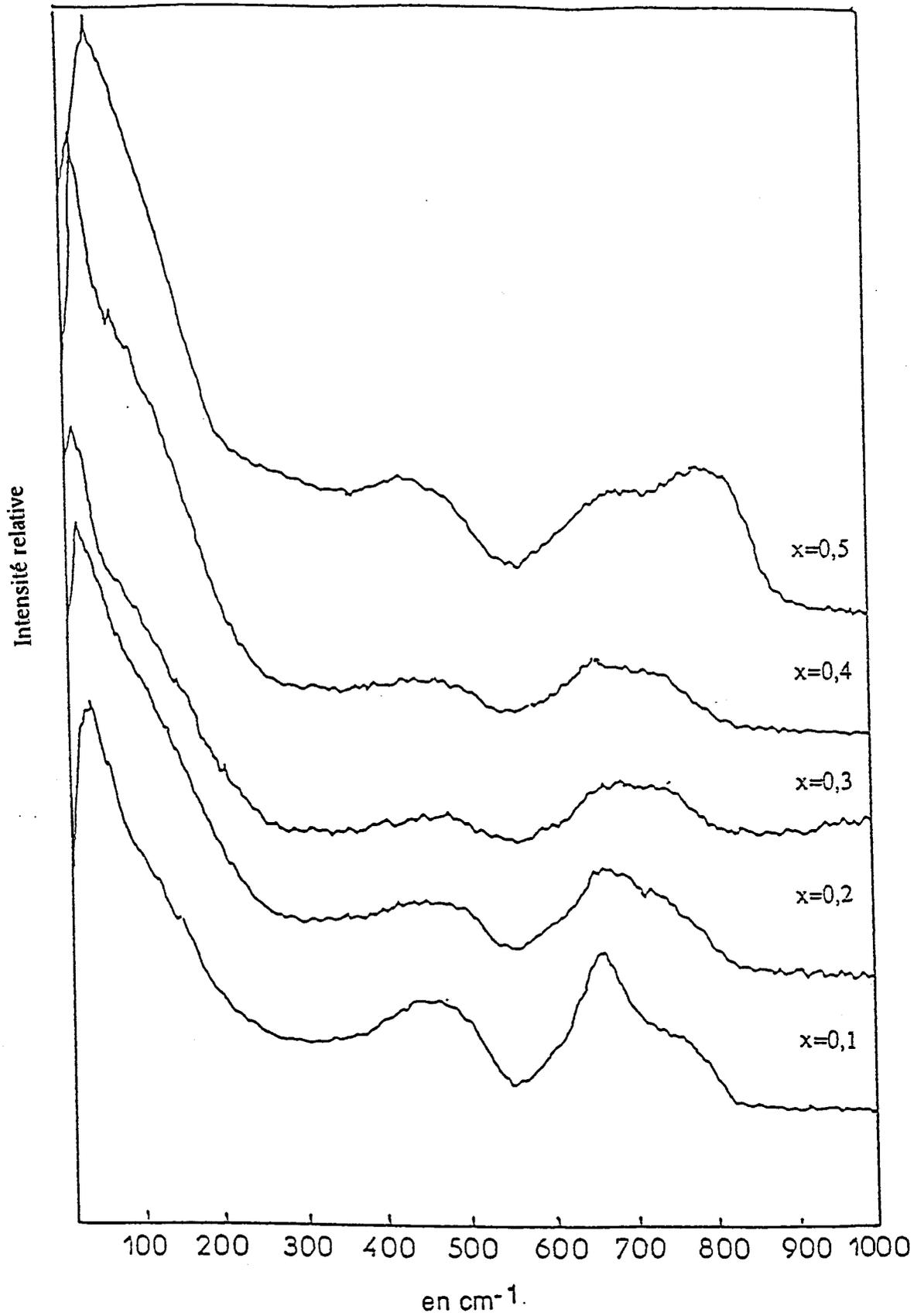


Fig.IV-11: Spectres de diffusion Raman des verres obtenus à partir des mélanges $(1-x)\text{TeO}_2-x\text{PbCl}_2$.

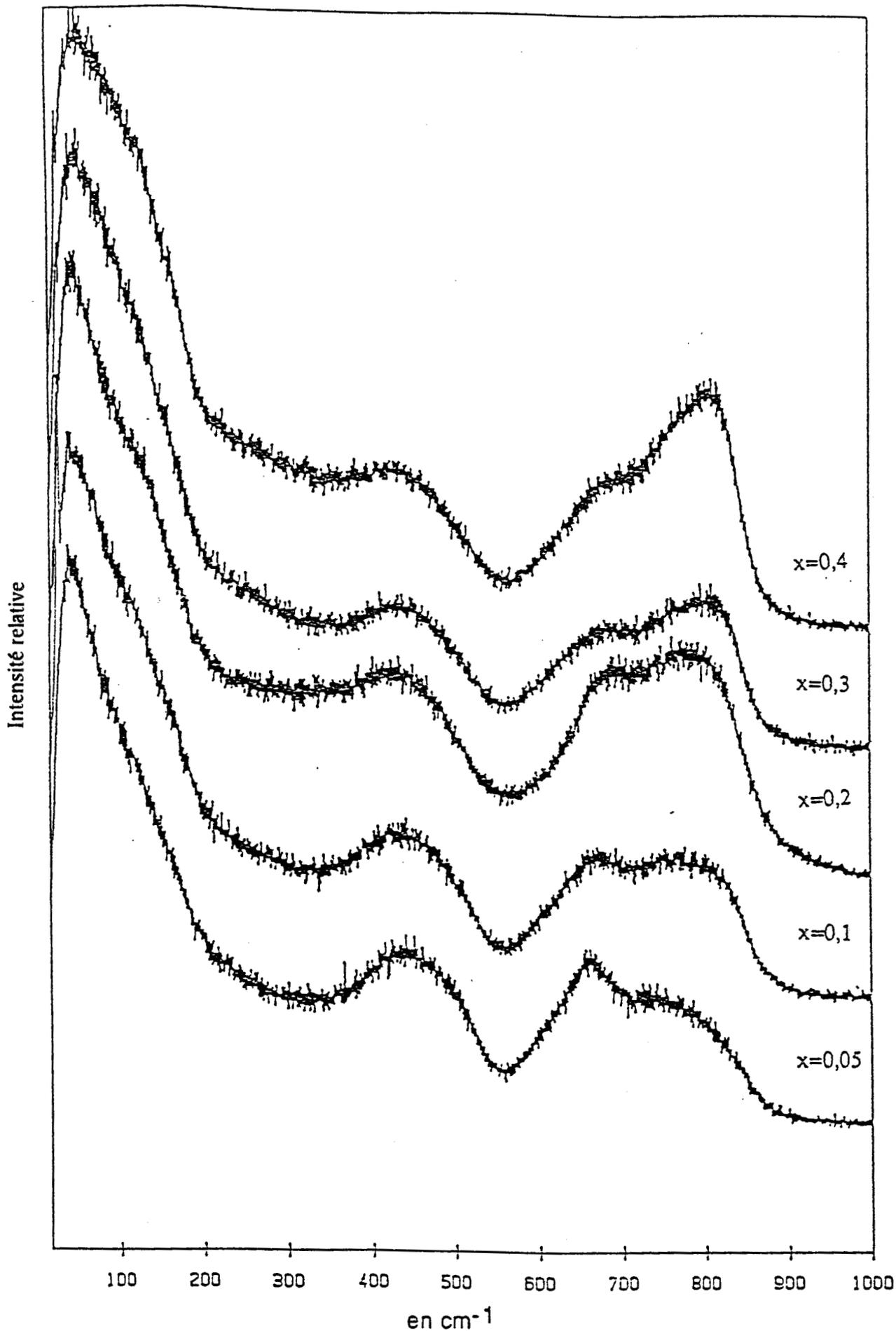


Fig.IV-12: Spectres de diffusion Raman des verres obtenus à partir des mélanges $(1-x)\text{TeO}_2-x\text{MgCl}_2$.

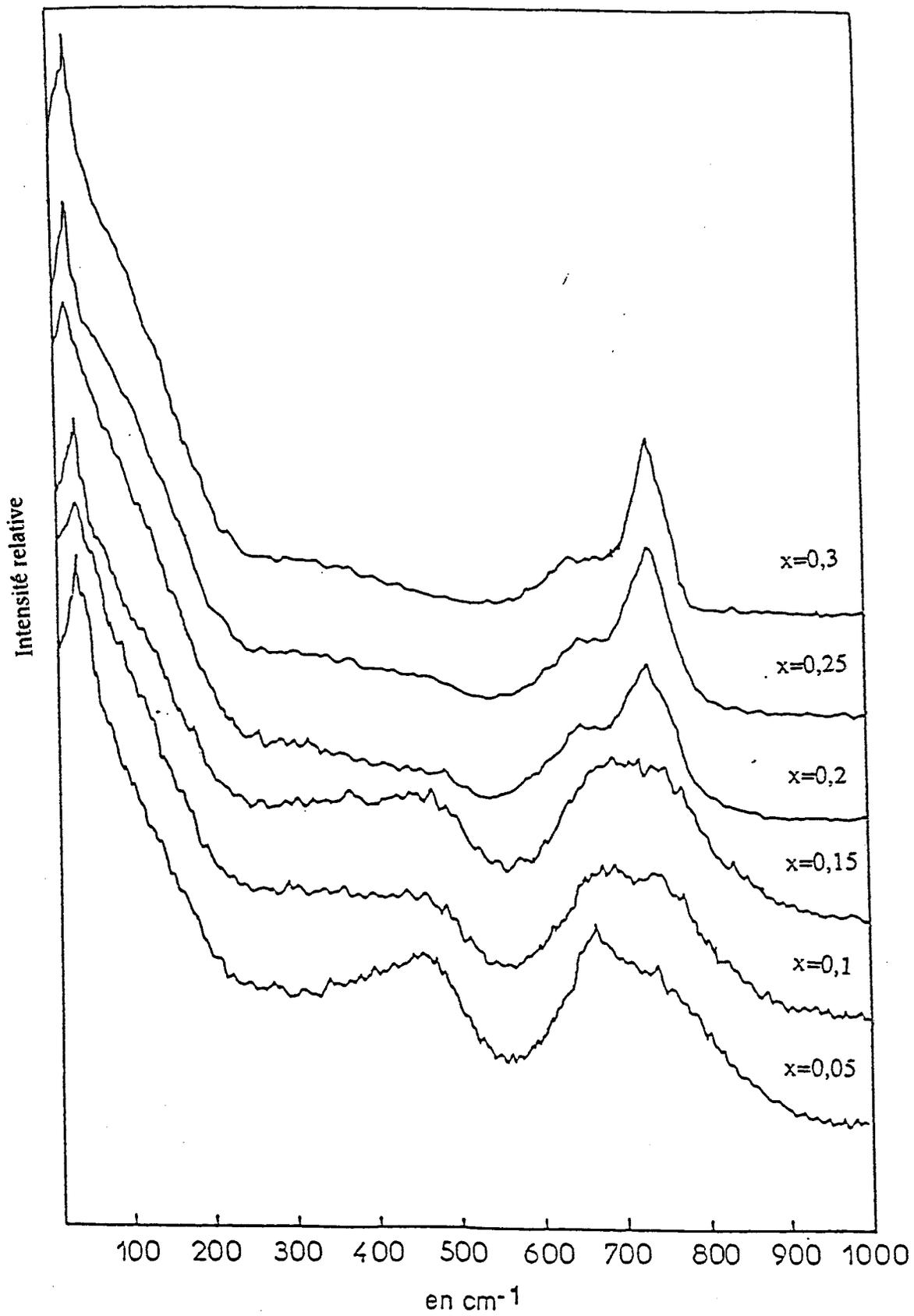


Fig.IV-13: Spectres de diffusion Raman des verres obtenus à partir des mélanges $(1-2x)\text{TeO}_2-x\text{PbO}-x\text{PbCl}_2$.

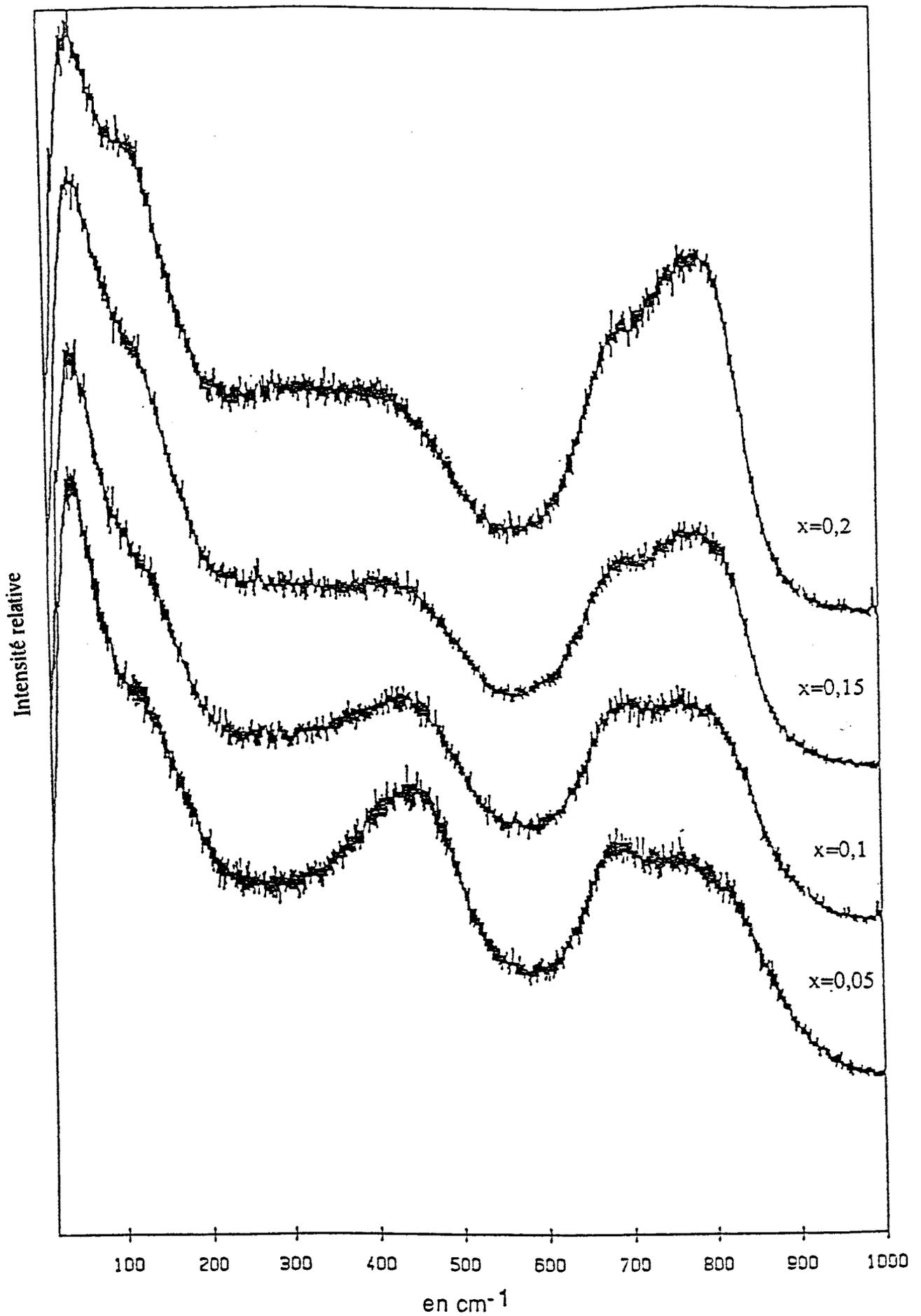


Fig.IV-14: Spectres de diffusion Raman des verres obtenus à partir des mélanges $(1-2x)\text{TeO}_2-x\text{MgO}-x\text{MgCl}_2$.

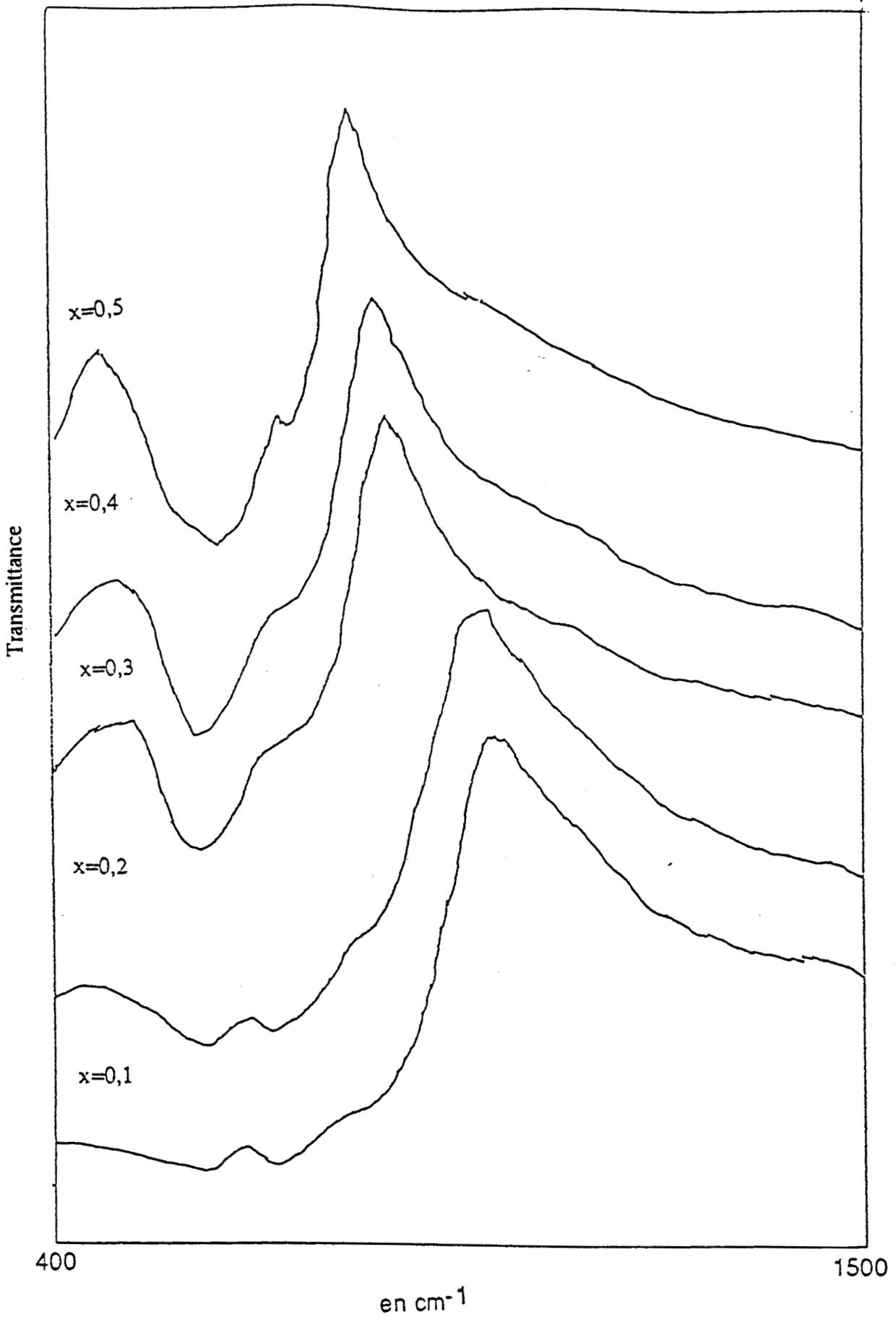


Fig.IV-15: Spectres de transmission infrarouge des verres obtenus à partir des mélanges $(1-x)\text{TeO}_2-x\text{PbCl}_2$.

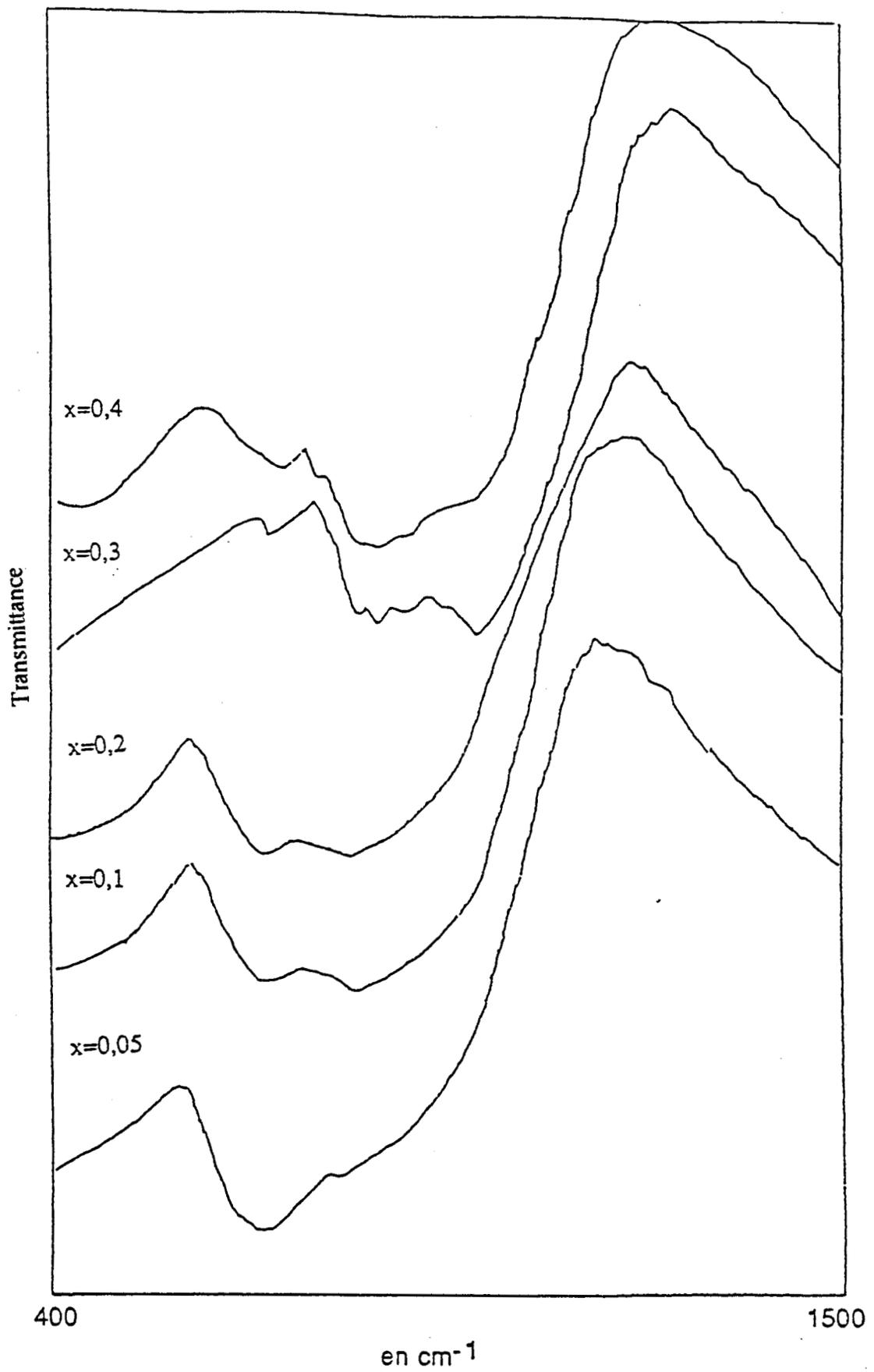


Fig.IV-16: Spectres de transmission infrarouge des verres obtenus à partir des mélanges $(1-x)\text{TeO}_2-x\text{MgCl}_2$.

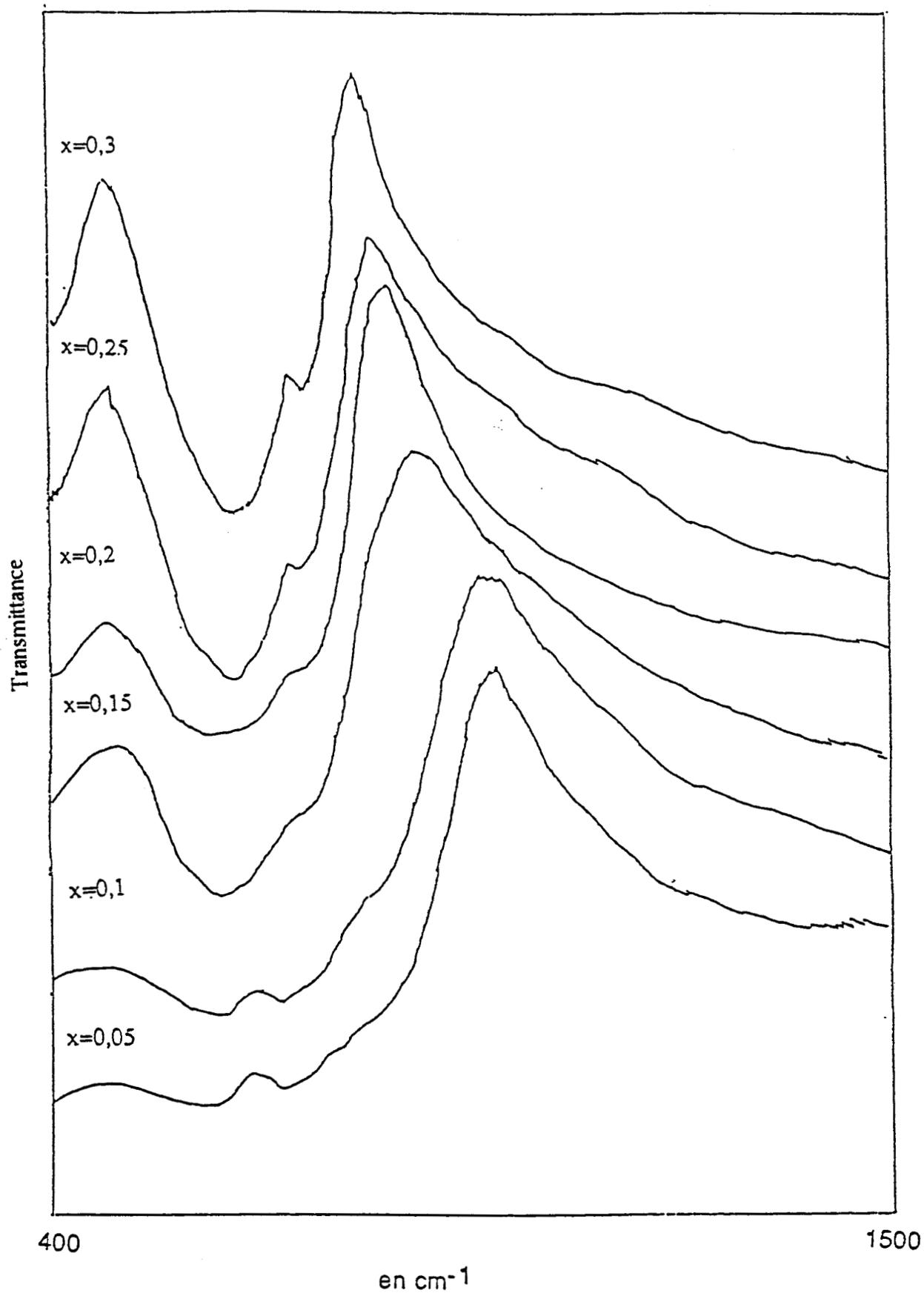


Fig.IV-17: Spectres de transmission infrarouge des verres obtenus à partir des mélanges $(1-2x)\text{TeO}_2-x\text{PbO}-x\text{PbCl}_2$.

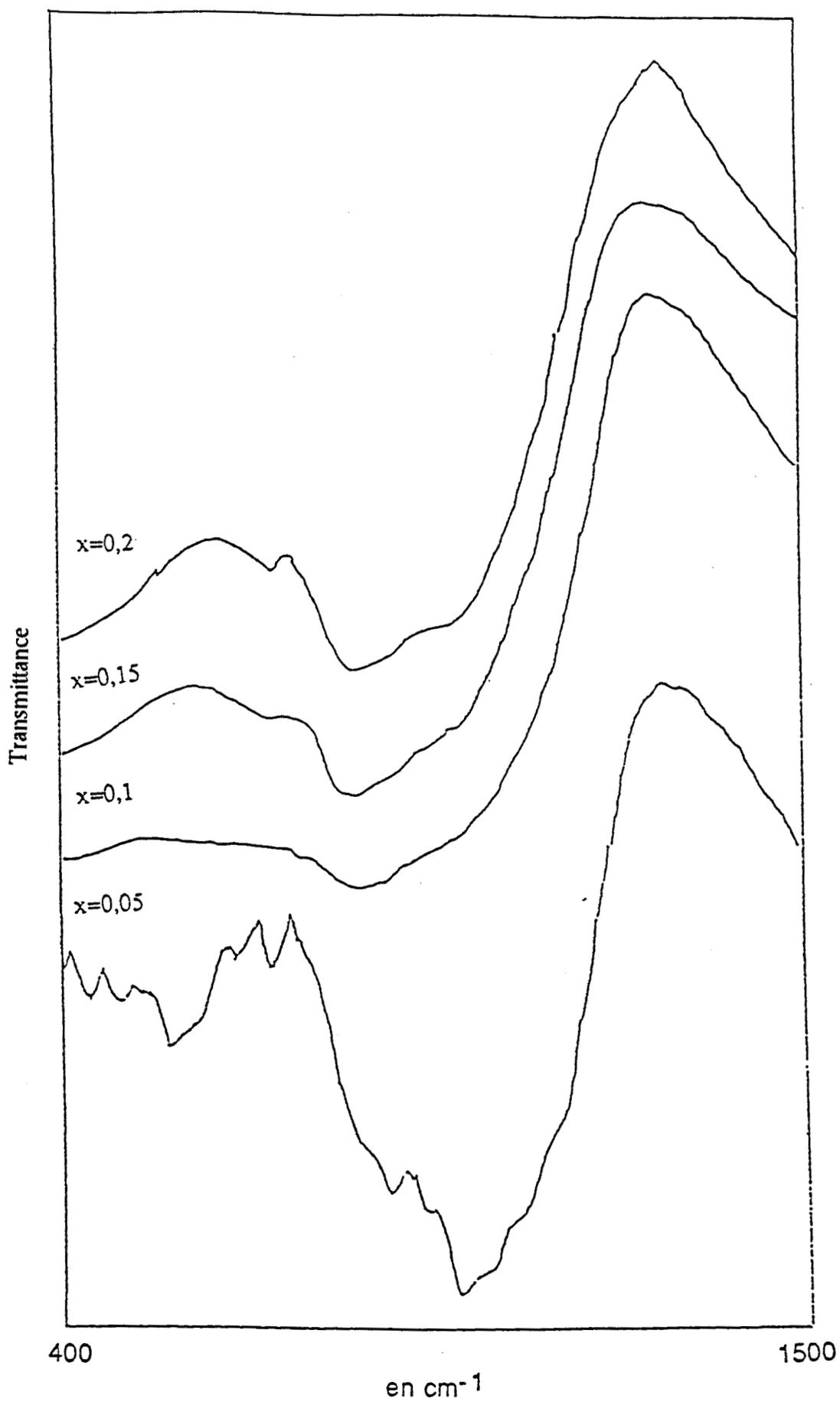


Fig.IV-18: Spectres de transmission infrarouge des verres obtenus à partir des mélanges $(1-x)\text{TeO}_2-x\text{MgO}-x\text{MgCl}_2$.

Les tableaux IV-7 à IV-10 regroupent les valeurs des fréquences des bandes observées sur les figures IV-11 à IV-18

% PbCl ₂	Diffusion Raman				Absorption infrarouge			
10	37	450	661	721	615	709	757	818
20	32	450	660	739	615	706	757	814
30	32	450	666	740	612	722		
40	32	450	668	740	610	725		
50	54	450	687	793	607	632	660	731

Tableau IV-7: Valeurs des fréquences des bandes observées en diffusion Raman et en absorption infrarouge (en cm⁻¹) des verres obtenus à partir des mélanges TeO₂-PbCl₂.

% MgCl ₂	Diffusion Raman				Absorption infrarouge				
10	48	447	662	750	616	705			
15	48	442	669	752	618	709			
20	48	435	684	800	615	707			
25	50	429	690	811	614	707	730	757	826
30	52	432	701	794	616	708	731	757	821

Tableau IV-8: Valeurs des fréquences des bandes observées en diffusion Raman et en absorption infrarouge (en cm⁻¹) des verres obtenus à partir des mélanges TeO₂-MgCl₂.

%PbO=%PbCl ₂	Diffusion Raman					Absorption infrarouge			
10	36		450	669	710	611	703	751	819
15	34		450	669	717	613	728		
20	35	320	450	660	730	618	730		
25	33	326	450	660	735	593	633	688	732
30	35	320		658	740	600	641	735	

Tableau IV-9: Valeurs des fréquences des bandes observées en diffusion Raman et en absorption infrarouge (en cm⁻¹) des verres obtenus à partir des mélanges TeO₂-PbO-PbCl₂.

%MgO=%MgCl ₂	Diffusion Raman				Absorption infrarouge									
5	44	454	700	767	524	558	597	630	719	755	829	863	884	897
10	44	444	701	779					631	722				
15	50	441	707	788					633	722				
20	50	421	713	796					634	721	826			

Tableau IV-10: Valeurs des fréquences des bandes observées en diffusion Raman et en absorption infrarouge (en cm⁻¹) des verres obtenus à partir des mélanges TeO₂-MgO-MgCl₂.

BIBLIOGRAPHIE

[1] J.J.Videau et J.Portier, *Revue de Chimie minérale*, 23, p.231 (1986).

[2] R.D.Shannon, *Acta Cryst. A* 32, p.751, (1976).

CHAPITRE V

*INTERPRETATION DES SPECTRES DE
VIBRATION*

Les spectroscopies moléculaires telles que la diffusion Raman et l'absorption IR peuvent contribuer à la détermination de la structure des molécules et des cristaux. Etant donné le désordre régnant dans les matériaux amorphes, les règles de sélection classiques ne peuvent plus s'appliquer. Le spectre présente alors des bandes larges apparemment caractéristiques des modes internes des motifs. Cependant la spectroscopie de vibration constitue un outil assez bien adapté à ce type de systèmes désordonnés.

V-1: Région des hautes fréquences (200-1000 cm^{-1}):

Les observations faites à partir des différents spectres Raman et IR de nos systèmes vitreux peuvent s'interpréter par la rupture d'un certain nombre de liaisons Te-O lors de l'addition de l'oxyde métallique au TeO_2 . A cause de la forte polarisabilité du doublet libre de l'atome de Te, la liaison Te-O axiale s'avère être la plus vulnérable. Ce mécanisme de rupture des ponts Te-O-Te conduit donc à une structure de réseau plus lâche où figurent deux types d'oxygènes (figure V-1) : les uns liés à deux Te sont dits oxygènes pontants, les autres liés à un seul Te sont dits oxygènes non pontants ou célibataires. Ainsi, les bipyramides trigonales TeO_4 se transforment en pyramides trigonales TeO_3 .

D'après Wang et al [1] la bande repérée à haute fréquence (vers 700 cm^{-1}) est attribuée à la vibration du groupement TeO_3 et celle située vers 600 cm^{-1} à la vibration du groupement TeO_4 . Ces auteurs ont appuyé leurs attributions en comparant les spectres par transmission infrarouge du PbTeO_3 vitreux avec celui à l'état cristallin. Nous avons pu confirmer ceci par le calcul du champ de force de TeO_2 . En effet, la bande observée vers 700 cm^{-1} sur les spectres Raman et IR est attribuée à la vibration des liaisons équatoriales (puisque la contribution de la constante de force correspondante est un peu plus élevée) et celle située vers 600 cm^{-1} à la vibration des liaisons axiales.

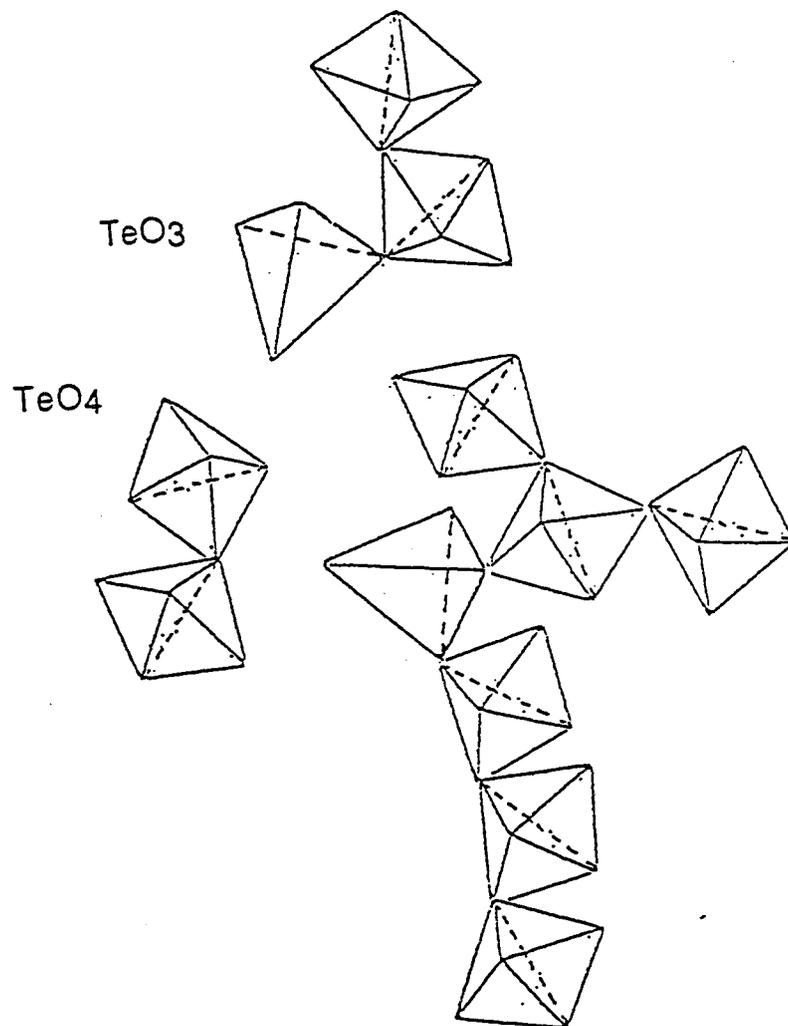


Fig. V-1: Rupture de la chaîne de TeO_2 lors de la vitrification.

Les groupements TeO_3 obtenus lors de la vitrification sont des pyramides trigonales dont les atomes d'oxygène sont situés dans un même plan et sont reliés à l'atome de tellure avec une longueur de liaison proche de celle des liaisons équatoriales dans TeO_4 . Ceci explique le fait que la bande due à la vibration TeO_3 est située dans la même région spectrale que celle correspondante à la vibration de la liaison Te-O équatoriale.

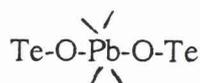
Lorsque la teneur en oxyde métallique devient de plus en plus importante, nous observons une augmentation de l'intensité relative de la bande correspondante au vibreur du TeO_3 par rapport à celle relative à la vibration du TeO_4 . Ceci traduit donc une diminution du nombre de groupements TeO_4 et par conséquent une augmentation du nombre de groupements TeO_3 .

Si nous analysons les effets précédents en fonction des propriétés physiques du cation associé, nous constatons que la structure des systèmes vitreux dépend de la nature du cation M^{2+} . En effet, d'après le critère de l'électronégativité (voir introduction), le magnésium et le plomb ne se comportent pas de la même façon dans les verres.

Le magnésium a un caractère plus ionique, l'oxyde correspondant est considéré comme un oxyde modificateur de réseau. Il ne fait pas partie du réseau. Les oxygènes supplémentaires viennent participer au réseau en provoquant la rupture des liaisons Te-O-Te. Des oxygènes chargés négativement sont ainsi créés et attirent les cations Mg^{2+} afin de respecter la neutralité électrique.

Mais dans le cas du plomb, ce dernier ayant un caractère plus covalent, l'oxyde de plomb est classé parmi les oxydes intermédiaires. C'est à dire, que suivant la composition, il peut entrer dans le réseau soit comme formateur soit comme modificateur. Quand la concentration en PbO est faible, l'oxyde se comporte de la même façon que MgO . Mais pour une concentration élevée de PbO celui-ci joue le rôle d'un formateur. Puisque le plomb est classé dans la même catégorie que le zinc,

alors nous pouvons appliquer un modèle proposé par Kozhukharov [2] résultant d'une étude par diffraction de neutrons sur le système vitreux $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$. Ce modèle consiste à assimiler le verre à une maille élémentaire géante dont la structure peut être analysée en termes de polyèdres de coordination de cations entourés d'atomes d'oxygènes. Des polyèdres PbO_6 s'intercalent pour former des séquences $\text{PbO}_6\text{-TeO}_4\text{-TeO}_3\text{-PbO}_6$. Avec ce modèle, nous pouvons expliquer l'apparition de la bande située vers 300 cm^{-1} qui correspond à l'une des vibrations de PbO , par la formation de chaînes mixtes du type:



Il y aurait donc, formation de deux "sous-réseaux vitreux", l'un faisant participer l'oxyde de tellure et l'autre l'oxyde de plomb.

La figure V-2 illustre la nature de l'arrangement atomique du verre tellurite-plomb.

L'existence de l'épaule dans le pied de la bande relative au "pic de boson" du côté des hautes valeurs de fréquences peut être due aux modes optiques. La valeur de sa fréquence (120 cm^{-1}) correspond bien à l'une des bandes de TeO_2 .

L'interprétation des spectres Raman et infrarouges des systèmes vitreux $\text{TeO}_2\text{-MCl}_2$ pour $\text{M}^{2+} = \text{Pb}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ et Mg^{2+} représentés par les figures IV-3 à IV-6 peut suggérer des arrangements structuraux. En effet, l'augmentation de l'intensité de la bande observée vers 700 cm^{-1} en diffusion Raman et en absorption infrarouge est provoquée par l'augmentation du nombre de groupements TeO_3 . Plus le rayon ionique du cation M^{2+} augmente plus la transformation du TeO_4 en TeO_3 devient facile. Le glissement de la bande correspondante à la vibration de déformation (450 cm^{-1}) peut s'expliquer par la variation progressive de la valeur de l'angle Te-O-Te . En effet, l'oxygène pontant est lié à deux types d'atomes de tellure, l'un est hybridé sp^3d et l'autre sp^3 . Ce dernier est attaché à un atome d'oxygène non pontant donc directement en interaction avec le cation M^{2+} , ce qui peut modifier la valeur de l'angle Te-O-Te . La variation de la fréquence de la bande située vers 450 cm^{-1} en fonction du rayon ionique du cation M^{2+} est représentée sous forme d'une courbe sur la figure V-3.

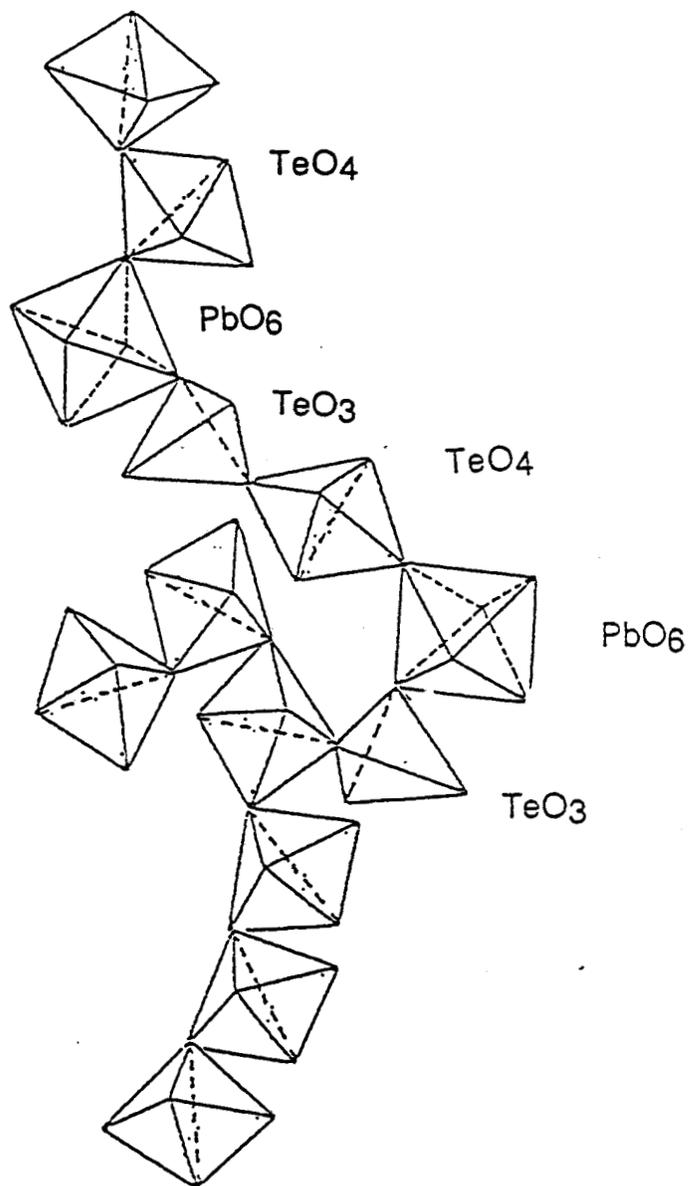


Fig.V-2: Arrangement atomique dans le verre de TeO₂-PbO.

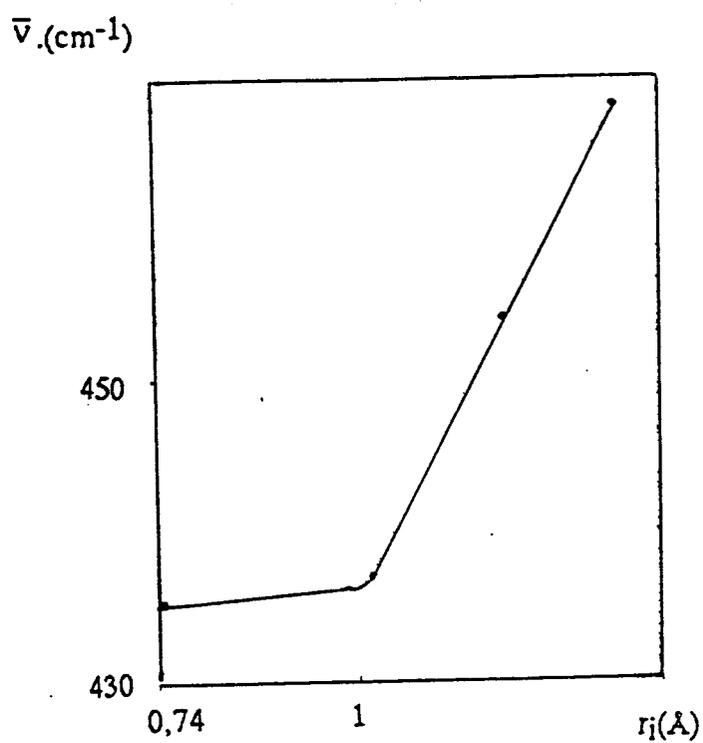


Fig. V-3: Variation de la valeur de la fréquence de la bande située vers 450 cm^{-1} en fonction du rayon ionique du cation r_i .

V-2 Région des basses fréquences :

Généralement, les spectres vibrationnels IR et Raman des verres sont formés de bandes très larges. Shuker et Gammon [3] étaient parmi les premiers à relier la forme des bandes dans les spectres Raman des verres à une destruction des règles de sélection de quantité de mouvement provoquée par un désordre spatial. L'élargissement des bandes est dû au fait que chaque mouvement ne correspond plus à une seule fréquence mais plutôt à une distribution de fréquences à cause de l'absence d'ordre à longue distance.

Dans ce cas l'intensité de la lumière diffusée est alors, liée directement à la densité d'états $g(\omega)$ par l'intermédiaire du facteur de population de Bose-Einstein : n [3]

$$I(\omega) = C(\omega) g(\omega) (n(\omega) + 1) / \omega \quad \text{V-1}$$

avec:

$$n = 1 / (e^{\hbar \omega / kT} - 1) \quad \text{V-2}$$

et

$C(\omega)$: coefficient de couplage entre les modes vibrationnels et la lumière diffusée de fréquence $\omega/2\pi$.

A très basse fréquence, l'intensité $I(\omega)$ des modes localisés dépend d'une corrélation spatiale responsable de l'apparition d'une bande très large et asymétrique, dont la fréquence au maximum d'intensité varie d'un système à un autre. Cette bande qui est une caractéristique de l'état vitreux est donc appelée "pic de boson".

En 1974, Martin et Brenig [4] ont présenté un modèle pour la diffusion dans les solides amorphes qui tient compte des irrégularités mécaniques et électriques.

Spécifiquement, ils ont donné une relation pour la valeur de la fréquence au maximum du "pic de boson":

$$\omega = \beta V / 2\sigma \quad V-3$$

où

V est la vitesse du son

β est un paramètre compris entre 0,5 et 1, il dépend de la forme des unités structurales dans les matériaux amorphes.

et 2σ est la distance de corrélation.

Les auteurs en ont déduit que le comportement des photons dans les matériaux amorphes dépend d'un rapport des vitesses de propagation longitudinale et transversale du son V_l/V_t (de l'ordre de 0,66) et d'une corrélation d'ordre spatial qui aurait une valeur limitée à 4Å. La valeur du rapport des vitesses explique la dépolarisation du "pic de boson" (une bande est polarisée à condition que le rapport V_l/V_t soit inférieur à 0,66).

Malinovski et Sokolov [5,6] ont proposé une fonction de corrélation basée sur un modèle de phonon. Cette fonction traduit un comportement universel donc valable pour tous les verres et indépendante de leurs compositions chimiques. Ceci explique la forme spectrale unique du "pic de boson" normalisé : quand on divise l'axe des abscisses par la valeur du maximum du pic, les spectres sont superposables (Voir figure V-4).

Vu le nombre de résultats intéressants obtenus à partir du modèle proposé par Malinovski et Sokolov, nous avons décidé de l'appliquer à nos verres.

Nous avons choisi deux compositions de chacun des deux systèmes vitreux $\text{TeO}_2\text{-PbO}$ et $\text{TeO}_2\text{-MgO}$.

Etude du contour du "pic de boson":

La forme spectrale du "pic de boson" est déterminée par la fonction de couplage d'un mode vibrationnel avec la lumière, $C_b(\omega)$.

En assumant les phonons à des ondes planes, cette fonction est donnée par la relation suivante:

$$C_b(\omega) = \left(\frac{\varepsilon^2}{4\pi}\right)^2 k^2 e_n e_m^* \int d^3R F(R) \exp(ikR) \quad V-4$$

$F(R)$ est une fonction de corrélation des fluctuations provoquant des déviations δp de la constante élasto-optique en fonction de R lors d'une excitation par un champ de tension élastique e_n .

ε est la constante diélectrique.

k est le vecteur d'onde.

La fonction $C_b(\omega)$ dépend de la fonction de corrélation $F(R)$ pour $kR_c > 1$, donc, Malinovski et Sokolov, ont proposé trois relations possibles :

$$F_1(R) = \langle \delta p^2 \rangle \exp\left(-\frac{R^2}{R_c^2}\right) \quad V-5$$

$$F_2(R) = \langle \delta p^2 \rangle \exp\left(-\frac{R}{R_c}\right) \quad V-6$$

$$F_3(R) = \langle \delta p^2 \rangle \left(1 + \frac{R^2}{R_c^2}\right)^{-1} \quad V-7$$

R_c est la valeur de la distance de corrélation déterminée par la relation:

$$\omega_{\max} = \frac{V}{R_c} \quad \text{ou} \quad R_c = \frac{V}{2\pi c \bar{\nu}_0} \quad V-8$$

avec $\bar{\nu}_0$ la valeur du nombre d'onde au sommêt du "pic de boson".

Si nous considérons les trois types de fonction de corrélation, $C_b(\omega)$ peut avoir les trois formes suivantes:

$$C_b^1 = k^2 \exp\left(-k^2 \frac{R_c^2}{4}\right) \approx \omega^2 \exp\left(-\frac{\omega^2}{4\omega_0^2}\right) \quad \text{V-9}$$

$$C_b^2 = k^2 (k^2 + R_c^{-2})^{-2} \approx \omega^2 (\omega^2 + \omega_0^2)^{-2} \quad \text{V-10}$$

$$C_b^3 \approx k \exp(-kR_c) \approx \omega \exp\left(-\frac{\omega}{\omega_0}\right) \quad \text{V-11}$$

La première expression (V-9) ne donne pas de ressemblances avec les résultats expérimentaux lorsque $\bar{\nu} > \bar{\nu}_0$. De même pour la troisième relation (V-11) on n'obtient pas de bons résultats quand $\bar{\nu} < \bar{\nu}_0$. Par contre, la deuxième expression de $C_b(\omega)$ (V-10) a donné de bonnes cohérences avec la forme spectrale du "pic de boson" pour plusieurs types de verres [6].

Nous avons donc, décidé d'utiliser la relation (V-9) pour nos calculs. Les figures V-4 à V-7 présentent la superposition des spectres de diffusion Raman, à basses fréquences, réduits par $\omega(1+n(\omega))$ (a) et des courbes calculées C_b^2 en fonction de $\bar{\nu}/\bar{\nu}_0$ (b).

Le fait de réduire l'intensité Raman par $\omega(1+n(\omega))$ permet d'éliminer la contribution des densités d'état à la forme de la bande [3]. Nous avons aussi divisé les valeurs du nombre d'onde $\bar{\nu}$ par le maximum du pic $\bar{\nu}_0$, pour que ce dernier ait la même valeur (1) pour tous les verres.

La comparaison des spectres expérimentaux avec les courbes calculées montrent de bonnes cohérences. La position du maximum du "pic de boson" reste inchangée, et ne dépend pas de la composition chimique du système vitreux. L'épaule observé sur le pied du " pic de boson" dans les spectres Raman n'est pas obtenu quand nous calculons C_b^2 . En plus, cet épaulement devient une bande dans le système vitreux $\text{TeO}_2\text{-PbO}$ pour une composition de 50% de PbO. Certains chercheurs suggèrent que

cet épaulement est dû à la présence de deux environnements différents; et correspondrait donc à un second "pic de boson". Mais puisque sa fréquence est assez élevée (120 cm^{-1}) il est plus raisonnable de l'attribuer aux modes optiques (communication privée [7]). Dans le cas du système $\text{TeO}_2\text{-MgO}$ l'aile du pic du verre $0,8\text{TeO}_2\text{-}0,2\text{MgO}$ se trouve au dessus de celui du verre $0,95\text{TeO}_2\text{-}0,05\text{MgO}$.

Ce déplacement peut être expliqué par le fait que l'aile du pic soit constituée par les deux modes transverse et longitudinal et que la contribution relative de ces modes dépend de la composition chimique du verre [3].

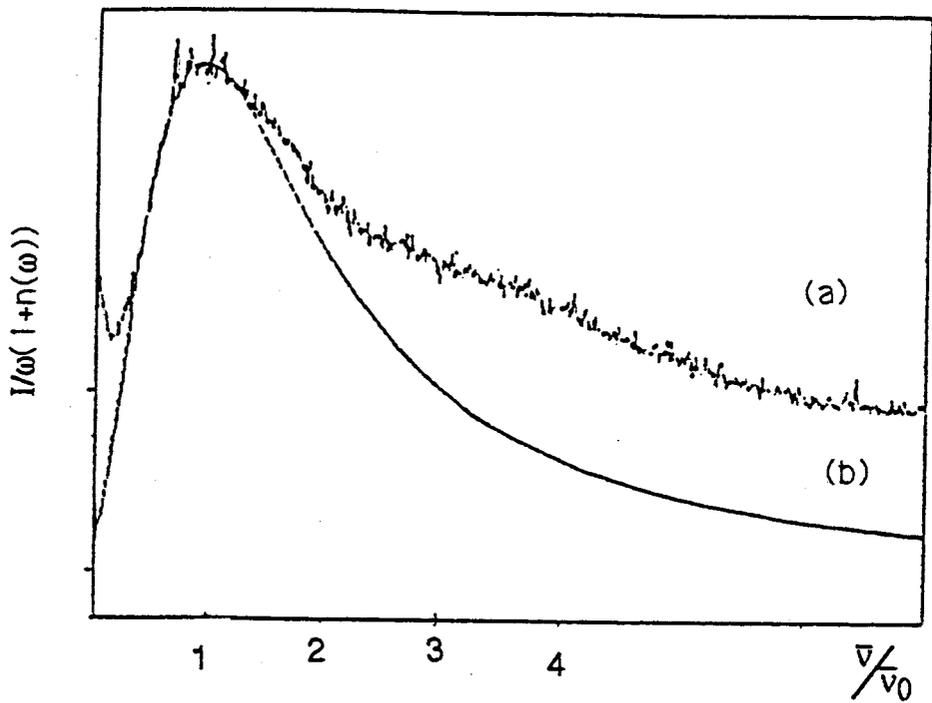


Fig. V-4: (a)- Spectre de diffusion Raman réduit par $\omega(1+n(\omega))$ de 0,9TeO₂-0,1PbO vitreux.

(b)- Courbe de C_b^2 en fonction de ω/v_0 .

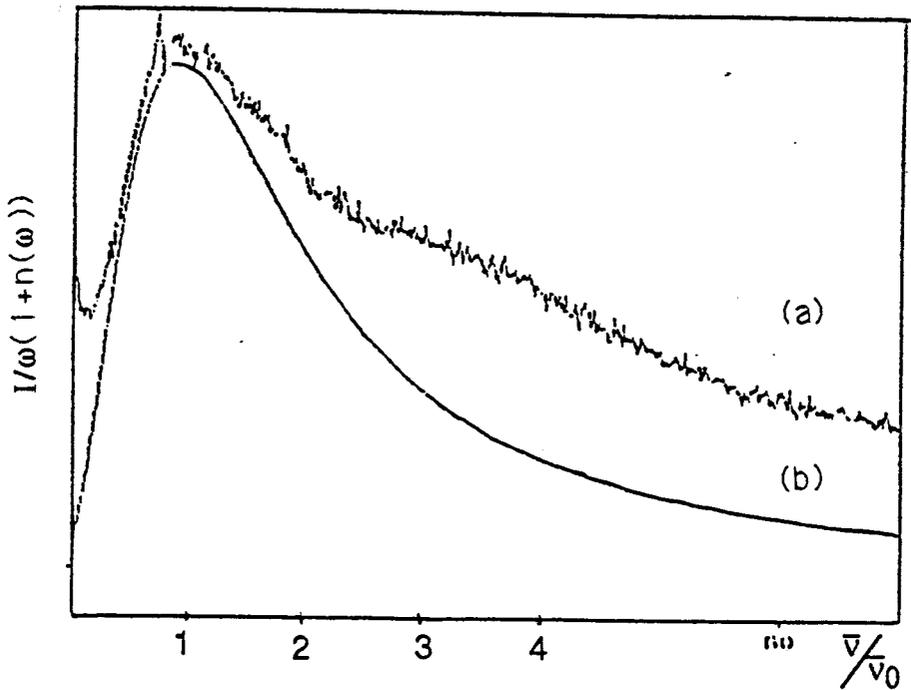


Fig. V-5: (a)- Spectre de diffusion Raman réduit par $\omega(1+n(\omega))$ de 0,7TeO₂-0,3PbO vitreux.

(b)- Courbe de C_b^2 en fonction de ω/v_0 .

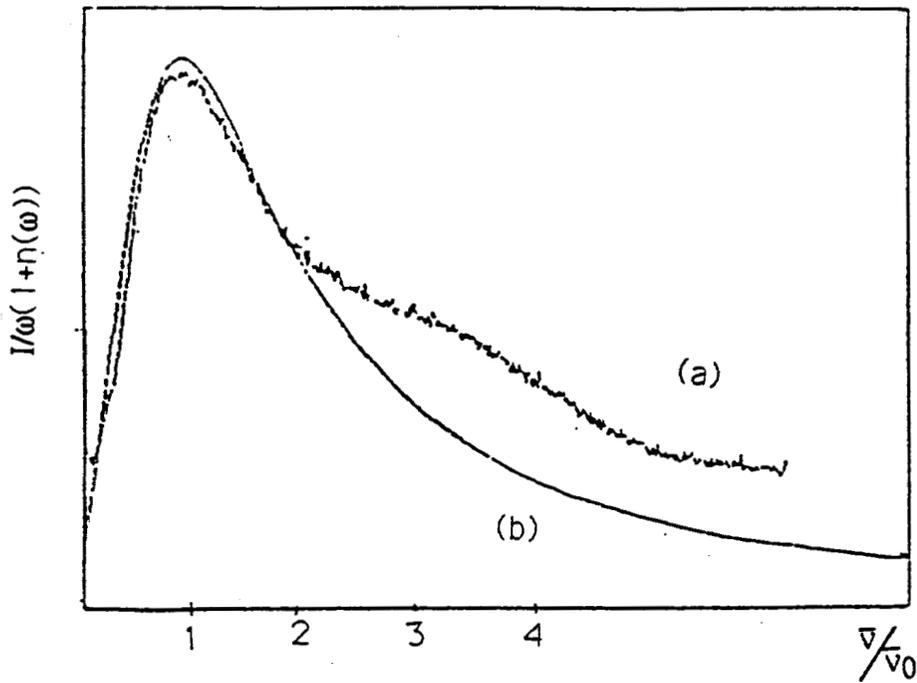


Fig. V-6: (a)- Spectre de diffusion Raman réduit par $\omega(1+n(\omega))$ de $0,95\text{TeO}_2-0,05\text{MgO}$ vitreux.

(b)- Courbe de C_b^2 en fonction de $\bar{\nu}/\nu_0$.

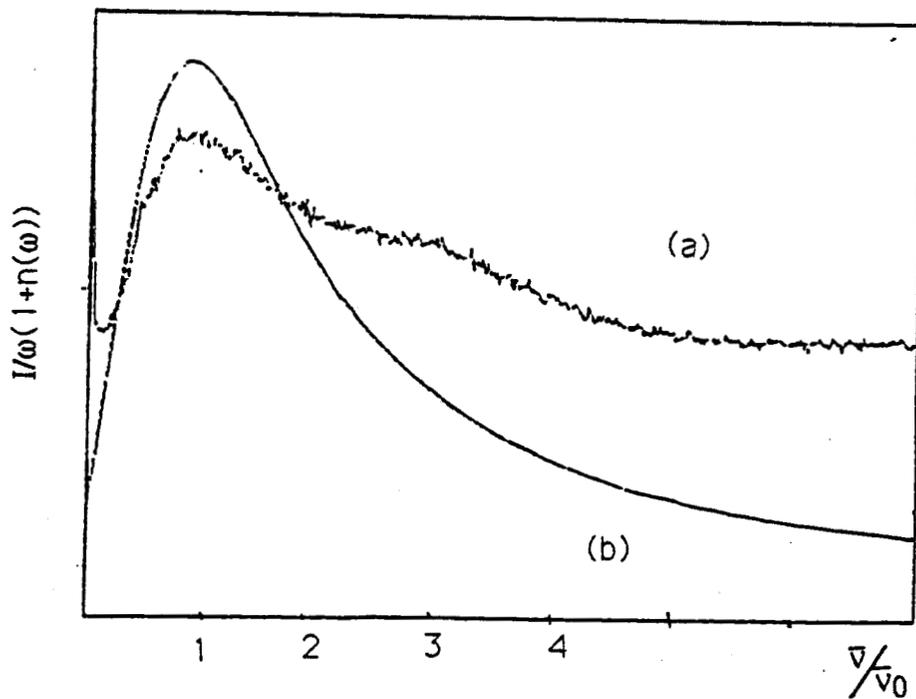


Fig. V-7: (a)- Spectre de diffusion Raman réduit par $\omega(1+n(\omega))$ de $0,8\text{TeO}_2-0,2\text{MgO}$ vitreux.

(b)- Courbe de C_b^2 en fonction de $\bar{\nu}/\nu_0$.

Il nous a été difficile de confirmer une telle origine de l'épaulement dans l'aile du "pic de boson", par une étude de polarisation, puisque nous n'avons observé aucun changement. Nous pouvons ajouter que la forme de l'aile ressemble à celles observées dans des verres à base de polymères. Ceci peut être considéré comme un support de notre hypothèse puisque nous avons proposé une structure formée aussi par des chaînes. Enfin, en faisant la soustraction entre les deux spectres, calculé et expérimental, le spectre obtenu est formé par une seule bande large vers 120 cm^{-1} . Par comparaison avec le spectre de l'oxyde de tellure (figure II-1), nous pouvons dire que cette bande ressemble à une enveloppe des bandes observées pour le TeO_2 entre 60 et 160 cm^{-1} ce qui contredit le fait que cette composante soit un second "pic de boson". Il correspond plutôt à une contribution des modes optiques.

Les valeurs de la distance de corrélation obtenues pour nos systèmes vitreux, à partir de la relation (V-8), sont regroupées dans le tableau (V-1). (Nous avons utilisé une vitesse de son de $4,26 \cdot 10^5 \text{ cm/s}$ [8].)

Composition du verre	valeur de $\bar{\nu}_0 (\text{cm}^{-1})$	Valeur de $R_C (\text{Å})$
0,95TeO2-0,05MgO	42	5,38
0,80TeO2-0,20MgO	44	5,13
0,90TeO2-0,10PbO	35	6,45
0,70TeO2-0,30PbO	32	7,06

Tableau V-1: Valeurs de $\bar{\nu}_0$ et de R_C

Le système vitreux $\text{TeO}_2\text{-PbO}$ possède une valeur de la distance de corrélation plus élevée que celle du système $\text{TeO}_2\text{-MgO}$.

Cette différence dans les valeurs des distances de corrélation peut être expliquée par la différence de la nature des deux cations Pb^{2+} et Mg^{2+} . En effet, le magnésium, modificateur et de petite taille, peut facilement s'insérer dans le réseau pour détruire l'ordre cristallin ce qui provoque la diminution de la distance de corrélation quand la concentration en MgO augmente. Alors que le plomb s'introduisant dans le réseau sous forme d'octaèdres PbO_6 tend à bloquer l'ordre dans les chaînes. Ainsi, la distance de corrélation augmente dans le même sens que la concentration en PbO .

Le "pic de boson" est lié aux modes de réseau qui sont dus aux déplacements relatifs d'atomes ou de groupes d'atomes. Cela justifie que la fréquence du maximum du pic augmente avec la diminution de la masse atomique du cation M^{2+} (voir figures IV-3 et IV4). La courbe du maximum du pic en fonction de la masse atomique du cation M^{2+} est représentée par la figure V-8.

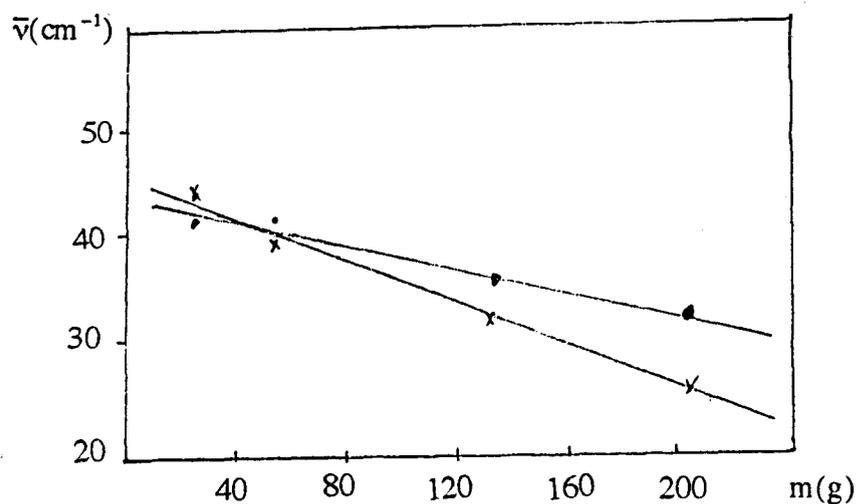


Fig.V-8 : Variation de la valeur de la fréquence du maximum du "pic de boson" en fonction de la masse atomique du cation M^{2+} .

Dans une seconde étape, nous avons calculé la densité d'état expérimentale en utilisant la relation suivante:

$$g_b(\omega) = \frac{I\omega}{C_b^2(n(\omega) + 1)} \quad \text{V-12}$$

Les résultats obtenus sont représentés sous forme de courbes sur les figures (V-9 à V-12). Nous retrouvons ainsi l'allure du spectre de verre expérimental mais avec la disparition du "pic de boson". L'absence de ce pic montre bien que la densité d'état n'est pas en accord avec le modèle de phonons. En effet, l'expression C_b^2 a été obtenue en assumant les phonons à des ondes planes, ce qui est valable pour les structures cristallines et non pas pour les matériaux amorphes.

Pocsik et Koos [9] apportaient aussi quelques objections à ce modèle. En effet, dans cette région du spectre de phonons, les mesures des chaleurs spécifiques et de la diffusion de neutrons montrent des comportements anormaux. Autrement dit, la densité d'état n'est pas en accord avec le modèle de phonons. Ils en ont par conséquent, proposé un autre: le modèle de "clusters" (groupements d'atomes). A partir de la forme du "pic de boson", ils ont déduit une structure mosaïque des matériaux amorphes. Cette structure est formée par des "clusters" faiblement liés entre eux mais dans lesquels les atomes sont fortement liés. La "mosaïque" ainsi obtenue remplit tout l'espace même si la périodicité translationnelle n'existe plus.

Duval et al [10-12] ont proposé cet idée de "clusters" qui provoquent l'existence d'une bande à très basse fréquence située juste avant le "pic de boson", vers 10 cm^{-1} (la fréquence dépend linéairement de l'inverse des diamètres des microcristallites.).

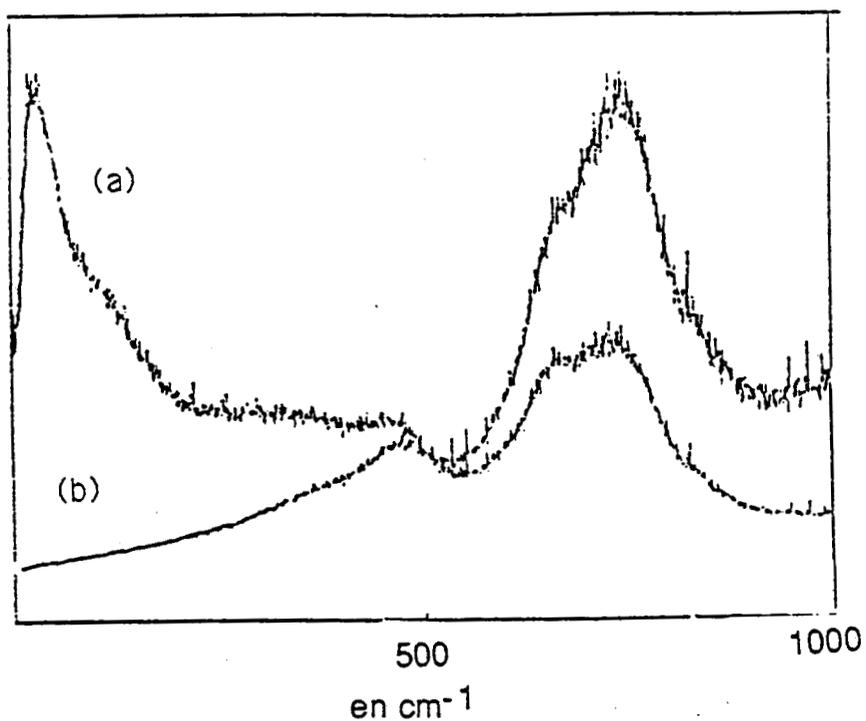


Fig. V-9: (a)- Spectre de diffusion Raman de $0,9\text{TeO}_2-0,1\text{PbO}$ vitreux.

(b)- courbe de $g_b(\bar{\nu})$ en fonction de $\bar{\nu}$.

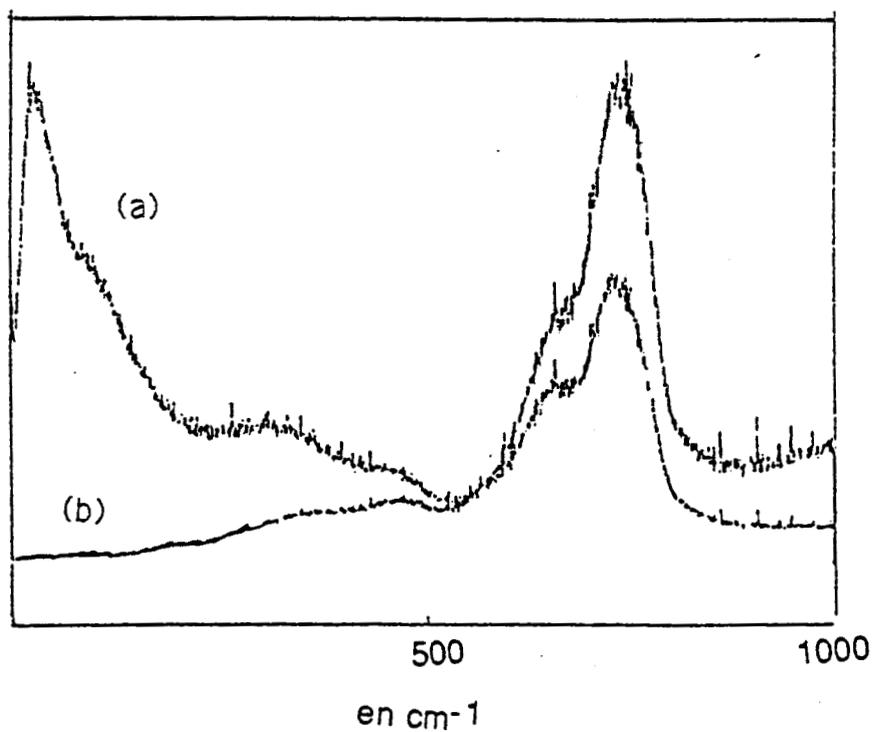


Fig. V10: (a)- Spectre de diffusion Raman de $0,7\text{TeO}_2-0,3\text{PbO}$ vitreux.

(b)- courbe de $g_b(\bar{\nu})$ en fonction de $\bar{\nu}$.

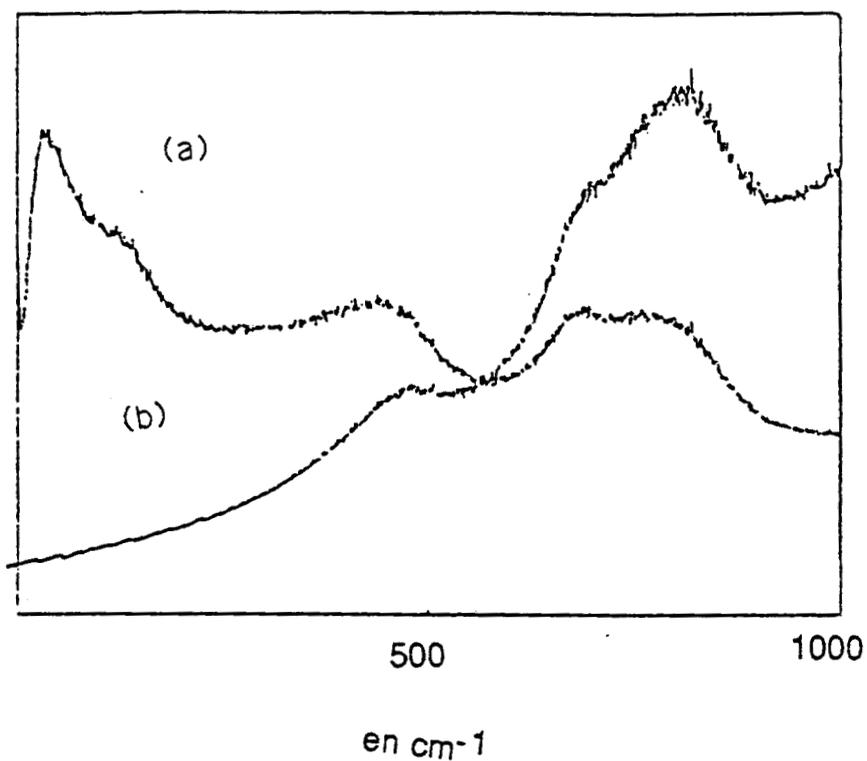


Fig. V-11: (a)- Spectre de diffusion Raman de $0,95TeO_2-0,05MgO$ vitreux.

(b)- courbe de $g_b(\bar{\nu})$ en fonction de $\bar{\nu}$.

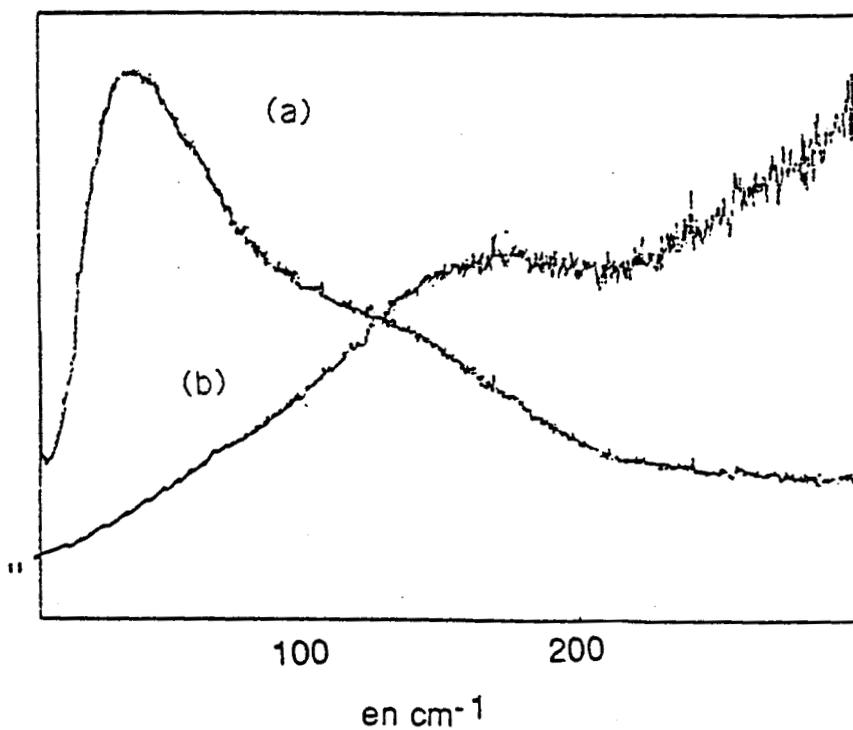


Fig. V-12: (a)- Spectre de diffusion Raman de $0,8TeO_2-0,2MgO$.

(b)- courbe de $g_b(\bar{\nu})$ en fonction de $\bar{\nu}$.

Dans le cas de nos échantillons vitreux, cette bande n'est pas observée, suggérant ainsi la non-existence des microcristallites. Pour cette raison, nous avons choisi d'appliquer le modèle de phonons de Malinovski et Sokolov. Grâce à ce modèle, le calcul de la constante de couplage nous a permis de reproduire la région à très basse fréquence mais pas l'aile du pic ce qui induit une densité d'état erronée. Donc il est suggéré de chercher un autre modèle susceptible d'être adapté à nos systèmes vitreux. Ce modèle devait nous permettre de décrire l'ordre à moyenne distance dans ces verres.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Y.Wang, and A.Osaka, *Mat. Sci. For.*, 32-33, p.161, (1988).
- [2] V.Kozhukharov and H.Burger, *J. Mat. Sci.*, 18, p.1557, (1983).
- [3] R.Shuker, and R.W.Gammon, *Phys. Rev. Lett.*, 58, p.284, (1987).
- [4] A.J.Martin and W.Brenig, *Phys.Stat.Sol.*, 64, 163, (1974).
- [5] V.K.Malinovsky and A.P.Sokolov, *Sol. Stat. Com.*, 57, p.757, (1986).
- [6] V.K.Malinovski, V.N.Novikov, and A.P.Sokolov, *J. of.Non Crys.Sol.* 90, p.485, (1987).
- [7] A.P.Sokolov, *Communication Privée*.
- [8] M.Durand, *Thèse du doctorat de 3ème cycle Université de Rennes*, (1975).
- [9] I.Pocsik and M.Koos, *Sol. Stat. Com.*, 74, N°12, p.1253, (1990).
- [10] E.Duval, A.Boukenter, and B.Champagnon, *Phy. Rev. Let.*, 56, N°19, p.2052, (1986).
- [11] A.Boukenter, B.Champagnon, and E.Duval, *Phys. Rev. Let.*, 57, N°19, p.2391, (1986).
- [12] A.Boukenter, B.Champagnon, and E.Duval, *Phi. Mag. B*, 59, N°1, p.125, (1989).

CHAPITRE VI

*ANALYSE DES SPECTRES RAMAN EN
FONCTION DE LA TEMPERATURE*

Des recherches ont montré, par des études d'analyse thermique différentielle et radiocristallographique, qu'une élévation de température au delà de la transition vitreuse provoque une recristallisation de certains composés vitreux.[1].

La figure VI-1 représente un exemple de la courbe d'A.T.D pour le verre 0,8 TeO₂-0,2 PbO. L'exploitation de cette courbe nous a permis de déterminer les valeurs de T_g (transition vitreuse), T_c (température de cristallisation) et T_f (température de fusion)

Le tableau VI-1 regroupe les valeurs de température T_g et T_c de nos verres de synthèse.

En supposant que les polyèdres de coordination des différents cations dans des systèmes vitreux sont conservés lors de la recristallisation, notre objectif est alors de cristalliser le verre afin de pouvoir approcher la structure cristalline obtenue à celle de l'état désordonné.

Nous avons essayé d'étudier ce phénomène pour les deux types de système vitreux TeO₂-PbO et TeO₂-MgO, en suivant l'évolution du spectre Raman au cours de l'augmentation de température jusqu'à sa cristallisation.

Nous avons donc commencé notre étude par l'analyse des spectres obtenus à température ambiante, avant et après échauffement jusque sa fusion puis refroidissement progressif du verre.

Les modifications spectrales observées pour un verre (par exemple 0,9TeO₂-0,1PbO vitreux) chauffé jusqu'à sa température de transition vitreuse T_g (voir figure VI-2) ne sont pas significatives et sont principalement caractérisées par un élargissement de bandes résultant d'une agitation thermique plus importante et dans certains cas par l'apparition de massifs de faible intensité pouvant traduire un réarrangement de la séquence de la chaîne (b). Une élévation de température jusqu'à celle de la cristallisation (c), permet de mettre en évidence un éclatement des bandes larges observées à l'état vitreux en plusieurs composantes caractéristiques de la structure ordonnée de l'état cristallin. En continuant de chauffer le verre jusque sa fusion (d), certaines bandes disparaissent, et après un refroidissement progressif jusque

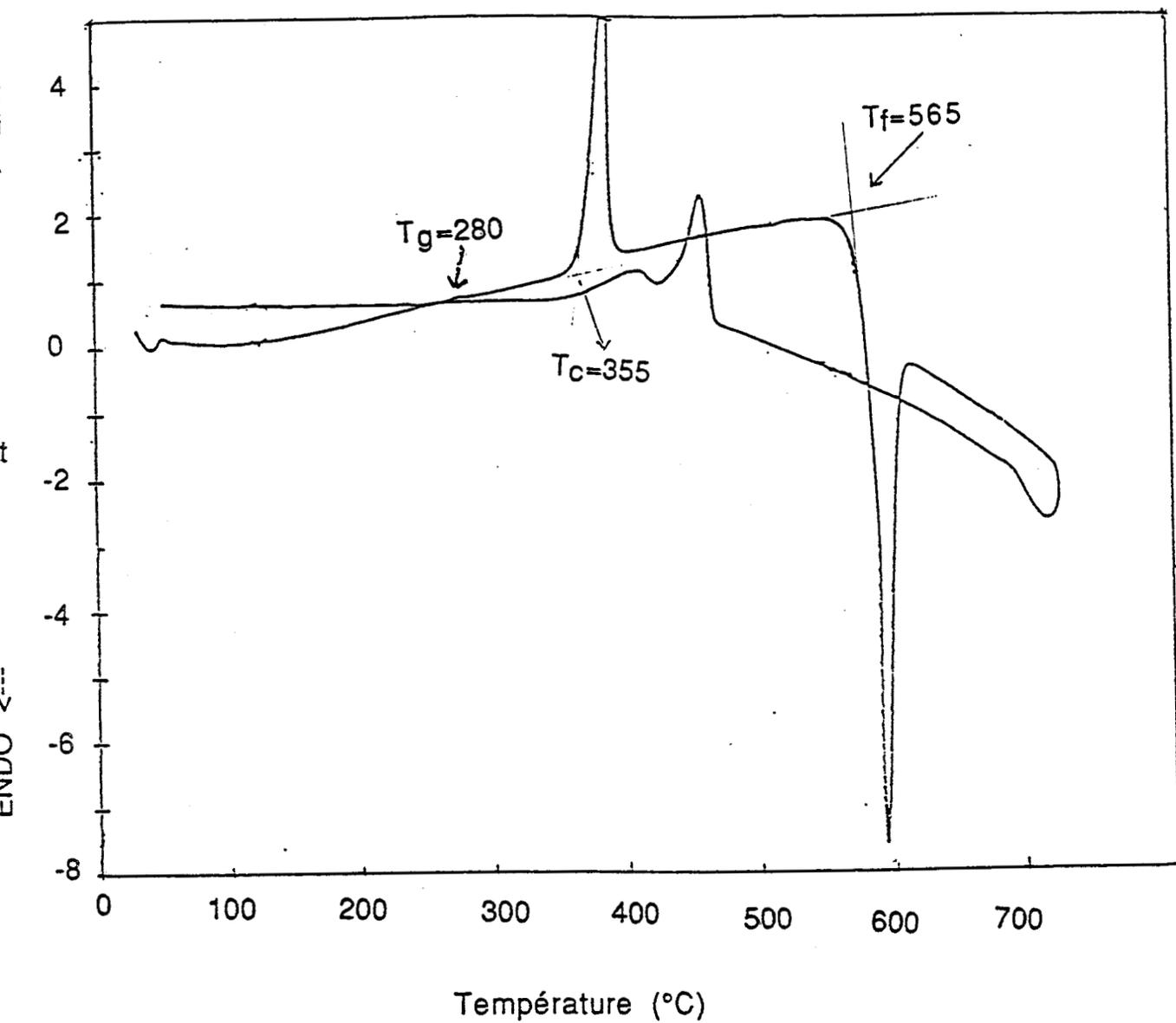


Fig.VI-1: Courbe d'A.T.D. du verre $0,8\text{TeO}_2-0,2\text{PbO}$.

Composition du verre	T _g (°C)	T _c (°C)
0,9 TeO ₂ -0,1 PbO	335	430
0,8 TeO ₂ -0,2 PbO	315	440
0,7 TeO ₂ -0,3 PbO	280	460
0,6 TeO ₂ -0,3 PbO	264	292
0,5 TeO ₂ -0,5 PbO	280	355
0,9 TeO ₂ -0,1 PbCl ₂	349	438
0,8 TeO ₂ -0,2 PbCl ₂	335	459
0,7 TeO ₂ -0,3 PbCl ₂	253	325
0,6 TeO ₂ -0,4 PbCl ₂	210	290
0,5 TeO ₂ -0,5 PbCl ₂	239	302
0,9TeO ₂ -0,05PbO-0,05PbCl ₂	390	415
0,8TeO ₂ -0,1PbO-0,1PbCl ₂	339	438
0,7TeO ₂ -0,15PbO-0,15PbCl ₂	281	358
0,6TeO ₂ -0,2PbO-0,2PbCl ₂	255	353
0,5TeO ₂ -0,25PbO-0,25PbCl ₂	251	319
0,4TeO ₂ -0,3PbO-0,3PbCl ₂	229	269
0,95 TeO ₂ -0,05 MgO	382	461
0,9 TeO ₂ -0,1 MgO	384	457
0,8 TeO ₂ -0,2 MgO	394	470
0,7 TeO ₂ -0,3 MgO	429	486
0,6 TeO ₂ -0,4 MgO	343	493
0,95 TeO ₂ -0,05 MgCl ₂	328	368
0,9 TeO ₂ -0,1 MgCl ₂	347	428
0,8 TeO ₂ -0,2 MgCl ₂	359	385
0,7 TeO ₂ -0,3 MgCl ₂	420	494
0,9TeO ₂ -0,05MgO-0,05MgCl ₂	405	531
0,8TeO ₂ -0,1MgO-0,1MgCl ₂	415	520
0,7TeO ₂ -0,15MgO-0,15MgCl ₂	425	518
0,6TeO ₂ -0,2MgO-0,2MgCl ₂	424	506

Tableau VI-1: Caractéristiques thermiques des verres obtenus à partir des mélanges

(1-x)TeO₂-xMO et (1-2x)TeO₂-xMO-xMCl₂ (M²⁺=Pb²⁺, Mg²⁺).

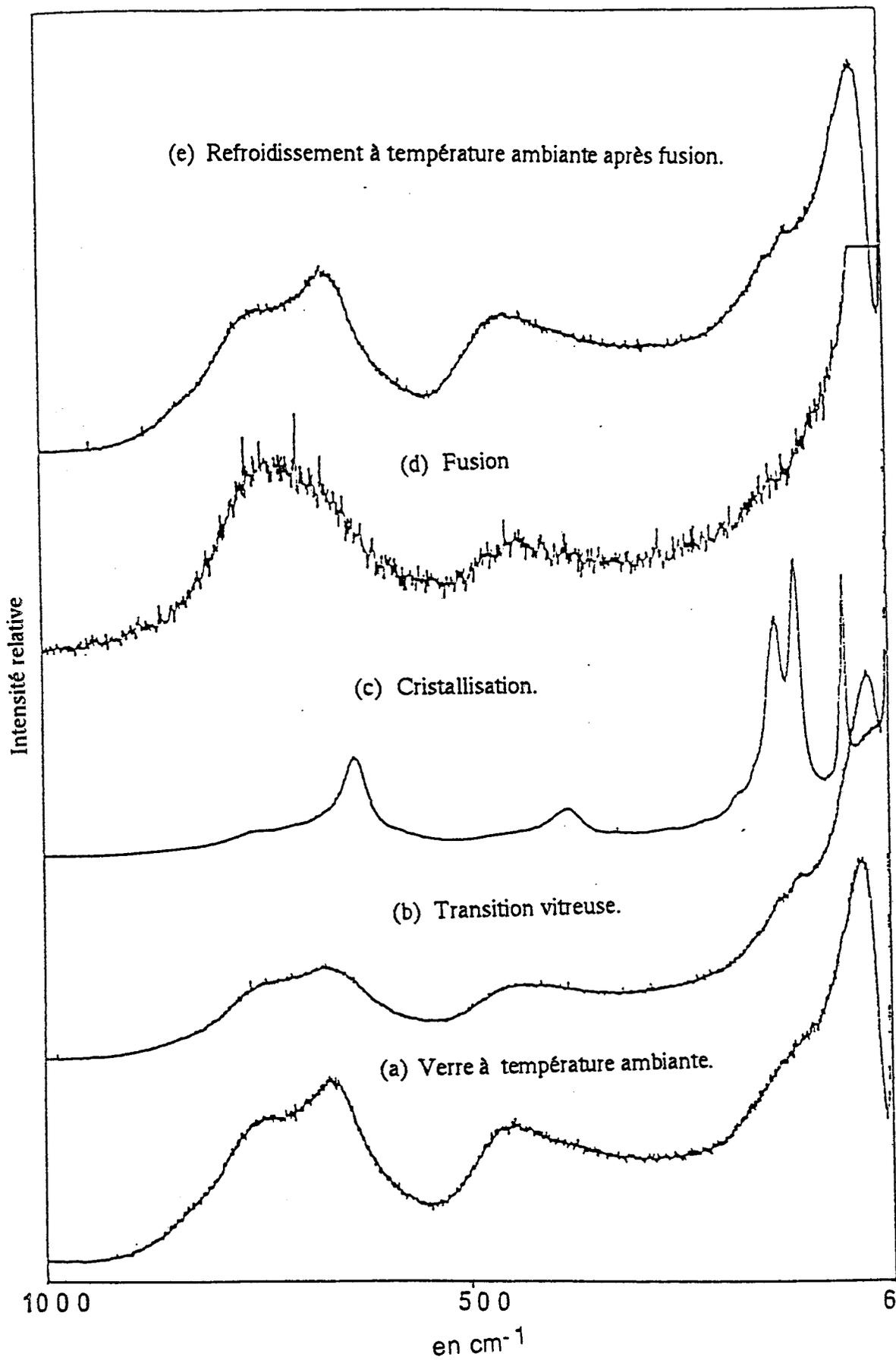


Fig.VI-2: Spectres de diffusion Raman de 0,9 TeO₂-0,1PbO vitreux à hautes températures.

la température ambiante (e), l'échantillon retrouve sa phase vitreuse initiale. Nous avons constaté les mêmes phénomènes pour les autres compositions du système vitreux $\text{TeO}_2\text{-PbO}$ (voir figure VI-3 à VI-6).

Nous avons donc, décidé de changer le procédé: nous n'avons pas chauffé au delà de la température de cristallisation.

Un verre chauffé seulement jusque sa température de cristallisation T_c puis refroidi progressivement conserve sa structure cristalline. Le spectre obtenu à la température ambiante présente les mêmes bandes que celui enregistré à la température T_c , mais il est mieux résolu (figure VI-7).

La figure VI-7 présente la superposition des spectres Raman des verres recristallisés du système $(1-x)\text{TeO}_2\text{-xPbO}$

Nous constatons des modifications importantes lorsque nous suivons l'évolution du spectre en fonction de x , pour $0,1 < x < 0,5$:

- Pour $x = 0,1$, le spectre Raman obtenu présente la même allure que celui du TeO_2 pur.
- Quand $x = 0,2$ et $0,3$, le spectre montre l'apparition de nouvelles bandes, en plus de celles de TeO_2 , traduisant l'existence d'une autre phase.
- Pour $x = 0,4$ et $0,5$, nous constatons l'absence de certaines bandes attribuables à TeO_2 .

Les nouvelles bandes observées après cristallisation peuvent être attribuées à l'une des phases cristallines de PbTeO_3 . Ceci a été confirmé en comparant le spectre de diffraction des rayons X du verre recristallisé à ceux des différentes phases cristallines de PbTeO_3 .

Nous concluons qu'à partir de $x=0,4$, le spectre de diffusion Raman de verres recristallisés représente celui relatif au TeO_2 combiné à une ou plusieurs phases cristallines de PbTeO_3 . Nous en déduisons que pour $x = 0,4$ et $0,5$ l'oxyde de plomb joue bien le rôle d'un formateur de verre puisqu'il fait partie du réseau.

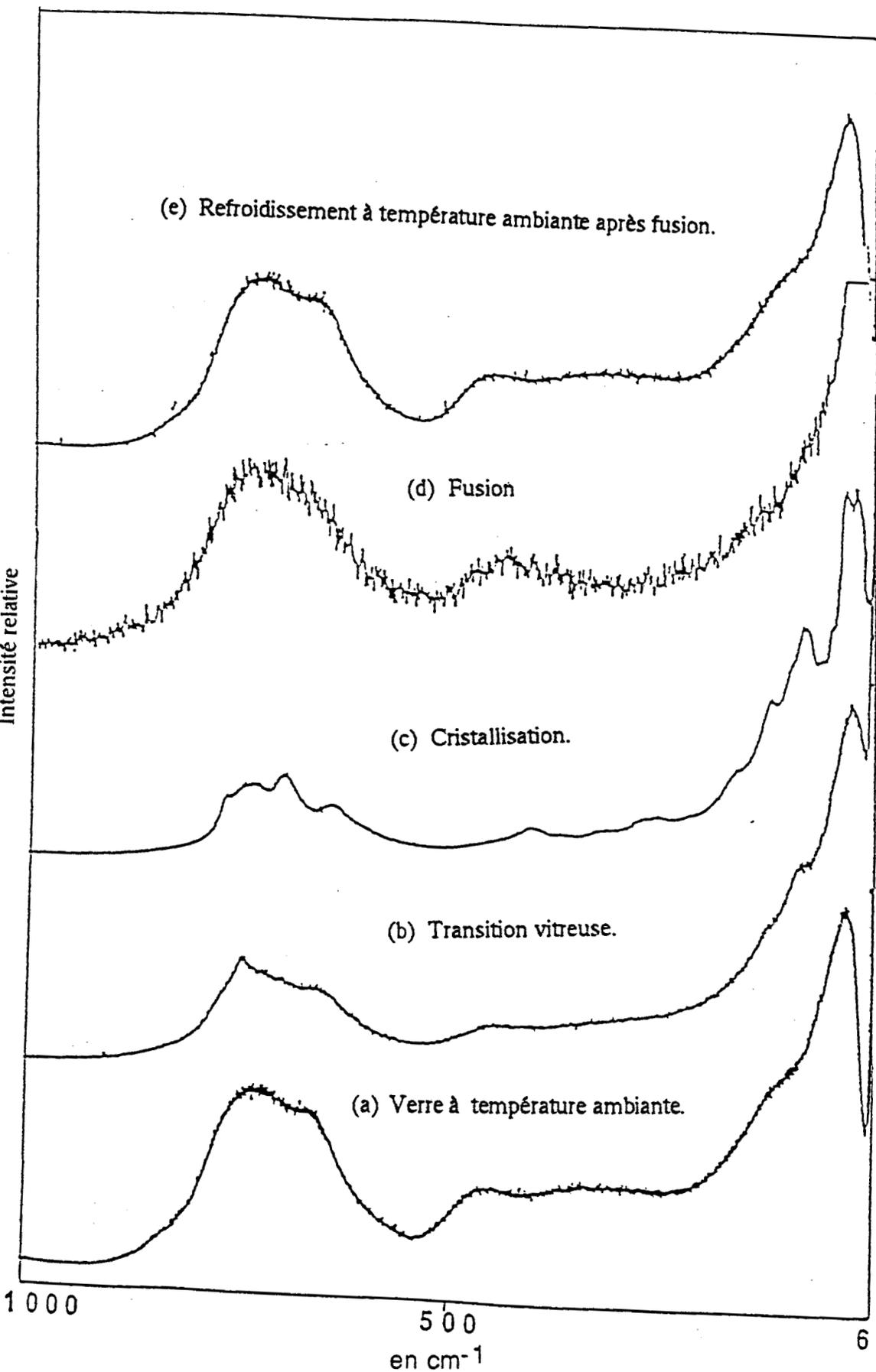


Fig.VI-3: Spectres δ_c diffusion Raman de 0,8 TeO₂-0,2PbO vitreux à hautes températures.

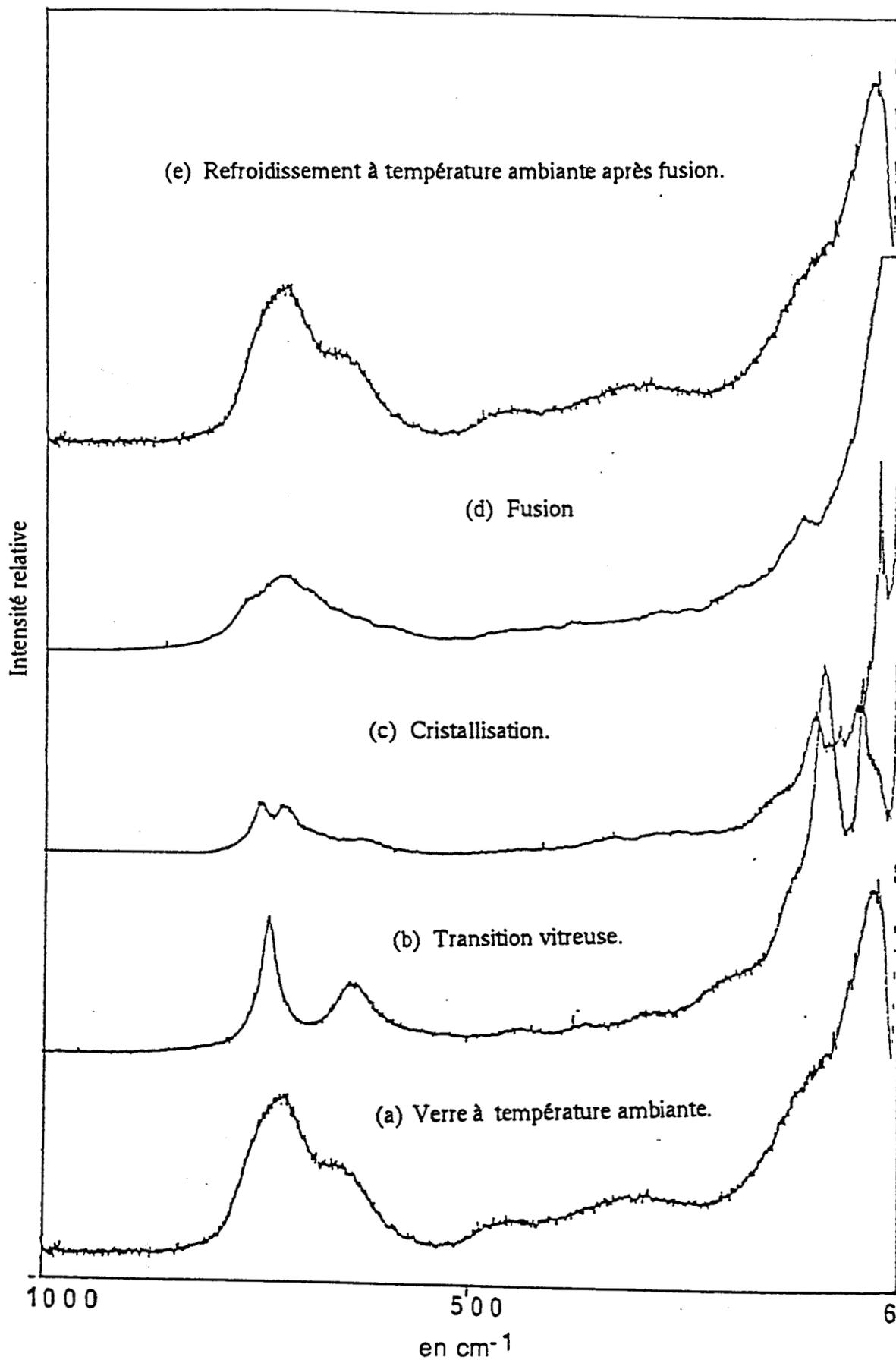


Fig.VI-4: Spectres de diffusion Raman de $0,7 \text{ TeO}_2-0,3\text{PbO}$ vitreux à hautes températures.

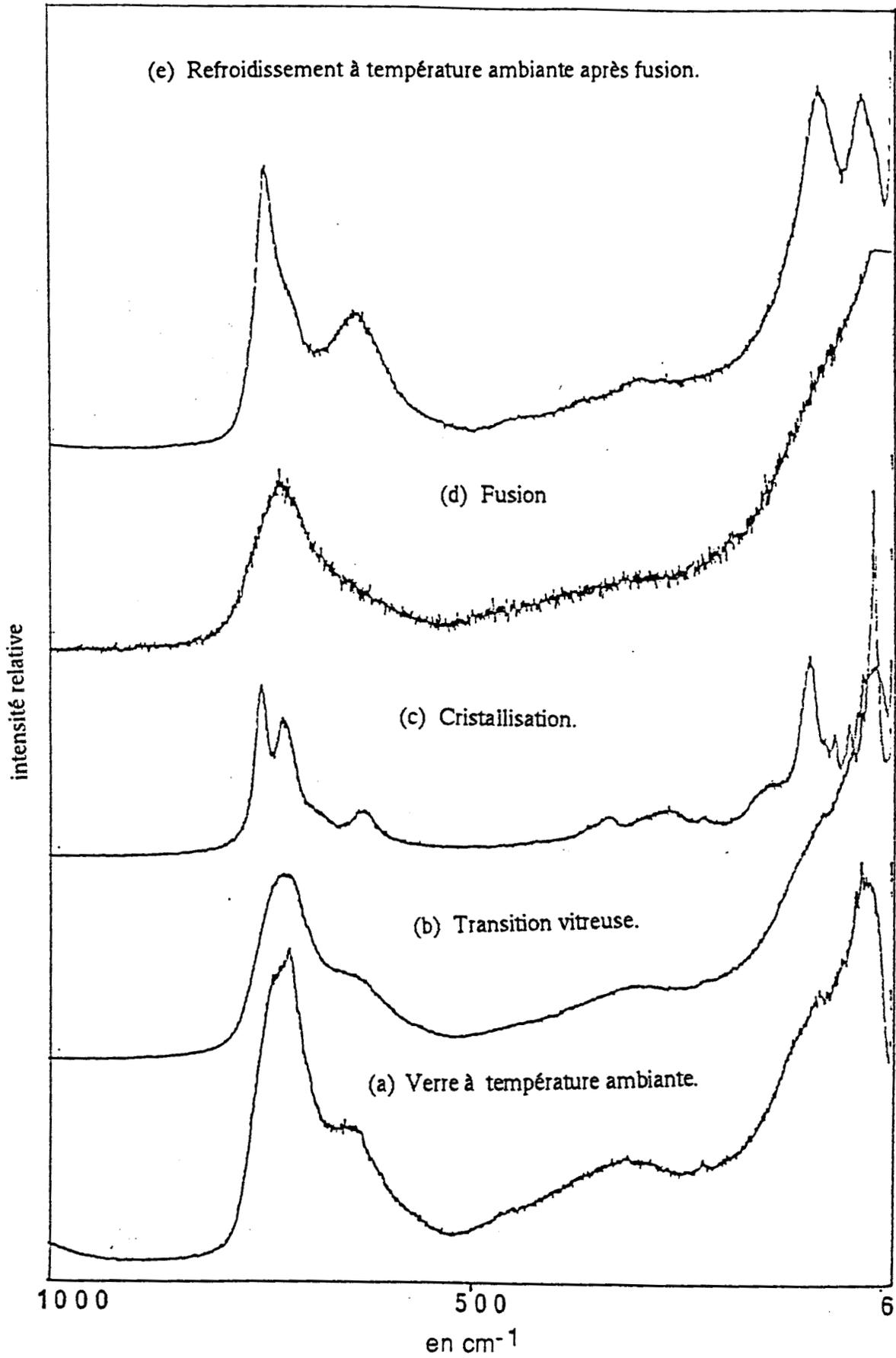


Fig.VI-5: Spectres de diffusion Raman de $0,6 \text{ TeO}_2-0,4\text{PbO}$ vitreux à hautes températures.

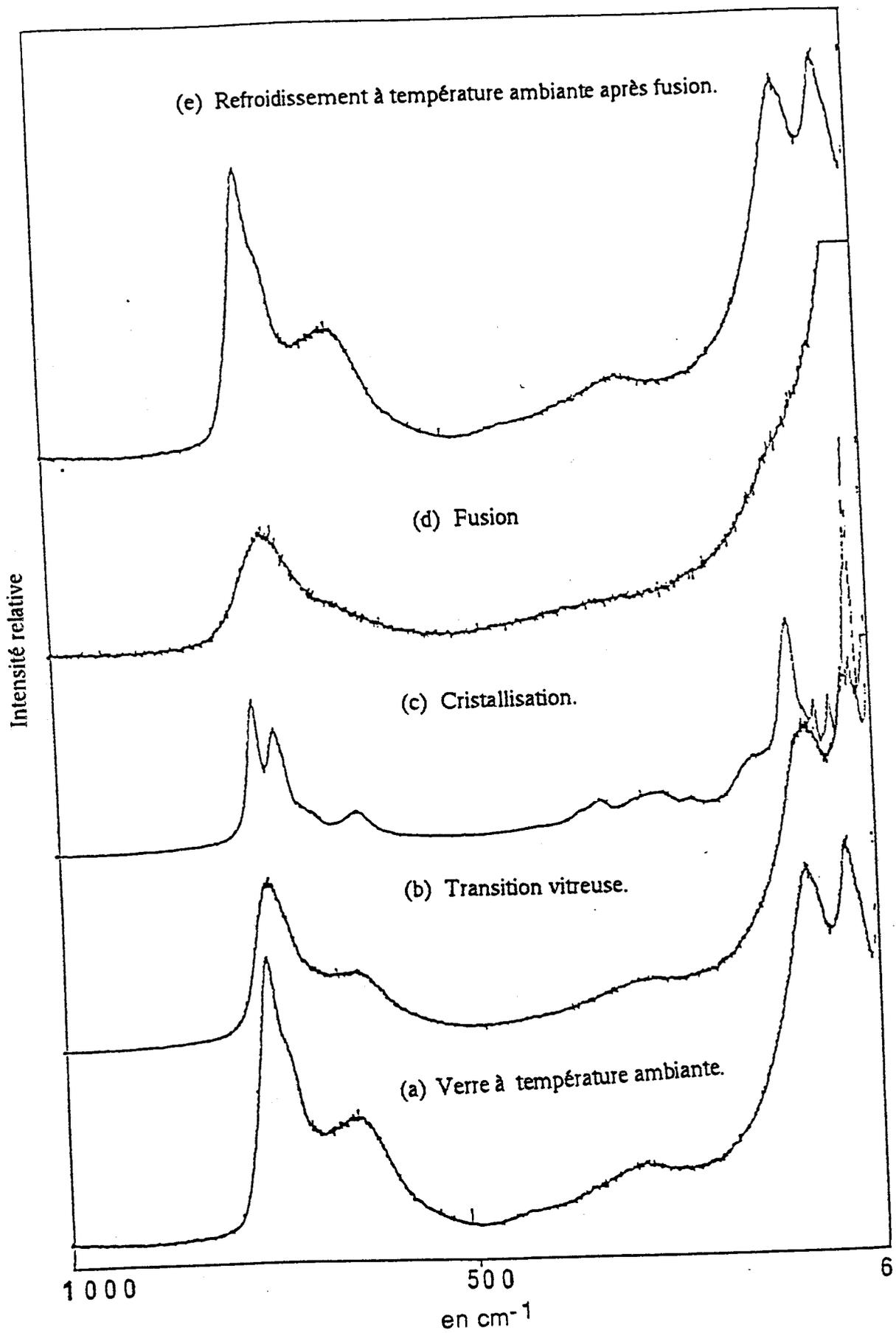


Fig.VI-6: Spectres de diffusion Raman de 0,5 TeO_2 -0,5 PbO vitreux à hautes températures.

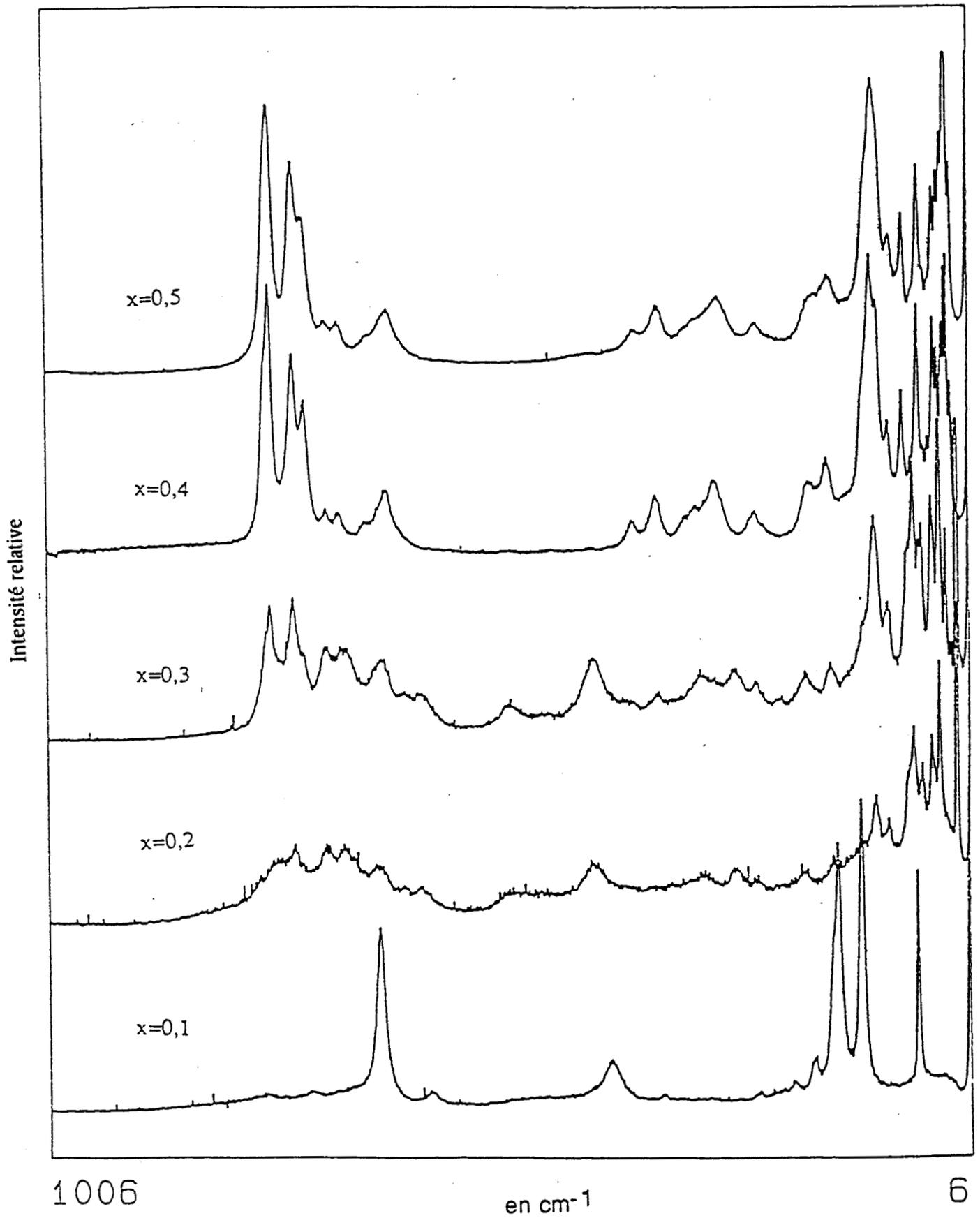


Fig.VI-7: Spectres de diffusion Raman des verres recristallisés du système $(1-x)\text{TeO}_2-x\text{PbO}$.

Dans le cas du système vitreux $\text{TeO}_2\text{-MgO}$, les spectres Raman des verres recristallisés comparés à ceux obtenus à la température ambiante, montrent des bandes plus fines avec l'apparition de nouvelles :

- Pour $x = 0,1$, le spectre Raman obtenu est très semblable à celui du TeO_2 pur (figure VI-8).

- Pour $x = 0,2$ et $0,3$, le spectre correspondant présente de nouvelles bandes en plus des bandes de TeO_2 (figure VI-9 et VI-10).

- Pour $x = 0,4$ (figure VI-11), le matériau est de type vitrocéramique non homogène. L'allure du spectre se modifie lorsque nous changeons la zone d'analyse (comparer les figures IV-8 et VI-11). En chauffant jusqu'à T_c le mélange devient homogène. Le spectre Raman obtenu après recristallisation prend la même forme que celui de la partie cristalline du vitrocéramique.

La figure VI-12 présente la superposition des spectres du système $(1-x)\text{TeO}_2\text{-}x\text{MgO}$ ($x=0,1, 0,2, 0,3$ et $0,4$) après recristallisation.

Enfin nous avons aussi essayé d'étudier le comportement des verres à basse température par diffusion Raman. Le spectre Raman d'un verre refroidi ($0,5\text{TeO}_2\text{-}0,5\text{PbO}$) par exemple (voir figure VI-13) à la température de l'azote liquide montre par rapport à celui de l'ambiante les changements suivants:

- L'intensité relative de la bande située juste après le "pic de boson" augmente, ce qui justifie bien qu'elle est due aux modes optiques.

- La bande caractéristique du vibreur TeO_3 (700 cm^{-1}) et son épaulement deviennent plus intenses par rapport à la bande correspondante à la vibration du groupement TeO_4 (600 cm^{-1}).

Par contre un spectre de diffusion obtenu à partir d'un verre recristallisé puis refroidi à la température de l'azote liquide présentent des bandes beaucoup plus fines et plus intenses, caractéristique d'un système ordonné (figure VI-13). Donc, à basse température, apparemment nous aboutissons à une stabilisation de la structure sans la changer.

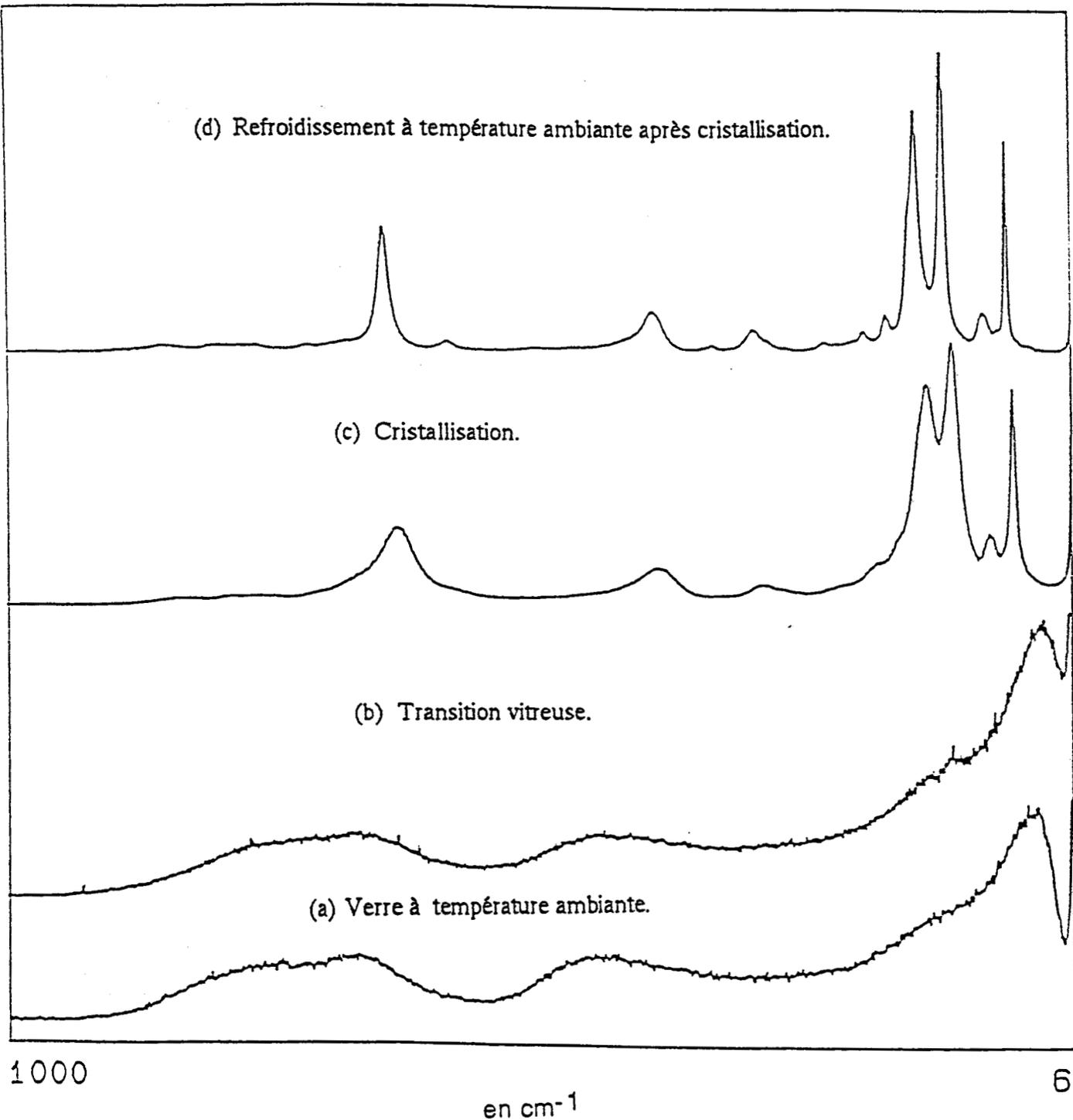


Fig.VI-8: Spectres de diffusion Raman de 0,9 TeO₂-0,1MgO vitreux à hautes températures.

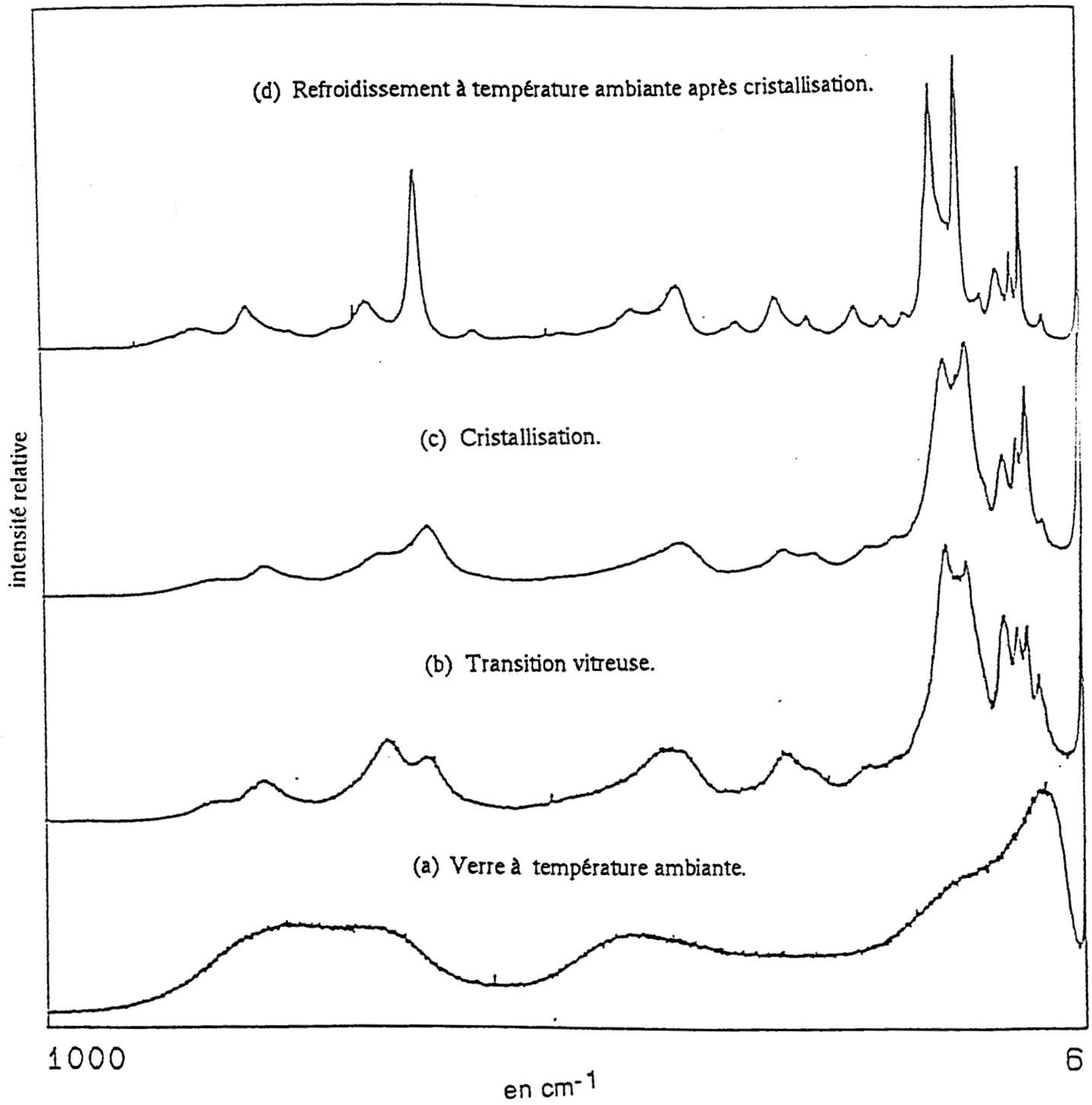


Fig.VI-9: Spectres de diffusion Raman de 0,8 TeO₂-0,2MgO vitreux à hautes températures.

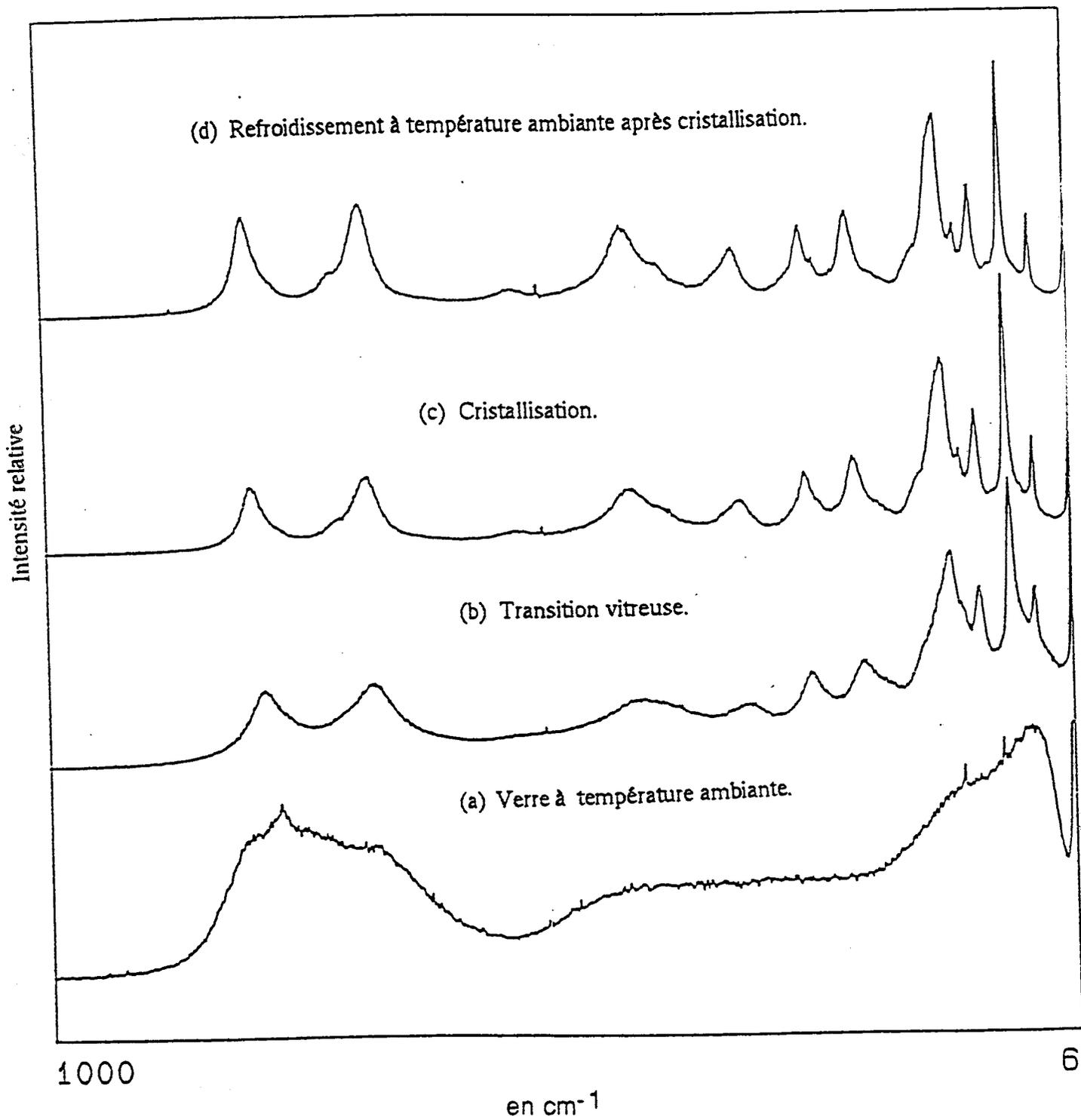


Fig.VI-10: Spectres de diffusion Raman de $0,7 \text{ TeO}_2-0,3 \text{ MgO}$ vitreux à hautes températures.

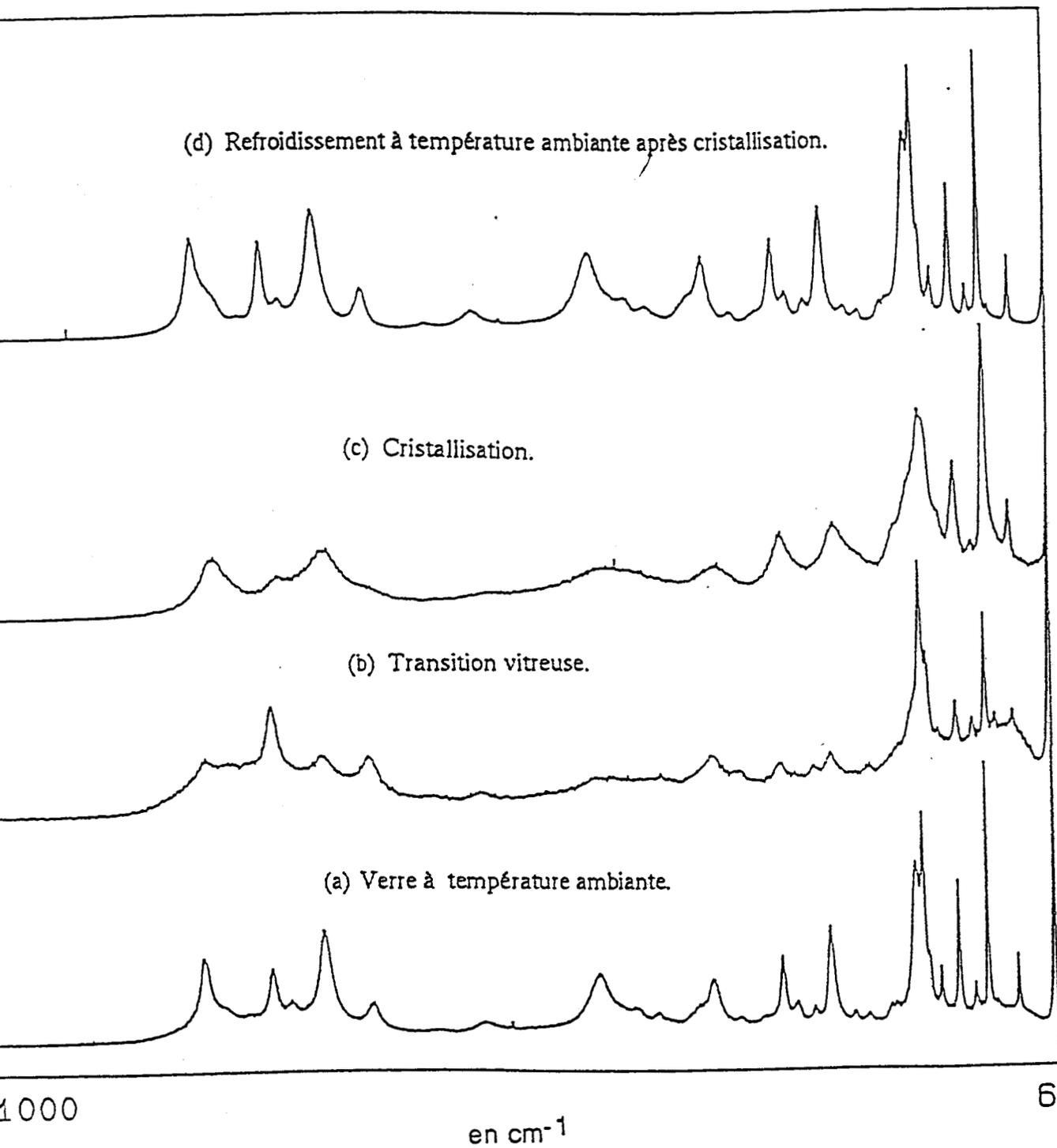


Fig.VI-11: Spectres de diffusion Raman de $0,6 \text{ TeO}_2-0,4\text{MgO}$ vitreux à hautes températures.

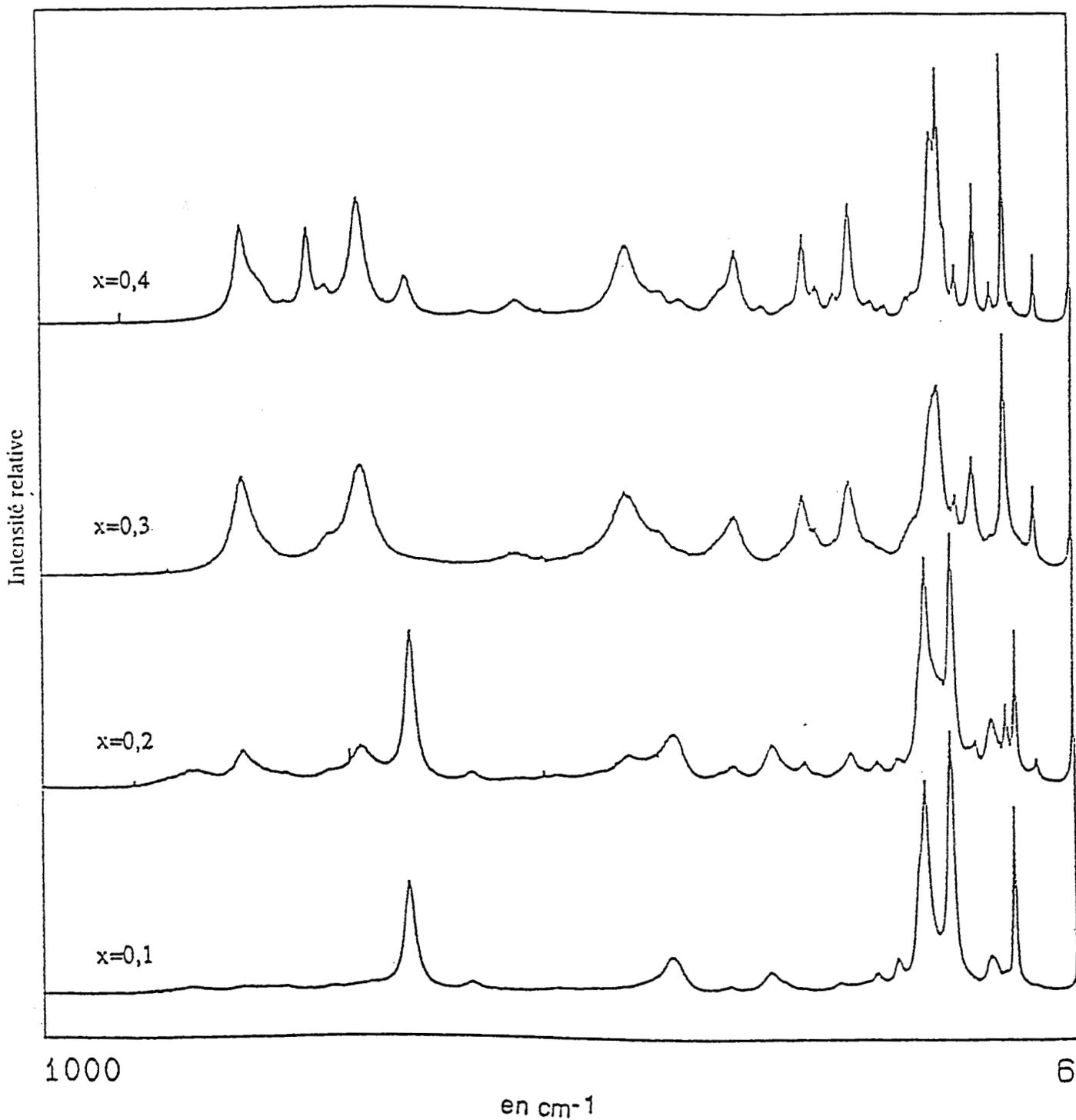


Fig.VI-12: Spectres de diffusion Raman des verres recristallisés du système $(1-x)\text{TeO}_2-x\text{MgO}$.

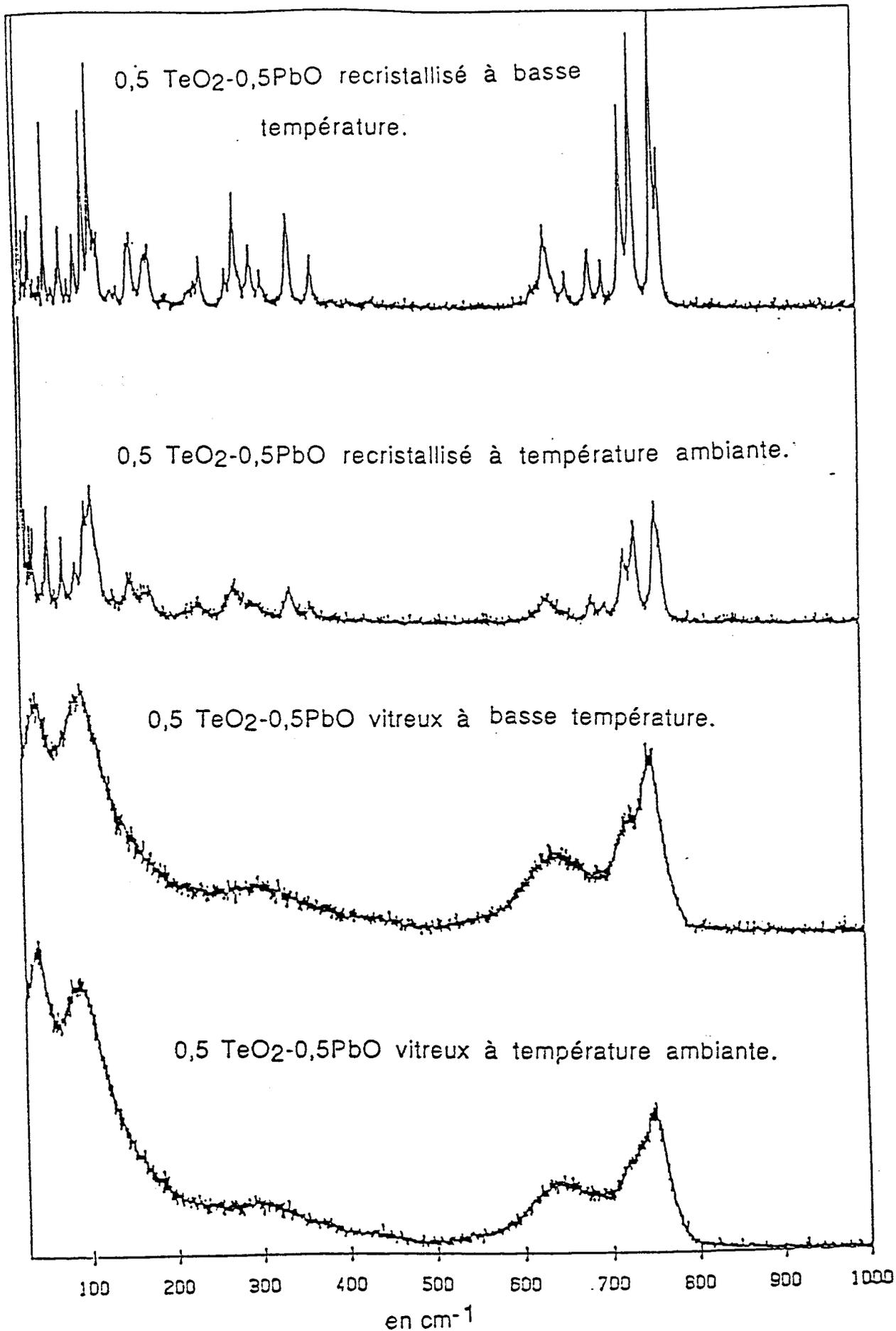


Fig.VI-13: Spectres de diffusion Raman à basse température du verre 0,5TeO₂-0,5PbO et celui obtenu après recristallisation.

CONCLUSION

GENERALE

L'objectif que nous nous étions fixés dans ce travail était l'analyse par spectroscopie de vibration de matériaux amorphes afin d'obtenir des informations pouvant expliquer le comportement structural lors de la vitrification.

A cette fin, nous avons entrepris l'étude d'une nouvelle série de verres oxychlorés à base de TeO_2 . Lors de la préparation de ces composés vitreux, nous avons utilisé des tubes de quartz sous atmosphère d'azote afin d'éviter la volatilisation des chlorures. Nous avons aussi remarqué que la couleur des produits obtenus varie selon la nature des creusets employés. Ceci ne peut être lié à une variation structurale puisque nous n'avons observé aucun changement lors de l'analyse des spectres de vibration. Par contre la nature du cation M^{2+} a beaucoup d'influence sur ces derniers.

Pour approfondir notre étude, nous avons choisi deux systèmes : $\text{TeO}_2\text{-PbO-PbCl}_2$ et $\text{TeO}_2\text{-MgO-MgCl}_2$, Pb^{2+} étant un cation intermédiaire et Mg^{2+} un cation modificateur. Pour obtenir un verre issu du mélange $(1-x)\text{TeO}_2\text{-xPbO}$ ou $(1-x)\text{TeO}_2\text{-xPbCl}_2$ x doit varier de 0,1 à 0,5. Mais pour avoir un verre à partir du mélange $\text{TeO}_2\text{-PbO-PbCl}_2$ x doit être compris entre 0,05 et 0,3.

Mais dans le cas où $\text{M}^{2+}=\text{Mg}^{2+}$, le mélange $(1-x)\text{TeO}_2\text{-xMgO}$ peut se vitrifier à condition que x soit compris entre 0,05 et 0,4. Pour que le système $(1-x)\text{TeO}_2\text{-xMgCl}_2$ se transforme en verre il faut que x soit compris entre 0,1 et 0,3. Et à partir du système ternaire $(1-2x)\text{TeO}_2\text{-xMgO-xMgCl}_2$ nous obtenons un verre pour x variant de 0,05 à 0,2. Ce dernier engendre un domaine de vitrification moins large que le premier. Cet élargissement a été lié à la nature du cation métallique (le plomb forme des oxydes intermédiaires, par contre le magnésium forme des oxydes modificateurs).

Une bonne connaissance des spectres de vibration des composés initiaux est nécessaire pour l'étude de tels systèmes. Ainsi pour mieux caractériser la nature de certaines bandes de TeO_2 , nous avons effectué un calcul du champ de force de valence

généralisé par la méthode GF de Shimanoushi. Nous avons obtenu de meilleurs résultats que ceux publiés par Mochida et al. Les valeurs de D.E.P. nous ont permis d'attribuer les bandes de basses fréquences aux modes de réseau et la bande située vers 392 cm^{-1} à la vibration de déformation. Tandis que les deux bandes observées vers 655 et 764 cm^{-1} sont attribuées, respectivement aux vibrations de valence des liaisons axiales et équatoriales.

En diffusion Raman, pour tous nos systèmes vitreux, nous avons obtenu quatre bandes larges:

- A très basse fréquence nous avons observé le pic de boson qui est une caractéristique de l'état vitreux.
- Une bande située vers 450 cm^{-1} .
- Deux autres bandes sont relevées dans la région des hautes fréquences.

Or, lors de la vitrification de l'oxyde de tellure, nous pouvons imaginer que les groupements TeO_4 se transforment en TeO_3 par rupture des liaisons axiales. A la suite de nos calculs de champ de force nous pouvons attribuer (ce qui est en accord avec Wang et al) la bande située vers 600 cm^{-1} à la vibration des groupements TeO_4 et celle située à 700 cm^{-1} à la vibration des groupements TeO_3 . Pour valider l' hypothèse des transformations lors de la vitrification, nous avons suivi les évolutions structurales par comparaison des bandes situées vers 600 et 700 cm^{-1} . L'intensité de cette dernière augmente dans le même sens que la concentration en MO et / ou MCl_2 .

La comparaison des spectres de vibration des deux systèmes vitreux $\text{TeO}_2\text{-PbO}$ et $\text{TeO}_2\text{-MgO}$ nous a permis d' émettre les hypothèses suivantes :

- à très basse concentration de MO les deux systèmes se comportent de la même façon. Le cation Pb^{2+} (intermédiaire) et le cation Mg^{2+} (modificateur) ne participent pas au réseau vitreux. L'arrangement atomique du verre est formé par les polyèdres TeO_4 et TeO_3 et le cation se loge à côté des oxygènes non pontants.
- A concentration élevée de PbO, nous notons l'apparition d'un épaulement sur le pied du "pic de boson" sur les spectres de diffusion Raman pour tous nos systèmes vitreux.

Cet épaulement devient une bande pour $0,5\text{TeO}_2-0,5\text{PbO}$, montrant un grand changement dans la structure de ce verre. Il semble donc, que pour une concentration de PbO comprise entre 0,4 et 0,5, le plomb se comporte comme un formateur; il semble réagir comme ZnO . Nous appliquons ainsi, le modèle de Kozhukharov, qui consiste à considérer que la structure du verre obtenu est formée par les polyèdres TeO_4 , TeO_3 et PbO_6 enchainés.

Dans l'étude du contour du "pic de boson" nous avons appliqué le modèle de Malinovski et Sokolov aux systèmes vitreux TeO_2-MO ($\text{M}=\text{Pb}$, Mg). Les résultats montrent que le "pic de boson" est indépendant de la composition chimique. Les spectres calculés à partir de la constante de couplage C_b^2 reproduisent bien la région des basses fréquences (inférieure au maximum du pic) ce qui n'est pas le cas pour le côté hautes fréquences. En appliquant ce modèle, nous avons calculé les distances de corrélation qui sont plus grandes pour TeO_2-PbO que pour TeO_2-MgO . Cette différence peut être expliquée par le fait que les ions Mg^{2+} peuvent facilement s'insérer entre les chaînes de TeO_4 et TeO_3 pour détruire l'ordre cristallin. Par contre, le plomb se placerait dans les chaînes sous forme de polyèdres PbO_6 ce qui lui permettrait de bloquer l'ordre dans le réseau.

Le calcul de la densité d'état ne reproduit pas le spectre expérimental puisque le "pic de boson" n'apparaît pas dans la courbe. Ceci pourrait être dû au fait que dans ce modèle, les phonons sont assimilés à des ondes planes.

Par ailleurs nous avons étendu ce travail à la recristallisation des verres pour pouvoir rattacher la structure cristalline obtenue à celle du verre. En effet, le spectre de diffusion Raman de verres recristallisés montrent que les verres TeO_2-PbO et TeO_2-MgO se comportent de la même façon pour une faible concentration de MO ($\text{M}=\text{Pb}$, Mg). Mais pour une forte concentration de PbO , nous observons d'importants



changements dans les spectres indiquant que le plomb joue bien le rôle d'un formateur de verre puisqu'il fait partie du réseau.

RESUME

Dans la préparation d'une nouvelle série de verres oxychlorés à base TeO_2 ($\text{TeO}_2\text{-MO-MCl}_2$, $M=\text{Pb}$, Ba , Zn , et Mg), nous avons, tout d'abord, montré l'influence de la nature du creuset et du cation métallique sur le produit obtenu.

Lors de la vitrification de l'oxyde de tellure, les groupements TeO_4 se transforment en TeO_3 . Nous avons suivi les évolutions structurales par comparaison des bandes situées vers 600 cm^{-1} (vibrateur TeO_4) et vers 700 cm^{-1} (vibrateur TeO_3) dans les spectres Raman et infrarouge des différents systèmes vitreux binaires et ternaires.

L'étude du contour du "pic de boson" nous a fourni un paramètre d'ordre à courte distance et a montré que la fonction de corrélation du modèle de Malinova ne s'applique pas à nos systèmes.

Grâce aux variations spectrales, nous avons proposé deux modèles de structure pour les verres suivant la nature de l'oxyde MO. En effet, pour un modificateur, l'arrangement atomique du verre est formé par les polyèdres TeO_4 et TeO_3 et le cation se loge à côté des oxygènes non pontants. Mais dans le cas d'un cation intermédiaire, les polyèdres MO_6 s'intercalent dans la chaîne $\text{TeO}_4\text{-TeO}_3$.

L'étude de la recristallisation des verres nous a permis d'approcher la structure cristalline obtenue à celle du verre. Cette structure est bien en accord avec les deux modèles proposés.