

UNIVERSITE DE LIMOGES

Faculté des Sciences et Techniques

Ecole Doctorale Science Technologie Santé

Laboratoire Science des Procédés Céramiques et Traitements de Surface
(SPCTS-UMR-6638-CNRS).

N°38-2003

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Discipline : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

Présentée et soutenue publiquement par

Olivier NOGUERA

Le 4 novembre 2003

Propriétés structurales, vibrationnelles et diélectriques de matériaux à base d'oxyde de tellure.

- Directeurs de Thèse :** Thérèse MERLE-MEJEAN, Professeur, IUFM Limoges
Andreï MIRGORODSKY, Professeur, Université de Limoges
- Rapporteurs :** Alain BULOUE, Professeur, Université du Maine, Le Mans
Patrick SIMON, Directeur de Recherche, CNRS, CRMHT Orléans
- Examineurs :** Jean-François BAUMARD, Professeur, ENSCI Limoges
Jean-Claude CHAMPARNAUD-MESJARD, Professeur, Université
de Limoges
Olivier MASSON, Maître de Conférence, Université de Limoges
Mikhaïl SMIRNOV, Chercheur, Université de Saint-Pétersbourg
(Russie)
Philippe THOMAS, Chargé de Recherche, CNRS, SPCTS Limoges
- Invité :** Bernard FRIT, Professeur en retraite, Université de Limoges

Remerciements

Ce travail de recherche fut réalisé à l'Université des Sciences et Techniques de Limoges et plus particulièrement dans le laboratoire Sciences des Procédés Céramiques et Traitement de Surface (SPCTS, UMR 6638 CNRS) dirigé par le professeur Jean-François BAUMARD. Qu'il soit assuré de ma respectueuse reconnaissance pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et pour avoir présidé ce jury. De la même façon je suis reconnaissant à la région LIMOUSIN qui a bien voulu financer ce travail de recherche.

Je remercie également messieurs Alain BULOU, professeur à l'Université du Maine, et Patrick SIMON, Directeur de Recherche au Centre de Recherche sur les Matériaux à Hautes Températures d'Orléans (CRMHT, UPR 4212 CNRS), d'avoir accepté de juger ce travail.

Je tiens aussi à remercier madame Thérèse MERLE-MEJEAN, Professeur à l'IUFM de Limoges, et monsieur Andreï MIRGORODSKY, professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Limoges, qui ont su trois années durant me faire partager leur connaissance de la spectrométrie vibrationnelle et de la chimie des matériaux et égayer ce travail de quelques anecdotes savoureuses.

Ces sincères remerciements s'adressent aussi à Phiphi qui fut de bons conseils le cas échéant, notamment en ce qui concerne les questions oenologiques, et à Micha, chercheur à l'université de Saint-Pétersbourg (Russie), pour, outre ses compétences en modélisation des spectres vibrationnels et en calculs ab initio, sa fameuse vodka.

D'autre part, ce travail s'est déroulé dans un laboratoire où une multitude de personnes se croisent tous les jours et je souhaiterais rendre hommage à tous ces gens, et bien plus encore à certaines, qui ont rendu fort agréable mon passage au laboratoire et qui auront contribué à la réussite grandiose de ce travail.

Enfin, je voudrais témoigner toute ma reconnaissance et adresser mes plus vifs remerciements à Rantanplan.

Résumé en français

Les verres des matériaux à base d'oxyde de tellure présentent des propriétés d'optique non linéaire exceptionnelles. Afin de déterminer l'origine de ces propriétés, il est nécessaire de procéder à une étude systématique et fondamentale des caractéristiques structurales, spectrochimiques et dynamiques de ces matériaux. Pour cette étude, tout en nous appuyant sur des résultats de diffraction des rayons X antérieurs, la spectrométrie vibrationnelle (diffusion Raman et absorption infrarouge) a été privilégiée. Nous avons étudié les différentes variétés polymorphiques du dioxyde de tellure (paratellurite $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$, tellurite $\text{TeO}_2\text{-}\beta$ et $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$) et des matériaux à base d'oxyde de tellure comportant des cations de valences différentes (I, II et IV). Il ressort de cette étude que l'environnement des atomes de tellure subit des modifications plus ou moins importantes selon la nature du cation ajouté. L'ensemble des réseaux cristallins est construit à partir de deux briques élémentaires pouvant s'associer pour former des anions complexes : des molécules TeO_2 et des ortho-anions $[\text{TeO}_3]^{2-}$. Ces briques élémentaires sont retrouvées dans les réseaux vitreux et la présence d'une immiscibilité dans les verres de tellurites comportant un cation faible est suggérée. L'énergie de formation et les géométries d'équilibres de polymères $(\text{TeO}_2)_n$ ($n=2\text{-}6$) simulés par calculs ab initio sont présentées ainsi que l'évaluation de l'hyperpolarisabilité de ces polymères. Bien que nous n'en soyons qu'à la phase préliminaire de cette étude, il semble que la paire libre ($5s^2$) des atomes de tellure ne puisse expliquer à elle seule les propriétés d'optique non linéaire extraordinaires des matériaux à base d'oxyde de tellure.

Mots clés : dioxyde de tellure, tellurites, spectrométries vibrationnelles, verres, modélisation, calculs ab initio.

Abstract

Owing to some remarkable properties the tellurium oxide based materials attract considerable attention from both fundamental and engineering sides. In particular, the tellurium oxide based glasses present the highest non-linear susceptibility among the known glasses. In order to determine the origin of these properties, we must realize a systematic and fundamental study of the structural, spectrochemical and dynamic characteristics of these materials by means of vibrational spectroscopy (Raman diffusion and infrared absorption) with respect of the X-ray results. The structural and vibrational study of the tellurium dioxide polymorphs (paratellurite α -TeO₂, tellurite β -TeO₂ and γ -TeO₂) and tellurite materials indicate that the short order atomic arrangement evolution is related to the cation valences. The crystalline networks are built up from two structural fragments : the TeO₂ molecules and the [TeO₃]²⁻ ortho-anions which can be associated to form complex anions [Te_nO_m]^{2k-}. These fragments are also observed in the glassy networks but not the complex anions. Immiscibility effects are suggested to be inherent in tellurites glasses with weak cations. Equilibrium geometry, spectroscopic spectra and dielectric properties of polymer molecules (TeO₂)_n (with n=2-6) were studied within ab initio calculations. It appears that the electronic lone pair is not the only parameter which explains the extraordinary non-linear susceptibility of the tellurium oxide based materials.

Key words : tellurium dioxide, tellurites, vibrational spectroscopy, glasses, modelisation, ab initio calculations.

Table des matières

Introduction générale.	20
Première partie : Généralités, Techniques expérimentales & Méthodes de modélisation et de simulation.	25
A. Produits de départ.	26
1. Le dioxyde de tellure : TeO_2	26
a) <u>Rappels.</u>	<u>26</u>
b) <u>Expérimental.</u>	<u>27</u>
2. Les oxydes métalliques.....	28
a) <u>Le monoxyde de zinc (ZnO).</u>	<u>28</u>
b) <u>Le monoxyde de plomb (PbO).</u>	<u>28</u>
c) <u>Le dioxyde de titane (TiO_2).</u>	<u>28</u>
d) <u>Le dioxyde d'étain (SnO_2).</u>	<u>29</u>
e) <u>La zircone (ZrO_2).</u>	<u>29</u>
3. Le carbonate de thallium.	29
B. Conditions de synthèse.	29
1. Préparations des phases définies du système $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O}$	29
2. Préparations des phases définies du système $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$	30
3. Préparations de la phase $\text{Pb}_2\text{Te}_3\text{O}_8$	30
4. Préparations des phases MTe_3O_8 (M=Ti, Sn et Zr).	30
5. Préparations des compositions vitreuses.	31
C. Méthodes d'analyses.....	31
1. Caractérisation structurale.	31
2. Spectroscopie vibrationnelle.....	32
a) <u>Diffusion Raman.</u>	<u>33</u>
(i) <i>Description classique.</i>	34
(ii) <i>Description quantique.</i>	35
(iii) <i>Règles de sélection.</i>	38
(iv) <i>Dispositif expérimental.</i>	39

(v) <i>Microscopie Raman confocale</i>	40
(vi) <i>Dispositif haute température</i>	41
b) Absorption Infrarouge	41
(i) <i>Aspect théorique</i>	42
(ii) <i>Dispositif expérimental</i>	43
(iii) <i>Préparation des échantillons</i>	45
D. Détermination structurale par diffraction des rayons X sur monocristal	46
1. Enregistrement des données et affinement.....	46
2. Calcul des valences de liaison.....	46
E. Modélisation et calculs <i>ab initio</i>	47
1. LADY (LAttices DYnamics).....	47
a) <u>Modélisation de spectres vibrationnels</u>	<u>48</u>
(i) <i>Potentiel VFF (Valence Force Field)</i>	48
(ii) <i>Potentiel IAP (Inter Atomic Potential)</i>	49
b) <u>Les densités d'états</u>	<u>50</u>
2. Gaussian 98.....	51
Deuxième partie : Le dioxyde de tellure	54
I. Les phases polymorphiques cristallisées	57
A. Rappel des structures	57
1. La phase paratellurite, TeO ₂ -α.....	57
a) <u>Données structurales</u>	<u>57</u>
b) <u>Etude quantique de fragments structuraux de la phase paratellurite</u>	<u>59</u>
2. La phase tellurite, TeO ₂ -β.....	59
3. La phase TeO ₂ -γ.....	61
4. La phase TeO ₂ -δ.....	62
B. Diffusion Raman et Absorption Infrarouge	63
1. La phase paratellurite, TeO ₂ -α.....	63
a) <u>Spectres vibrationnels expérimentaux</u>	<u>63</u>
b) <u>Modélisation des spectres vibrationnels</u>	<u>65</u>
(i) <i>Modélisation des spectres vibrationnels de la molécule de dioxyde de tellure</i>	65
(ii) <i>Modélisation des spectres vibrationnels de la phase paratellurite</i>	67
(iii) <i>Potentiel appliqué à la phase cristallisée paratellurite</i>	69

(iv) Influence des modes normaux de vibration de la molécule TeO_2 sur les spectres vibrationnels de la phase cristallisée paratellurite.	70
(v) Attribution des bandes des spectres vibrationnels de la phase paratellurite.....	72
2. La phase tellurite, TeO_2 - β	78
a) <u>Spectres vibrationnels expérimentaux</u>	78
b) <u>Modélisation des spectres vibrationnels expérimentaux</u>	80
(i) Spectres vibrationnels modélisés- potentiel appliqué à la phase cristallisée tellurite.	80
(ii) Attribution des bandes des spectres vibrationnels.....	82
3. La phase TeO_2 - γ	84
a) <u>Spectres vibrationnels expérimentaux</u>	84
b) <u>Modélisation des spectres vibrationnels expérimentaux</u>	85
(i) Spectres vibrationnels modélisés- potentiel appliqué à la phase cristallisée TeO_2 - γ	85
(ii) Attribution des bandes des spectres vibrationnels.....	87
(iii) Interprétation de l'attribution des bandes de vibration.....	95
II. Etude structurale du verre de dioxyde de tellure.	97
A. Spectres vibrationnels du verre de dioxyde de tellure.	98
1. Spectre de diffusion Raman.....	98
2. Spectre d'absorption infrarouge.	100
B. Distribution des densités d'états de vibration.....	101
C. Etude de la recristallisation du verre et de la phase liquide.....	103
1. Recristallisation du verre de dioxyde de tellure pur.	103
2. dioxyde de tellure en phase liquide.	104
III. Conclusion.....	107
Troisième partie : Matériaux à base d'oxyde de tellure 108	108
I. Ordre à courte distance dans les matériaux à base d'oxyde de tellure(IV).. 111	111
1. Définition des matériaux tellurites.....	112
2. Influence de la nature du modificateur de réseau.....	113
a) <u>Cas des cations faibles</u>	113
b) <u>Cas des cations forts</u>	116
II. Etude du système $x\text{Tl}_2\text{O}-(1-x)\text{TeO}_2$..... 117	117

A. Phases cristallisées.....	118
1. Structures.....	118
a) <u>Etude du système à l'équilibre.</u>	118
b) <u>Phase cristallisée Tl_2TeO_3.</u>	120
c) <u>Phase cristallisée $Tl_2Te_2O_5-\alpha$.</u>	121
d) <u>Phase cristallisée $Tl_2Te_2O_5-\beta$.</u>	122
e) <u>Phase cristallisée $Tl_2Te_3O_7$.</u>	122
2. Spectres vibrationnels.....	124
a) <u>Spectres expérimentaux.</u>	124
(i) <i>Spectres de diffusion Raman.</i>	124
(ii) <i>Spectres d'absorption infrarouge.</i>	125
b) <u>Modélisation des spectres vibrationnels [158].</u>	126
(i) <i>Modélisation des spectres vibrationnels de la phase cristallisée Tl_2TeO_3.</i>	126
(ii) <i>Modélisation des spectres vibrationnels de la phase cristallisée $Tl_2Te_2O_5-\alpha$.</i>	127
(iii) <i>Modélisation des spectres vibrationnels de la phase cristallisée $Tl_2Te_2O_5-\beta$.</i>	129
(iv) <i>Modélisation des spectres vibrationnels de la phase cristallisée $Tl_2Te_3O_7$.</i>	129
(v) <i>Interprétation générale des spectres de diffusion Raman des phases cristallisées des tellurites de thallium.</i>	130
B. Etude structurale des verres du systèmes Tl_2O-TeO_2	130
1. Spectres de diffusion Raman.....	131
a) <u>Spectres de diffusion Raman des verres du système $xTl_2O-(1-x)TeO_2$.</u>	131
b) <u>Détermination de modèles structuraux pour les verres du systèmes $xTl_2O-(1-x)TeO_2$.</u>	133
(i) <i>comparaison des spectres de diffusion Raman des phases cristallisées du système Tl_2O-TeO_2 et des verres de même composition.</i>	133
(ii) <i>Combinaison des spectres de diffusion Raman des verres faiblement dopés et à forte teneur en Tl_2O.</i> 136	
2. Effets de température.....	138
a) <u>Verres de mêmes compositions que les phases cristallisées.</u>	139
b) <u>Verres de compositions intermédiaires.</u>	142
c) <u>Processus de cristallisation des verres du système $xTl_2O-(1-x)TeO_2$.</u>	144
3. Discussion sur la structure des verres de tellurite de thallium.....	146
III. Phases de composition $M_nTe_3O_8$.	149
A. n=1 (M=Ti, Zr, Hf et Sn).....	150

1. Structure des phases MTe_3O_8	150
a) $TiTe_3O_8$	150
b) $ZrTe_3O_8$	155
c) $HfTe_3O_8$ et $SnTe_3O_8$	160
2. Spectres de diffusion Raman des phases MTe_3O_8	160
3. Spectre de diffusion Raman du verre de composition $0,25TiO_2-0,75TeO_2$	163
B. $n=2$ ($M= Zn, Mg, \dots$ et $M=Pb$).....	165
1. Structures des phases cristallisées $M_2Te_3O_8$	165
a) Structures de type Spiroffite.....	165
b) Structure de la phase $Pb_2Te_3O_8$	166
2. Spectres de diffusion Raman.....	168
C. Nature du modificateur et unité structurale.....	170
IV. Conclusion.....	172
Quatrième Partie : Calculs ab initio : Simulation de polymères à base d'oxyde de tellure ; Propriétés vibrationnelles et hyperpolarisabilité de ces polymères.	174
I. Etude ab initio de la polymérisation de la molécule de dioxyde de tellure..	177
A. Simulation des molécules TeO et TeO_2 et de leur dimère.....	178
B. Simulation de polymères $(TeO_2)_n$ ($n=3-6$).....	179
1. Polymères cycliques à ponts simples.....	180
2. Polymères en chaîne à ponts doubles.....	181
3. Polymères cycliques à ponts doubles.....	183
4. Autres polymères.....	184
5. Enthalpies de formation des polymères d'ordre $n=3-6$	185
C. Energies de polymérisation des polymères $(TeO_2)_n$ –aptitude à la polymérisation des molécules de dioxyde de tellure.....	187
1. Energies de polymérisation des polymères $(TeO_2)_n$	187
2. Possibilités de polymérisation des molécules de dioxyde de tellure.....	188
3. Aptitude à la polymérisation des molécules TeO_2	189
II. Simulation des spectres de diffusion Raman.....	193
A. Description des spectres simulés.....	193

1. Spectres de diffusion Raman simulés des polymères cycliques à ponts simples.	193
2. Spectres de diffusion Raman simulés des polymères en chaîne à ponts doubles.	194
3. Spectres de diffusion Raman simulés des polymères cycliques à ponts doubles.	196
4. Spectres de diffusion Raman simulés des polymères "framework".	197
B. Comparaison des spectres de diffusion Raman simulés des polymères $(\text{TeO}_2)_n$ et du verre de dioxyde de tellure.	198
III. Calculs de polarisabilité et d'hyperpolarisabilité.	199
A. Polarisation des polymères $(\text{TeO}_2)_n$	199
B. Hyperpolarisation des polymères $(\text{TeO}_2)_n$	200
IV. Conclusion sur les calculs ab initio.	202
Conclusion générale.	204

Liste des tableaux

tableau-1	Caractéristiques cristallographiques des différentes variétés polymorphiques du dioxyde de tellure.	27
tableau-2	Fonctions analytiques standards et leurs paramètres a et b ($1\text{aJ}=10^{-18}\text{J}$).....	50
tableau-3	Fréquences de vibrations attribuées à la molécule de dioxyde de tellure en phase vapeur (cm^{-1}).	67
tableau-4	Fréquences de vibration calculées et observées [65, 66] pour la phase cristallisée paratellurite.....	69
tableau-5	Constantes de force des angles de valence diagonales et non diagonales appliquées à la phase paratellurite ($\text{mdyn.}\text{\AA}.\text{rad}^{-2}$).....	69
tableau-6	Fréquences calculées (ω en cm^{-1}) à partir de différents potentiels et influence du potentiel de la molécule TeO_2 et des interactions TeO_{ax} sur les fréquences et l'élasticité (ω^2) des bandes de vibration du spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée modélisé.	71
tableau-7	Constantes de force des angles de valence diagonales et non diagonales appliquées à la phase tellurite ($\text{mdyn.}\text{\AA}.\text{rad}^{-2}$).....	81
tableau-8	Fréquences de vibration calculées et expérimentales pour la phase cristallisée tellurite.	81
tableau-9	Constantes de force des angles de valence diagonales et non diagonales appliquées à la phase $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ ($\text{mdyn.}\text{\AA}.\text{rad}^{-2}$).....	86
tableau-10	Fréquences de vibration calculées et expérimentales pour la phase cristallisée $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$. 87	
tableau-11	Fréquences calculées (ω en cm^{-1}) et influence des constantes de force des liaisons terminales ($1,86\text{\AA}$) et des chaînes infinies par rapport au potentiel utilisé pour modéliser les spectres vibrationnels de la phase cristallisée $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$	88
tableau-12	Anions complexes des matériaux à base d'oxyde de tellure (n : nombre d'atome de tellure ; k nombre d'entités $[\text{TeO}_3]^{2-}$; n-k nombre de molécule TeO_2).	114
tableau-13	Conditions d'enregistrement des données et d'affinement de la structure de TiTe_3O_8 . 151	

tableau-14	Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotrope équivalente de TiTe_3O_8 (les incertitudes sont données entre parenthèses).	152
tableau-15	Coefficients d'agitation thermique anisotrope ($\text{Å}^2 \times 10^3$) de TiTe_3O_8 (les incertitudes sont données entre parenthèses).	152
tableau-16	Principales distances interatomiques (Å), angles ($^\circ$) dans TiTe_3O_8 (les incertitudes sont données entre parenthèses).	153
tableau-17	Conditions d'enregistrement des données et d'affinement de la structure de ZrTe_3O_8 . 156	
tableau-18	Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotrope équivalente de ZrTe_3O_8 (les incertitudes sont données entre parenthèses).	157
tableau-19	Coefficients d'agitation thermique anisotrope ($\text{Å}^2 \times 10^3$) de ZrTe_3O_8 (les incertitudes sont données entre parenthèses).	157
tableau-20	Principales distances interatomiques (Å), angles ($^\circ$) dans ZrTe_3O_8 (les incertitudes sont données entre parenthèses).	158
tableau-21	paramètres structuraux, enthalpies de formation et fréquences vibrationnelles des molécules TeO et TeO_2 et de leur dimère $(\text{TeO})_2$ et $(\text{TeO}_2)_2$	178
tableau-22	Enthalpies de dimérisation des molécules TeO et TeO_2 expérimentales et calculées. 179	
tableau-23	Polarisabilité calculée des polymères $(\text{TeO}_2)_n$ par unité TeO_2	200
tableau-24	Hyperpolarisabilité calculée des polymères $(\text{TeO}_2)_n$ par unité TeO_2	201

Liste des figures

fig.1.	Description du principe de la diffusion Raman en fonction des niveaux énergétiques quantifiés de la molécules.	37
fig.2.	Description schématique d'un système Raman confocal.	40
fig.3.	Principe du phénomène d'absorption-émission des photons en infrarouge.	43
fig.4.	Principe d'un interféromètre de Michelson.	44
fig.5.	Représentation des unités disphénoïdes TeO_4E (pyramide trigonale).	58
fig.6.	Projection dans le plan xOy de la structure de la phase paratellurite, $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$	58
fig.7.	(a) Projection dans le plan xOy de la structure de la phase tellurite, $\text{TeO}_2\text{-}\beta$. (b) Vue en perspective d'un feuillet parallèle au plan (100).	60
fig.8.	Représentation tridimensionnelle de la phase $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ (la partie grisée correspond aux chaînes hélicoïdales de la fig.9.).	61
fig.9.	Représentation des chaînes hélicoïdales infinies des la phase $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ (correspondant à la partie grisée de la fig.8.).	62
fig.10.	(a) Spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée paratellurite. (b) Spectre d'absorption infrarouge de la phase cristallisée paratellurite.	64
fig.11.	Coordonnées normales et modes de vibration de la molécule TeO_2 isolée.	66
fig.12.	Spectres de diffusion Raman expérimental et modélisé de la phase cristallisée paratellurite.	68
fig.13.	Représentation des modes de vibration A_1 de la phase cristallisée paratellurite (les valeurs entre parenthèse correspondent aux fréquences expérimentales).	73
fig.14.	Représentation des modes de vibration A_2 de la phase cristallisée paratellurite (les valeurs entre parenthèse correspondent aux fréquences expérimentales).	74
fig.15.	Représentation des modes de vibration B_1 de la phase cristallisée paratellurite (les valeurs entre parenthèse correspondent aux fréquences expérimentales).	75
fig.16.	Représentation des modes de vibration B_2 de la phase cristallisée paratellurite (les valeurs entre parenthèse correspondent aux fréquences expérimentales).	76
fig.17.	Représentation des modes de vibration E de la phase cristallisée paratellurite (les valeurs entre parenthèse correspondent aux fréquences expérimentales).	77

fig.18.	(a) Spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée tellurite. (b) Spectre d'absorption infrarouge de la phase cristallisée tellurite.....	79
fig.19.	Spectres de diffusion Raman de la phase cristallisée tellurite expérimental et modélisé.	80
fig.20.	(a) Spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$. (b) Spectre d'absorption infrarouge de la phase cristallisée $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$	84
fig.21.	Spectres de diffusion Raman de la phase cristallisée $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ expérimental et modélisé.	86
fig.22.	Représentation des modes de vibration A_1 de la phase cristallisée $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ (les valeurs entre parenthèse correspondent aux fréquences expérimentales).	90
fig.23.	Représentation des modes de vibration B_1 de la phase cristallisée $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ (les valeurs entre parenthèse correspondent aux fréquences expérimentales).	91
fig.24.	Représentation des modes de vibration B_2 de la phase cristallisée $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ (les valeurs entre parenthèse correspondent aux fréquences expérimentales).	92
fig.25.	Représentation des modes de vibration B_3 de la phase cristallisée $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ (les valeurs entre parenthèse correspondent aux fréquences expérimentales).	94
fig.26.	(a) Spectre de diffusion Raman du verre de dioxyde de tellure. (b) Spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$. (c) Spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée tellurite. (d) Spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée paratellurite.....	99
fig.27.	(a) Spectre d'absorption infrarouge du verre de dioxyde de tellure. (b) Spectre d'absorption infrarouge de la phase cristallisée $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$. (c) Spectre d'absorption infrarouge de la phase cristallisée tellurite. (d) Spectre d'absorption infrarouge de la phase cristallisée paratellurite.	100
fig.28.	(a) Spectre de diffusion Raman du verre de dioxyde de tellure. (b) Spectre d'absorption infrarouge du verre de dioxyde de tellure. (c) Distribution des densités d'états de vibration de la phase $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$. (d) Distribution des densités d'états de vibration de la phase tellurite. (e) Distribution des densités d'états de vibration de la phase paratellurite.....	101
fig.29.	Evolution du spectre de diffusion Raman du verre de dioxyde de tellure pur sous l'effet de la température (* : $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$; + : $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$).	103

fig.30.	(a) Spectre de diffusion Raman du dioxyde de tellure à l'état liquide. (b) Spectre de diffusion Raman du dioxyde de tellure à l'état vitreux.	104
fig.31.	(a) Décomposition du spectre de diffusion Raman du dioxyde de tellure à l'état liquide en oscillateurs gaussiens. (b) Décomposition du spectre de diffusion Raman du dioxyde de tellure à l'état vitreux en oscillateurs gaussiens. ν : fréquence (cm^{-1}) ; I : amplitude (unité arbitraire) ; w : largeur à mi-hauteur.....	105
fig.32.	Diagramme de phase du système $\text{TlO}_{0,5}\text{-TeO}_2$ à l'équilibre.	119
fig.33.	Projection dans le plan XOY de la structure de la phase cristallisée Tl_2TeO_3 ...	120
fig.34.	Représentation de la structure de la phase cristallisée $\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{-}\alpha$	121
fig.35.	Représentation de la structure de la phase cristallisée $\text{Tl}_2\text{Te}_3\text{O}_7$	123
fig.36.	(a) Spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée Tl_2TeO_3 . (b) Spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée métastable $\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{-}\beta$. (c) Spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée $\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{-}\alpha$. (d) Spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée $\text{Tl}_2\text{Te}_3\text{O}_7$	124
fig.37.	(a) Spectre d'absorption infrarouge de la phase cristallisée Tl_2TeO_3 . (b) Spectre d'absorption infrarouge de la phase cristallisée $\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{-}\beta$. (c) Spectre d'absorption infrarouge de la phase cristallisée $\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{-}\alpha$. (d) Spectre d'absorption infrarouge de la phase cristallisée $\text{Tl}_2\text{Te}_3\text{O}_7$	125
fig.38.	Spectres de diffusion Raman des verres du système $x\text{Tl}_2\text{O}\text{-(}1\text{-}x\text{)TeO}_2$	131
fig.39.	(a) Spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée Tl_2TeO_3 . (b) Spectre de diffusion Raman du verre de composition $x=0,50$	133
fig.40.	(a) Spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée $\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{-}\alpha$. (b) Spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée $\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{-}\beta$. (c) Spectre de diffusion Raman du verre de composition $x=0,33$	135
fig.41.	(a) Spectre de diffusion Raman du verre de composition $x=0,25$. (b) Spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée $\text{Tl}_2\text{Te}_3\text{O}_7$	136
fig.42.	(a) Décomposition du spectre de diffusion Raman du verre de composition $x=0,50$ en oscillateur gaussien. (b) Spectre de diffusion Raman du verre de composition $x=0,50$. (c) Décomposition du spectre de diffusion Raman du verre de composition $x=0$ en oscillateur gaussien. (d) Spectre de diffusion Raman du verre de composition $x=0$	138
fig.43.	Evolution du spectre de diffusion Raman du verre de composition $x=0,50$ en fonction de la température.	139

fig.44.	Evolution du spectre de diffusion Raman du verre de composition $x=0,33$ en fonction de la température. Bandes caractéristiques de (+) $Tl_2Te_2O_5-\beta$ et (*) $Tl_2Te_2O_5-\alpha$.	140
fig.45.	Evolution du spectre de diffusion Raman du verre de composition $x=0,25$ en fonction de la température. Bandes caractéristiques de (+) $Tl_2Te_2O_5-\beta$ (*) $Tl_2Te_2O_5-\alpha$ et (°) $Tl_2Te_3O_7$.	141
fig.46.	Evolution du spectre de diffusion Raman du verre de composition $x=0,38$ en fonction de la température. Bandes caractéristiques de (-) Tl_2TeO_3 (+) $Tl_2Te_2O_5-\beta$ et (*) $Tl_2Te_2O_5-\alpha$.	142
fig.47.	Evolution du spectre de diffusion Raman du verre de composition $x=0,29$ en fonction de la température. Bandes caractéristiques de (+) $Tl_2Te_2O_5-\beta$ (*) $Tl_2Te_2O_5-\alpha$ et (°) $Tl_2Te_3O_7$.	143
fig.48.	Evolution du spectre de diffusion Raman du verre de composition $x=0,14$ en fonction de la température. Bandes caractéristiques de γ $TeO_2-\gamma$, α $TeO_2-\alpha$, (*) $Tl_2Te_2O_5-\alpha$ et (°) $Tl_2Te_3O_7$.	144
fig.49.	Projection selon le plan (010) de la structure de $TiTe_3O_8$. (les valeurs indiquées représentent les cotes relatives en % suivant Y)	154
fig.50.	Polyèdres de coordination du tellure et du titane rencontrés dans la structure de $TiTe_3O_8$.	154
fig.51.	Projection selon le plan (010) de la structure de $ZrTe_3O_8$. (les valeurs indiquées représentent les cotes relatives en % suivant Y)	159
fig.52.	Polyèdres de coordination du tellure et du zirconium rencontrés dans la structure de $ZrTe_3O_8$.	159
fig.53.	(a) Spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée $ZrTe_3O_8$. (b) Spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée $SnTe_3O_8$. (c) Spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée $TiTe_3O_8$.	160
fig.54.	(a) Spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée $TiTe_3O_8$. (b) Spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée TiO_2 rutile. (c) Spectre de diffusion Raman du verre de composition $0,25TiO_2-0,75TeO_2$. (d) Spectre de diffusion Raman du verre de dioxyde de tellure.	164
fig.55.	Projection de la structure de la phase cristallisée de type Spiroffite $Zn_2Te_3O_8$ dans le plan XOZ.	166

- fig.56. Projection de la structure de la phase cristallisée $Pb_2Te_3O_8$ dans le plan XOZ. 167
- fig.57. Anions complexes présent dans la structure de la phase cristallisée $Pb_2Te_3O_8$:
 (a)Ortho-anions $[TeO_3]^{2-}$ et diortho-anions $[Te_2O_5]^{2-}$ associés en chaînes infinies.
 (b)Anions complexes $[Te_3O_8]^{4-}$ 168
- fig.58. (a)Spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée $Zn_2Te_3O_8$. (b)Spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée $Pb_2Te_3O_8$ 169
- fig.59. Représentation des polymères cycliques stables à ponts simples : (a) configuration C_{3v} du polymère $(TeO_2)_3$, (b) configuration C_1 du polymère $(TeO_2)_3$, (c) configuration C_i du polymère $(TeO_2)_6$ 180
- fig.60. Représentation des polymères en chaîne à ponts doubles : (a) configuration C_2 du polymère $(TeO_2)_3$, (b) configuration C_i du polymère $(TeO_2)_4$, (c) configuration C_2 du polymère $(TeO_2)_5$, (d) configuration C_i du polymère $(TeO_2)_6$ 182
- fig.61. Représentation des polymères cycliques à ponts doubles : (a) configuration S_4 du polymère $(TeO_2)_4$, (b) configuration C_s du polymère $(TeO_2)_5$, (c) configuration C_{2h} du polymère $(TeO_2)_6$ 183
- fig.62. Représentation des polymères "framework" : (a) polymère $(TeO_2)_4$, (b) polymère $(TeO_2)_5$ comportant une bipyramide trigonale, (c) polymère $(TeO_2)_5$ comportant trois bipyramides trigonales, (d) polymère $(TeO_2)_6$ 185
- fig.63. Energie spécifique de formation des polymères $(TeO_2)_n$ en fonction de la coordinence moyenne des atomes de tellure. Les abréviations PS (ponts simples) et PD (ponts doubles) sont utilisées dans cette figure. Les énergies spécifiques de formation des polymères présentés fig.56.b et fig.56.c sont marquées respectivement 5' et 5"..... 186
- fig.64. Possibilités d'arrangement des sous-unité structurales des polymères $(TeO_2)_n$: (a) chaîne linéaire de pyramides trigonales TeO_3 , (b) chaîne linéaire à ponts doubles, (c) intersection de deux chaînes à ponts simples via un pont double, (d) combinaison de ponts simples et de ponts doubles, (e) interactions entre deux chaînes à ponts simples comme dans la phase cristallisée $TeO_2-\gamma$ 188
- fig.65. Configuration des atomes de tellure dans les polymères $(TeO_2)_n$: (a) bipyramide trigonale, (b) pyramide trigonale avec une liaison terminale, (c) bipyramide trigonale avec une liaison terminale, (d) pyramide trigonale sans liaison terminale, (e) schéma hypothétique de la rupture des ponts lors du processus de formation du verre de dioxyde de tellure. 190

fig.66.	Spectres de diffusion Raman simulés : (a)du polymère (TeO ₂) ₃ de configuration C ₁ , (b)du polymère(TeO ₂) ₃ de configuration C _{3v} , (c) du polymère (TeO ₂) ₆ de configuration C _i	194
fig.67.	Spectres de diffusion Raman simulés des polymères en chaîne à ponts doubles : (a) (TeO ₂) ₃ , (b) (TeO ₂) ₄ , (c) (TeO ₂) ₅ , (d) (TeO ₂) ₆	195
fig.68.	Spectres de diffusion Raman simulés des polymères cycliques à ponts doubles : (a) (TeO ₂) ₄ , (b) (TeO ₂) ₅ , (c) (TeO ₂) ₆	196
fig.69.	Spectres de diffusion Raman simulés des polymères "framework" : (a) (TeO ₂) ₄ , (b) (TeO ₂) ₅ marqué 5' fig.57., (c) (TeO ₂) ₅ marqué 5" fig.57., (d) (TeO ₂) ₆	197
fig.70.	Cluster issu de la phase cristallisée paratellurite et ordres de liaison.....	209
fig.71.	Eléments de symétrie du groupe d'espace P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (D ₂ ⁴).....	210
fig.72.	Table de caractère du groupe ponctuel D ₂	210
fig.73.	Eléments de symétrie du groupe d'espace P4 ₁ 2 ₁ 2 (D ₄ ⁴).....	211
fig.74.	Table de caractère du groupe ponctuel D ₄	211
fig.75.	Eléments de symétrie du groupe d'espace Pbca (D _{2h} ¹⁵).....	212
fig.76.	Table de caractère du groupe ponctuel D _{2h}	212
fig.77.	(a) Courbe de potentiel décrivant les constantes de force des interactions Te-O. (b) Courbe de potentiel décrivant les constantes de force des interactions O-O.....	213

Liste des annexes

Annexe 1.	Calcul des ordres de liaison de la phase cristallisée paratellurite.	209
Annexe 2.	Groupes d'espace $P2_12_12_1$, $P4_12_12$ et $Pbca$ et tables de caractère des groupes ponctuels D_2 , D_4 et D_{2h}	210
Annexe 3.	Courbes de potentiel empiriques utilisées pour la modélisation des spectres vibrationnels.	213

Introduction générale.

Plus d'interlocuteurs, plus d'informations, plus de services : le maillage de la planète par les nouveaux réseaux de communication (téléphone, internet, satellite...) est de plus en plus dense et nourrit sa propre expansion. Cependant, pour que soit pleinement réalisé le "cerveau mondial" rêvé par l'écrivain d'anticipation Herbert Georges Wells et fait de communication individuelle, planétaire et instantanée et de bases d'informations interrogeables de n'importe où sur la planète, trois technologies indispensables doivent être encore et toujours améliorées : la fibre optique, les techniques de compression de données et la commutation.

Cette dernière, pour permettre un gain de temps voire un gain de productivité conséquent, nécessite l'emploi de matériaux à fort indice non linéaire. Le matériau idéal, qui pourrait être un cristal, un polymère organique ou bien un verre inorganique, devra, en plus de sa réponse optique non linéaire intense et rapide, présenter un faible coefficient d'absorption et un large domaine de transparence. Des différents candidats potentiels, les verres inorganiques à base d'oxyde de métaux lourds offrent le meilleur compromis des propriétés requises : grande malléabilité, faibles coefficients d'absorption dans le visible et dans le proche infrarouge et bonne résistance à l'endommagement. Si ces matériaux ne possèdent pas des performances non linéaires optimales par rapport à certains polymères organiques et cristaux, ils présentent des temps de commutation bien moindres (de l'ordre de la picoseconde voire de la femtoseconde) que ceux de leurs concurrents (de l'ordre de la nanoseconde).

De tous les verres inorganiques, ceux à base d'oxyde de tellure apparaissent comme les plus prometteurs en raison de leurs propriétés optiques remarquables : leurs susceptibilités non linéaires d'ordre trois (χ^3) sont en effet parmi les plus élevées jamais observées pour un verre oxyde (plus de cent fois celles des matériaux à base de silice). De plus, ces matériaux permettent le doublage de fréquence lorsqu'ils sont soit recuits à une température légèrement inférieure à la température de transition vitreuse puis refroidis à température ambiante, le tout sous l'action d'un champ électrique (technique de poling thermique), soit irradiés par un faisceau laser (technique de poling "tout optique").

L'origine de ces propriétés non linéaires exceptionnelles est généralement reliée à la présence d'une paire électronique libre ($5s^2$) sur l'atome de tellure, dont l'activité stéréochimique serait intense. De plus, l'introduction par ajout au sein de la matrice vitreuse

d'un autre oxyde de métal lourd fortement polarisable (Bi_2O_3 , PbO , Tl_2O ...) et/ou d'un élément possédant une couche électronique d vide (Ti^{4+} , Nb^{5+} , W^{6+} ...) renforce ces propriétés.

Jusqu'à présent, les propriétés remarquables du dioxyde de tellure et des tellurites, qu'il soit à l'état cristallin ou vitreux, n'ont pas reçu d'explication claire en terme de physico-chimie de l'état solide. Une étude systématique et fondamentale des caractéristiques structurales, spectrochimiques et dynamiques de ces matériaux s'avère nécessaire pour une meilleure compréhension de ces propriétés. Ces études sont menées au laboratoire depuis plusieurs années et constituent un axe de recherche majeur de l'équipe "organisation structurale multiéchelle des matériaux".

L'opinion communément établie considère ces structures comme des homologues des structures des oxydes covalents formateurs de verres classiques (silicates, germanates, phosphates...) qui sont toujours formées de tétraèdres XO_4 dont la géométrie est très conservative et reste constante quand le réseau oxyde XO_2 est modifié par l'introduction d'un modificateur. Ces tétraèdres jouent alors le rôle de briques élémentaires des réseaux cristallins et vitreux.

Suivant cette opinion, les briques élémentaires des réseaux des différentes formes du dioxyde de tellure sont des groupements TeO_4 (bipyramides trigonales ou disphénoïdes) qui se transforment en entités TeO_3 (pyramides trigonales) lors de l'introduction d'un modificateur. Le problème est que, en utilisant cette opinion, nous arrivons à la conclusion que les disphénoïdes TeO_4 deviennent des pyramides trigonales TeO_3 via des groupements intermédiaires TeO_{3+1} , et donc que lors de l'introduction d'un modificateur nous allons vers une diminution du nombre de liaison Te-O ce qui est énergétiquement défavorable et peu compatible avec les principes fondamentaux de la chimie.

Ainsi, un des objectifs de ce travail est de préciser et de comprendre les principes physicochimiques de la formation des réseaux cristallins des variétés polymorphiques du dioxyde de tellure pur (paratellurite TeO_2 - α , tellurite TeO_2 - β et TeO_2 - γ) et ceux des anions complexes dans les tellurites cristallins dans un premier temps, avant d'aller vers ceux des réseaux vitreux. Pour cela, nous allons formuler une autre façon de considérer l'organisation à courte distance de ces matériaux. Nous ne prendrons plus comme briques élémentaires les disphénoïdes TeO_4 mais les molécules TeO_2 qui pourront être pratiquement isolées comme

dans les phases cristallisées paratellurites et tellurites ou polymérisée comme dans la phase cristallisée $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$. Sur la base de cette entité structurale, nous étudierons ensuite l'arrangement atomique à courte distance dans le verre de dioxyde de tellure en comparant directement les spectres vibrationnels des phases cristallisées à ceux du verre et en suivant l'effet de la température sur celui-ci.

Après avoir procédé à l'étude structurale et vibrationnelle du dioxyde de tellure sous ses formes cristallisées, vitreuses et liquides, nous nous intéresserons à l'arrangement à courte distance dans les matériaux à base d'oxyde de tellure contenant un modificateur de réseau et pour bien appréhender le rôle de ce modificateur nous utiliserons des cations de valence I (Tl^+), II (Zn^{2+} et Pb^{2+}) et IV (Ti^{4+} , Sn^{4+} et Zr^{4+}). Lors de l'introduction d'un modificateur de réseau fort, une partie de ces molécules se transforme en ortho-anion dipolaire, TeO_3^{2-} , et donc la constitution générale des complexes anioniques de tellurite $\text{Te}_n\text{O}_m^{2k-}$ s'expliquera à partir de l'agglomération d'unités polaires (les molécules et les ortho-anions) associées plutôt par des forces d'attraction (dipôle-dipôle) que par leur polymérisation via des ponts Te-O-Te.

Pour parvenir à ce résultat nous privilégierons la spectrométrie vibrationnelle comme méthode d'analyse des différents matériaux étudiés. L'existence de fragments structuraux dans les silicates ou les carbonates est révélée par spectrométrie vibrationnelle grâce aux vibrations caractéristiques inhérentes à ces fragments. Pour des oxydes contenant des liaisons covalentes X-O, le domaine des vibrations spécifiques est situé au dessus de 400 cm^{-1} . Dans ce domaine nous retrouverons les vibrations d'allongement des liaisons terminales (X-O) et des ponts (X-O-X). En d'autres termes, l'organisation à courte distance, (i.e. la chimie des briques élémentaires) est principalement analysée dans ce domaine alors que les vibrations de basse fréquence sont associées aux mouvements externes des unités structurales et à ceux des cations. Le spectre de diffusion Raman du verre de dioxyde de tellure possède ces deux éléments caractéristiques ce qui indique une polymérisation assez forte et qui a stimulé la simulation de clusters polymérisés $(\text{TeO}_2)_n$ par calculs ab initio.

A des rares exceptions près, les spectres vibrationnels des phases cristallisées des tellurites montrent l'absence de polymérisation des entités sur lesquelles reposent ces phases. De plus, les spectres vibrationnels des phases cristallisées des tellurites ne ressemblent pas à ceux des verres de même composition et donc le principe de correspondance structural verre-cristal valable pour les formateurs de verre classique est obsolète pour les matériaux tellurites.

Par ailleurs, la forte ressemblance des spectres de diffusion Raman des verres de tellurites malgré le changement de modificateur est tout à fait compatible avec l'approche structurale de ces matériaux présentée dans ce travail, soit la présence de briques élémentaires dans les structures des matériaux à base d'oxyde de tellure. Le mécanisme de cristallisation des verres de tellurites a été établi. Et, à partir de considérations sur les spectres expérimentaux des verres de tellurite de thallium, nous avons émis l'hypothèse de l'existence d'une séparation de phase dans ces matériaux.

Pour finir, nous présenterons les structures de polymères calculées ab initio ainsi que les premiers résultats de calculs de l'hyperpolarisabilité de ces polymères $(\text{TeO}_2)_n$. Traditionnellement, l'hyperpolarisabilité des verres de tellurites et de TeO_2 est associée à l'existence d'une paire libre ($5s^2$) sur l'atome de tellure. Or des travaux antérieurs montrent que l'hyperpolarisabilité du système faiblit avec l'augmentation du nombre d'ortho-anions $[\text{TeO}_3]^{2-}$ isolés alors que la quantité de paires libres reste constante. Ce dernier effet montre que la paire libre n'est pas le seul facteur à prendre en compte pour expliquer l'hyperpolarisabilité de la paire libre. En l'état actuel, cette question est encore ouverte.

Première partie :
Généralités,
Techniques expérimentales
&
Méthodes de modélisation et de
simulation.

A. Produits de départ.

Outre le dioxyde de tellure, obtenu par décomposition de l'acide orthotellurique (H_6TeO_6), plusieurs autres produits de départ, se présentant sous différentes formes (oxydes ou carbonates), furent utilisés lors de la synthèse des composés étudiés dans le cadre de ce travail.

1. Le dioxyde de tellure : TeO_2 .

a) Rappels.

A l'état naturel, le dioxyde de tellure se présente sous sa forme polymorphique β (tellurite)[1, 2], métastable qui se transforme, à 600°C , de façon irréversible, pour donner la variété α (paratellurite) [3, 4]. Cette dernière constitue l'état stable du dioxyde de tellure à température et pression ordinaire.

Contrainte sous pression, la variété paratellurite voit sa structure évoluer depuis une symétrie quadratique de groupe d'espace P4_12_12 (D_4^4) vers une symétrie orthorhombique de groupe d'espace $\text{P2}_12_12_1$ (D_2^4) à partir d'une pression critique de 9,1kbar. Worlton et al. [5] ont déterminé la structure du dioxyde de tellure contraint sous différentes pressions.

Plus récemment, deux autres variétés (γ et δ), métastables [6-9], furent mises en évidence au cours de la cristallisation de verres de TeO_2 pur ou riche en TeO_2 , et caractérisées au sein du laboratoire. A ce jour, seule la variété γ est structurellement bien définie, la variété δ , pour laquelle seule une structure statistique a été proposée, fait actuellement l'objet d'une étude structurale par diffraction des rayons X et des neutrons.

Par ailleurs, il existe dans la littérature des informations sur plusieurs autres variétés de dioxyde de tellure obtenues sous pression [10, 11] mais dont les structures n'ont jamais été déterminées. Les caractéristiques cristallographiques relatives à l'ensemble des différentes variétés polymorphiques du dioxyde de tellure dont l'existence est bien établie sont répertoriées dans le tableau-1.

Variété	Symétrie	Paramètres cristallins (Å)	Réf.
α	Quadratique P4 ₁ 2 ₁ 2	a=b=4,8082(2) c=7,612(1)	[4]
β	Orthorhombique Pbca	a=12,034(6) b=5,463(3) c=5,607(3)	[1]
γ	Orthorhombique P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	a=4,898(3) b=8,576(4) c=4,351(2)	[6, 9]
δ	Cubique Fm $\bar{3}$ m	a=5,691(1)	[6, 9]
Haute pression (19.6 Kbar)	Orthorhombique P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	a=4,6053(6) b=4,8557(6) c=7,5300(10)	[5]

tableau-1 Caractéristiques cristallographiques des différentes variétés polymorphiques du dioxyde de tellure.

b) Expérimental.

La variété paratellurite TeO₂- α utilisée pour la synthèse des matériaux vitreux peut se préparer d'un grand nombre de manière :

- par oxydation du tellure par O₂, HNO₃...[12-14].
- par décomposition thermique des anhydrides telluriques (TeO₃) ou de l'acide orthotellurique (H₆TeO₆) [15].
- par action du peroxyde d'azote sur le dichlorure de tellure [16].
- par hydrolyse des tetrachlorures, tetrabromures et nitrate basique de tellure [17, 18].
- par action d'un acide sur un tellurite [17].
- par réduction de l'acide orthotellurique [19].

Le dioxyde de tellure utilisé pour l'ensemble des synthèses est préparé par décomposition thermique de l'acide orthotellurique H_6TeO_6 (Merck : 99% de pureté) placé à $550^\circ C$ sous pendant 24 heures. Il se produit alors la réaction suivante :



2. Les oxydes métalliques.

a) Le monoxyde de zinc (ZnO).

Le monoxyde de zinc utilisé lors des synthèses des tellurites de zinc est un produit commercial Prolabo (98% de pureté) stable à l'air.

b) Le monoxyde de plomb (PbO).

Le monoxyde de plomb (Aldrich : 99,9% de pureté) utilisé pour les synthèses correspond à la variété β (jaune), de symétrie orthorhombique. La transformation, de cette variété β en variété α (rouge), de symétrie quadratique, se fait de façon réversible à $488,5^\circ C$ lors du refroidissement très lent d'un échantillon de $PbO-\beta$. Cette variété, très stable à température ambiante, est stœchiométrique, contrairement à la variété α qui présente de légers écarts à la stœchiométrie. La variété β , utilisée lors des synthèses, est chauffée sous air à $550^\circ C$ pendant 24 heures avant utilisation pour éliminer toute trace d'eau.

c) Le dioxyde de titane (TiO_2).

Le dioxyde de titane (Aldrich : 99,9+% de pureté) utilisé pour les synthèses correspond à la variété anatase, forme majoritaire du dioxyde de titane à l'état naturel. Le passage à la variété rutil se fait de façon irréversible par chauffage à $850^\circ C$ sous air de la variété anatase. A l'état naturel, le dioxyde de titane se rencontre aussi sous une forme minoritaire appelée brookite.

d) Le dioxyde d'étain (SnO₂).

A l'état naturel, l'étain est oxydé préférentiellement sous la forme d'oxyde stannique, Sn(IV)O₂, plutôt que sous la forme d'oxyde stanneux, Sn(II)O. Au cours des synthèses effectuées au laboratoire, nous avons utilisé de l'oxyde stannique (Prolabo : 99% de pureté).

e) La zircon (ZrO₂).

La zircon existe sous plusieurs formes polymorphiques. Dans les conditions normales de température et de pression, la phase monoclinique est la phase stable. Néanmoins, un ajout de dopant rend possible la stabilisation des phases cubique et quadratique sous ces conditions standards alors que pures elles n'apparaissent qu'à des températures élevées (respectivement environ 1200 et 2370°C) à partir de la phase monoclinique. Par ailleurs, dans les domaines des hautes pressions, il existe deux autres formes, toutes deux de symétrie orthorhombique. La zircon utilisée pour les synthèses (Prolabo : 98% de pureté) correspond à la phase monoclinique.

3. Le carbonate de thallium.

L'oxyde de thallium, Tl₂O, extrêmement hygroscopique, s'oxyde à l'air dès 50°C et se trouve de fait d'un maniement particulièrement délicat. Pour pallier à ce désagrément, nous avons donc utilisé le carbonate de thallium, Tl₂CO₃ (Aldrich : 99,9% de pureté), pour toutes les synthèses de tellurites de thallium.

B. Conditions de synthèse.

1. Préparations des phases définies du système TeO₂-Tl₂O.

Les phases cristallisées stables du système TeO₂-Tl₂O (Tl₂TeO₃, Tl₂Te₂O_{5-α}, Tl₂Te₃O₇) sont synthétisées à partir de mélanges de TeO₂ et de Tl₂CO₃ dans les proportions stœchiométriques correspondant à chacune des phases pré-citées. Après avoir subi un broyage fin dans un mortier en agate, les mélanges, parfaitement homogénéisés, sont introduits dans un creuset en or ouvert (pour permettre la décarbonatation) et, afin d'éviter tout risque d'oxydation du Tl(I) en Tl(III), les synthèses sont réalisées sous flux continu d'azote pur et sec. Les mélanges sont alors chauffés à 5°C/h jusqu'à 350°C pendant 15h et refroidis

lentement à 1°C/min jusqu'à 250°C pendant 30 heures puis ramenés à température ambiante. La phase métastable, $Tl_2Te_2O_5-\beta$, est obtenue à partir des mêmes produits initiaux et suivant le même protocole expérimental que celui employé pour l'obtention des phases stables à l'exception du second palier en température qui est fixé à 200°C et non à 250°C.

2. Préparations des phases définies du système TeO_2 -ZnO.

Les phases $ZnTeO_3$ et $Zn_2Te_3O_8$ sont synthétisées à partir de mélanges stœchiométriques de TeO_2 et de ZnO finement pulvérisés et homogénéisés dans un mortier en agate. Les mélanges sont alors introduits dans des tubes en or qui sont ensuite scellés. La phase $ZnTeO_3$ est obtenue en portant le mélange de composition correspondante à 620°C pendant 15 heures, suivi d'un refroidissement à 10°C/h. La phase $Zn_2Te_3O_8$ est obtenue en portant le mélange de composition adéquate à 700°C pendant 15 heures suivi d'un refroidissement à 100°C/h.

3. Préparations de la phase $Pb_2Te_3O_8$.

La phase $Pb_2Te_3O_8$ est préparé à partir de mélanges constitués de TeO_2 et de PbO dans les proportions stœchiométriques. Après avoir subi un broyage fin dans un mortier en agate, le mélange, parfaitement homogénéisé, est introduit dans un tube en or qui est ensuite scellé, puis chauffé à 5°C/h jusqu'à 700°C pendant une douzaine d'heures. Après un refroidissement très lent (0,1°C/h) un palier de température de quelques jours est effectué à 400°C, précédant le retour à température ambiante.

4. Préparations des phases MTe_3O_8 (M=Ti, Sn et Zr).

Les phases MTe_3O_8 (M=Ti, Sn et Zr) sont préparées à partir de mélanges stœchiométriques de TeO_2 et de MO_2 , finement pulvérisés et homogénéisés dans un mortier en agate. Ces mélanges, introduits dans des tubes en or qui sont ensuite scellés, subissent deux traitements thermiques identiques de douze heures chacun à 700°C pendant 15 heures, séparés par un broyage. Le refroidissement se fait chaque fois à 5°C/h jusqu'à la température ambiante.

Des monocristaux des phases TiTe_3O_8 et ZrTe_3O_8 ont également été obtenu dans le but de procéder à la redétermination de ces structures. Le protocole expérimental d'obtention des monocristaux de TiTe_3O_8 est décrit page 155 et celui des monocristaux de ZrTe_3O_8 page 158.

5. Préparations des compositions vitreuses.

Nous avons préparé des verres pour différentes compositions du système $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O}$ et pour des compositions correspondant à celles des phases cristallisées TiTe_3O_8 et $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$. Les produits de départ, TeO_2 , Tl_2TeO_3 , TiO_2 et ZnO , sont mélangés et finement broyés dans les proportions requises dans un mortier en agate, puis placés dans des tubes en or scellés. Ces mélanges maintenus à 800°C pendant 30 minutes subissent à leur sortie du four une trempe dans un mélange eau-éthanol-sel à environ -15°C .

C. Méthodes d'analyses.

1. Caractérisation structurale.

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques de très faible longueur d'onde. Leur domaine spectral est très large : il s'étend de la lumière ultraviolette jusqu'aux rayons γ . D'une manière générale les longueurs d'onde utilisées en radiocristallographie sont comprises entre 0,1 et 2,5 Å. Un faisceau de rayons X est donc constitué d'un ensemble de photons possédant une énergie donnée par la relation $E = \frac{hc}{\lambda}$. La longueur d'onde λ étant très faible, l'énergie des photons X sera très élevée. Cette constatation permet de différencier l'optique des rayons X de l'optique classique de la lumière visible. En effet, d'une part la longueur d'onde des rayons X est voisine de la distance interatomique au sein des matériaux, et, d'autre part l'énergie des photons X est comparable à celle des couches électroniques profondes des atomes tandis que dans le cas de la lumière visible l'énergie des photons est voisine de celle des couches électroniques superficielles des atomes.

Lorsque l'on irradie de la matière par un faisceau de photons X, cette matière émet un rayonnement X de longueur d'onde égale ou très proche de celle du faisceau incident, c'est ce phénomène qui est appelé diffusion élastique. Les ondes ainsi diffusées interfèrent pour donner lieu à des ondes diffractées d'intensité plus importante. L'analyse des figures de

diffraction et de la distribution spatiale de l'intensité diffractée, permettent de caractériser la structure du matériau utilisé.

Les échantillons cristallisés ou vitreux obtenus furent systématiquement analysés par diffraction des rayons X sur poudre à l'aide d'une chambre de Guinier-de Wolff en utilisant la raie $K_{\alpha 1}$ du cuivre.

Pour la détermination des paramètres de mailles, les diagrammes de diffraction des rayons X sont obtenus par comptage pas à pas de $0,04^\circ$ à l'aide d'un diffractomètre SIEMENS D5000 utilisant le doublet $K_{\alpha 1,2}$ du cuivre et équipé d'un monochromateur arrière en graphite.

2. Spectroscopie vibrationnelle.

Au cours de ce travail nous avons particulièrement utilisé les spectrométries de diffusion Raman et d'absorption infrarouge. Ces spectrométries donnent des informations sur les propriétés dynamiques (vibrationnelles) d'un système atomique. D'une part elles donnent les fréquences propres de ce système, lesquelles caractérisent la forme de la fonction potentiel des interactions interatomiques dans l'espace multidimensionnel des coordonnées normales. D'autre part, à partir des intensités des bandes de vibration nous obtenons des informations sur la distribution de la densité électronique ainsi que sur la déformation du nuage électronique induite par la variation des distances interatomiques ou bien par le champ électromagnétique extérieur.

Les spectrométries de diffusion Raman et d'absorption infrarouge reposent sur le principe de l'interaction matière-rayonnement. Les spectres obtenus représentent alors les vibrations des atomes d'un système soumis à une radiation électromagnétique. D'une façon générale, les modes de vibration actifs en spectrométrie infrarouge correspondent aux mouvements atomiques mettant en jeu une variation du moment dipolaire par rapport aux coordonnées normales de vibration, tandis que les modes de vibration actifs en spectrométrie Raman correspondent aux mouvements de vibration entraînant une perturbation du nuage électronique et par suite une variation de la polarisabilité du système par rapport aux coordonnées normales.

a) Diffusion Raman.

L'effet Raman est un phénomène physique de diffusion de la lumière, laquelle comporte en outre les effets Tyndall, Rayleigh et Brillouin, du nom de leur découvreur respectif. Cet effet fut expérimentalement mis en évidence par le physicien indien C.V. Raman en 1928 [20], lauréat du prix Nobel de physique en 1930 pour cette découverte [21], et quasi-simultanément par les physiciens russes G. Landsberg et L. Mandelstam [22, 23], bien que sa prédiction théorique par L. Brillouin [24] puis A. Smekal [25] remonte respectivement à 1922 et 1923.

A la suite de ces premiers travaux, les bases théoriques furent posées par J. Cabannes [26], par Y. Rocard [27] et par C.V. Raman et Krishnan [28]. Les caractères essentiels de l'effet Raman se sont alors dégagés : la diffusion d'une radiation monochromatique par des systèmes polyatomiques entraîne l'apparition de radiations de très faibles intensités dont les fréquences sont différentes, dans le cas de l'effet Raman, de celle de la radiation incidente. Les changements de fréquence observés lors de l'excitation d'un échantillon sont essentiellement liés aux vibrations atomiques. Cependant, l'effet Raman reste un phénomène de très faible intensité car seul un photon sur un million sera diffusé contre un pour dix mille pour l'effet Rayleigh.

Toutefois, la difficulté des réglages en raison de la sensibilité médiocre de l'appareillage fit que la spectrométrie Raman rencontra peu de faveur jusqu'au début des années 1970, notamment au profit de la spectrométrie infrarouge qui s'avérait plus simple à mettre en oeuvre. Il fallut attendre une évolution des techniques au début des années 1970 et plus particulièrement les grands progrès réalisés dans le domaine des lasers, pour que la spectrométrie Raman connaisse un regain d'intérêt certain. Les sources lasers présentent en effet des qualités idéalement adaptées aux mesures de diffusion de la lumière (monochromaticité, très faible divergence, intensité élevée, polarisation connue...) qui permettent par exemple l'analyse d'échantillons microscopiques de manière non destructive avec des temps de mesure très courts. De plus, l'introduction relativement récente de nouveaux systèmes de détection (détecteurs CCD) permet à la spectrométrie Raman d'être très performante dans de nombreux domaines et d'étudier toutes sortes de matériaux (matériaux minéraux, inorganiques, organiques ou biologiques).

(i) *Description classique.*

L'effet Raman peut être traité de façon très simplifiée par la mécanique classique. Ecrivons le rayonnement incident monochromatique :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$$

où ν_0 est la fréquence du faisceau incident.

L'action d'un champ électrique périodique sur un système atomique, dans lequel les atomes sont reliés par des liaisons chimiques, induit la création d'un dipôle \vec{P} dans l'échantillon par l'intermédiaire de son tenseur de polarisabilité $[\alpha]$, lequel produit une émission électromagnétique secondaire. Nous pouvons donc écrire, en première approximation :

$$\vec{P} = [\alpha] \vec{E}$$

soit :

$$\vec{P} = [\alpha] \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$$

Le tenseur $[\alpha]$ dépend des distances interatomiques, lesquelles varient avec les coordonnées normales q_v .

$$q_v = q_0 \cos(2\pi\nu_v t)$$

où ν_v représente une fréquence de vibration et q_0 l'amplitude de la coordonnée normale correspondante.

Dans l'hypothèse harmonique le tenseur de polarisabilité s'écrira alors :

$$[\alpha] = [\alpha_0] + \left(\frac{\partial[\alpha]}{\partial q_v} \right)_{q_v=0} q_v$$

c'est à dire en tenant compte de l'expression de q_v :

$$[\alpha] = [\alpha_0] + \left(\frac{\partial[\alpha]}{\partial q_v} \right)_{q_v=0} q_0 \cos(2\pi\nu_v t)$$

de là nous obtenons pour le dipôle induit :

$$\vec{P} = \left([\alpha_0] + \left(\frac{\partial[\alpha]}{\partial q_v} \right)_{q_v=0} q_0 \cos(2\pi\nu_v t) \right) \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$$

soit :

$$\vec{P} = [\alpha_0] E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{\partial[\alpha]}{\partial q_v} \right)_{q_v=0} q_0 E_0 (\cos(2\pi\nu_v t) \cos(2\pi\nu_0 t))$$

$$\text{avec } \cos(2\pi\nu_v t) \cos(2\pi\nu_0 t) = \frac{1}{2} [\cos(2\pi(\nu_0 - \nu_v)t) + \cos(2\pi(\nu_0 + \nu_v)t)]$$

au final, le dipôle induit se présente sous la forme suivante :

$$\vec{P} = [\alpha_0] E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial[\alpha]}{\partial q_v} \right)_{q_v=0} q_0 E_0 \cos(2\pi(\nu_0 - \nu_v)t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial[\alpha]}{\partial q_v} \right)_{q_v=0} q_0 E_0 \cos(2\pi(\nu_0 + \nu_v)t)$$

Ce dipôle induit donne naissance à trois types d'émission. Le premier correspond à l'émission sans changement de fréquence par rapport à celle de l'excitatrice, ν_0 , ce phénomène s'appelle l'effet Rayleigh, tandis que les deuxième et troisième correspondent à des émissions avec changement de fréquence et sont symétriques de part et d'autre de l'excitatrice. L'un est appelé effet Raman Stokes ($\nu_0 - \nu_v$) et l'autre effet Raman anti-Stokes ($\nu_0 + \nu_v$).

La description classique, si elle permet d'expliquer la dépendance en fréquence d'un spectre Raman, s'avère cependant incapable de justifier les différences d'intensité observées entre les raies Stokes et les raies anti-Stokes, ces dernières étant systématiquement de plus faibles intensités que leurs homologues à température ambiante.

(ii) *Description quantique.*

Nous allons maintenant situer la diffusion Raman dans le diagramme énergétique issu de la théorie atomique quantique. Cette théorie fait appel à un niveau virtuel pour rappeler que le phénomène de diffusion est le résultat d'une interaction photon-molécule hors des conditions physique de résonance. Les niveaux d'énergie vibrationnels E_v d'un système atomique sont donnés dans le cadre de l'approximation de l'oscillateur harmonique par :

$$E_v = h\nu(v + \frac{1}{2})$$

où $v=0, 1, 2, \dots$ est le nombre quantique vibrationnel et ν la fréquence classique de vibration qui peut s'écrire :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

où k et μ sont respectivement la constante de force d'une vibration et la masse réduite d'une

coordonnée normale. Cependant, les niveaux énergétiques s'écrivent aussi comme suit :

$$E_v = h\omega c \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

où ω est le nombre d'onde vibrationnel.

Lors de la diffusion, un photon du faisceau incident placera le système atomique dans un état virtuel (E), qui ne correspond pas à un des états propres, quantifiés, de ce système. Il s'agit simplement d'un choc entre la molécule et un photon d'énergie $E = hv_0$.

$$(E) = E_i + hv_0$$

où E_i est le niveau énergétique initial du système et v_0 la fréquence de l'excitatrice.

Depuis ce niveau énergétique fictif, le système atomique va ensuite relaxer vers un niveau énergétique permis E_f . Cette relaxation s'accompagne de l'émission d'un quantum énergétique associé à une fréquence v_A telle que :

$$E_f = (E) + hv_A$$

soit, en se référant au niveau énergétique initial :

$$E_f = E_i + h(v_0 - v_A)$$

où encore :

$$\Delta E = E_f - E_i = h(v_0 - v_A)$$

où ΔE représente la variation d'énergie du système atomique sous l'effet du faisceau incident.

En fonction de ΔE , nous pouvons alors distinguer trois situations. Soit le système atomique retrouve son niveau énergétique initial ($E_f = E_i$ et $\Delta E = 0$) avec l'émission d'un photon d'énergie hv_0 ($v_A = v_0$). La diffusion est alors élastique, c'est l'effet Rayleigh. Soit le système atomique ne retrouve pas le niveau énergétique initial et la diffusion est inélastique. Dans ce cas de figure deux possibilités s'offrent à ce système atomique. Elle peut tout d'abord se retrouver sur un niveau énergétique supérieur au niveau énergétique initial ($\Delta E = h(v_0 - v_A) > 0$), le photon perd alors de l'énergie qui est absorbée par le système atomique. Cette diffusion est nommée Raman Stokes. Ou bien, à l'inverse, le système atomique peut se trouver sur un niveau énergétique inférieur au niveau énergétique initial ($\Delta E = h(v_0 - v_A) < 0$). Dans ce cas le

système perd de l'énergie au profit du photon. Cette diffusion est dite Raman anti-Stokes.

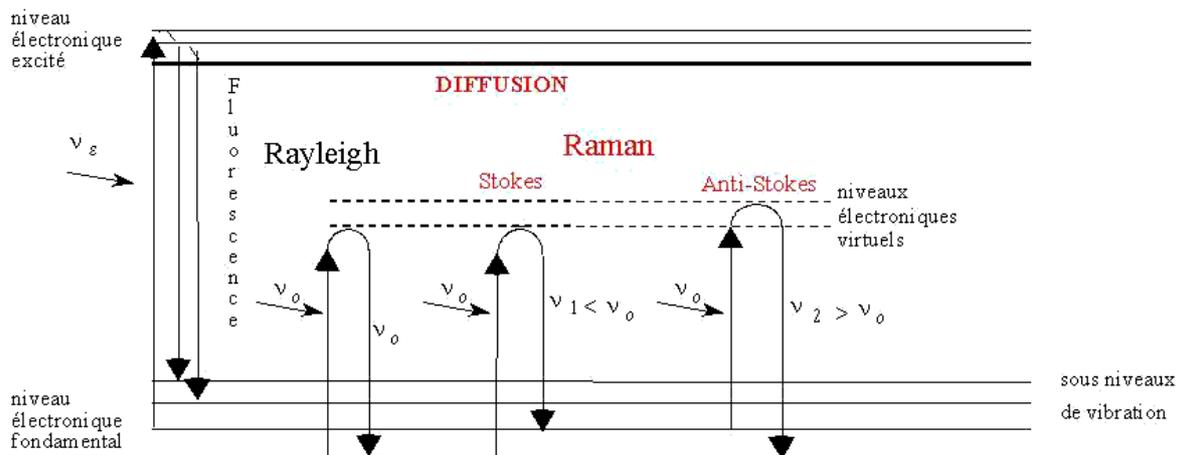


fig.1. Description du principe de la diffusion Raman en fonction des niveaux énergétiques quantifiés de la molécules.

Puisque la diffusion Raman peut se faire aussi bien d'un niveau énergétique inférieur vers un niveau énergétique supérieur que dans le sens inverse, nous retrouvons la symétrie en fréquence prédite par la mécanique classique. Par contre, il nous est maintenant possible d'expliquer la dissymétrie en intensité de la diffusion Raman. En effet, l'intensité de la transition est proportionnelle à la population N_i du niveau de départ i dont l'énergie est E_i . Or les niveaux énergétiques de départ des diffusions Raman Stokes et anti-Stokes sont différents.

Le nombre d'atomes possédant à chaque instant les énergies E_0, E_1, \dots , peut être calculé lorsque l'on suppose le système en équilibre thermique à partir de la loi de distribution de Boltzmann. On trouve ainsi que les populations du niveau de départ, N_i , et du niveau d'arrivée, N_f , sont reliées par l'expression :

$$\frac{N_i}{N_f} = \exp\left(\frac{+\Delta E}{k_B T}\right)$$

où k_B est la constante de Boltzmann. Cette expression signifie que le niveau inférieur est le plus peuplé et que la population décroît de façon exponentielle en fonction de l'énergie du niveau considéré. La probabilité d'observation de transitions anti-Stokes, partant de niveaux supérieurs, donc moins peuplés, est ainsi bien moindre que la probabilité d'observation de transitions Stokes.

Maintenant, en écrivant que les intensités sont dans le rapport des populations des niveaux énergétiques et en tenant compte de la loi sur les intensités diffusées (en λ^{-4}), nous

obtenons l'équation suivante :

$$\frac{I_{\text{Stokes}}(-\Delta\nu)}{I_{\text{anti-Stokes}}(\Delta\nu)} = \left(\frac{\nu_0 - \Delta\nu}{\nu_0 + \Delta\nu} \right)^4 \exp\left(\frac{+\Delta E}{k_B T} \right)$$

laquelle donne le rapport des intensités des deux composantes émises par l'oscillateur (la molécule) pour un mode normal de vibration dont le déplacement en fréquence est $\Delta\nu$.

(iii) *Règles de sélection.*

Au moment dipolaire il est possible d'associer un moment de transition tel que :

$$\mu_{if} = \int \varphi_f^* \mu \varphi_i d\tau$$

où φ_i est la fonction d'onde de l'état i , φ_f celle de l'état f et μ l'opérateur du moment dipolaire.

Dans la théorie de l'effet Raman, on définit de la même manière un moment dipolaire induit $[P_v]$:

$$[P_v] = \int \psi_f^* P \psi_i dq$$

Soit :

$$[P_v] = [\alpha_0] \vec{E} \int \psi_f^* \psi_i dq + \left(\frac{\partial[\alpha]}{\partial q} \right)_{q=0} \vec{E} \int \psi_f^* q \psi_i dq$$

où ψ_i est la fonction d'onde de l'état i , ψ_f celle de l'état f , toutes deux associées à l'opérateur P . L'activité Raman suppose donc que cette expression ne soit pas nulle. Or le premier terme est nul par orthogonalité sauf si $i=f$ (ou $\Delta\nu=0$), et dans ce cas nous retrouvons la diffusion Rayleigh, laquelle ne dépend que de la polarisabilité $[\alpha_0]$.

Par contre, le second terme est non nul si $\int \psi_f^* q \psi_i dq \neq 0$, c'est à dire si $f = i \pm 1$ (ou $\Delta\nu = \pm 1$ dans l'hypothèse harmonique), et si $\left(\frac{\partial[\alpha]}{\partial q} \right)_{q=0} \neq 0$, c'est à dire que pour que ce terme soit non nul le tenseur de polarisabilité doit varier au cours de la vibration.

L'intensité de la diffusion Raman sera proportionnelle au carré de la valeur $\left(\frac{\partial[\alpha]}{\partial q} \right)$.

(iv) *Dispositif expérimental.*

Le dispositif expérimental typique est constitué de trois parties principales :

- une source excitatrice monochromatique : nous utilisons comme source excitatrice une source laser à argon ionisé STABILITE 2017 de SPECTRA PHYSIC ($\lambda_0=514.532\text{nm}$). Cependant, comme le rayonnement émis par les lasers à gaz n'est pas strictement monochromatique, le faisceau incident doit être filtré au moyen d'un filtre interférentiel spécifique de la longueur d'onde de travail ou d'un prémonochromateur extérieur (série de prismes) pour éliminer les raies d'émissions indésirables du plasma.

- un système dispersif : le spectromètre utilisé est un triple monochromateur XY de JOBIN-YVON pouvant fonctionner en mode additif ou en mode soustractif. Il est constitué d'un prémonochromateur, qui joue le rôle de filtre passe bande pour l'élimination de la diffusion Rayleigh et d'un spectrographe. Le prémonochromateur est constitué de deux réseaux de diffraction séparés l'un de l'autre par une fente. Le réseau sépare le faisceau en différentes longueurs d'onde λ . Le faisceau polychromatique est alors focalisé sur la fente qui permet selon les réglages d'éliminer certaines longueurs d'onde (notamment celle de la raie Rayleigh). Le faisceau arrive alors sur le second réseau du prémonochromateur dont le rôle est de compenser la dispersion en longueur d'onde du premier réseau. Le faisceau est alors focalisé au travers d'une fente vers le troisième réseau du système dispersif, le spectrographe, puis amené au système de détection. Certains paramètres de ce système sont ajustables, en effet il est possible de modifier la largeur des différentes fentes traversées et en conséquence la largeur spectrale utilisée, laquelle est aussi liée à la longueur d'onde du faisceau monochromatique incident λ_0 .

- un système de détection : nous utilisons un système CCD (Charge Coupled Device) SPECTRUM ONE refroidi par azote liquide. Un détecteur CCD est un détecteur multicanal permettant de recueillir simultanément des informations spatiales et spectrales concernant l'échantillon. Il est constitué d'une couche de silicium photosensible divisée en pixels par une grille d'électrodes. Chaque pixel, lors de l'application d'une tension sur une électrode forme un puits quantique qui peut piéger un photoélectron créé par un photon incident au cours de l'acquisition d'un spectre. Les charges ainsi créées sont transférées de pixel en pixel par modification des tensions appliquées sur la grille d'électrode jusqu'au registre de lecture. Le courant obtenu est proportionnel à la quantité de photons incidents et donc au temps

d'acquisition durant lequel les photons créent des charges piégées. Un détecteur CCD mesure en sortie d'un spectrographe l'intensité d'un signal et sa longueur d'onde (par la position du signal sur la matrice photosensible et par sa position par rapport à la hauteur de la fente du spectrographe).

(v) *Microscopie Raman confocale.*

Le développement des microscopes, appliqués à la spectroscopie Raman, représente une évolution importante quant à l'emploi de la diffusion Raman. La microscopie Raman utilise la configuration en rétrodiffusion : le faisceau laser est focalisé sur l'échantillon par l'intermédiaire de l'objectif puis la lumière Raman diffusée est collectée par ce même objectif dans le sens inverse du passage du faisceau incident (fig.2.).

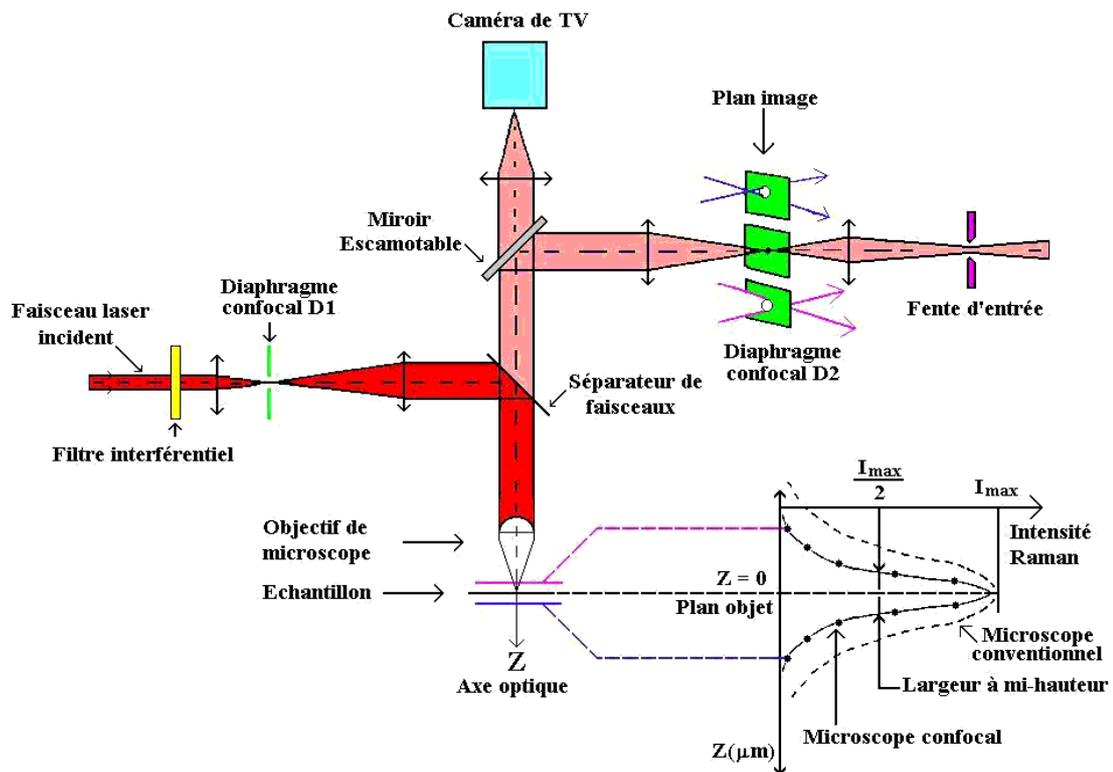


fig.2. Description schématique d'un système Raman confocal.

Néanmoins, les microscopes conventionnels ne sont pas totalement satisfaisants et, dans le but de pallier à certaines de leurs insuffisances, Minsky [29], dans les années 1960, introduisit le principe de la microscopie confocale [30]. Une amélioration importante de la résolution spatiale peut ainsi être obtenue lorsque la lumière d'une source ponctuelle est

focalisée à la limite de diffraction sur un échantillon et que la lumière diffusée est analysée à travers un diaphragme, appelé diaphragme confocal.

Le système confocal permet de mesurer l'intensité lumineuse réfléchie ou transmise par une toute petite partie de l'échantillon (la profondeur analysée est de l'ordre du micromètre). Ce type de microscopie n'a été adapté sur les systèmes Raman qu'au début des années 1990 [31, 32]. La contribution au signal Raman provient essentiellement de la partie de l'échantillon située dans le plan focal. La lumière due aux régions situées en dehors du plan est fortement atténuée. Le volume analysé est alors de l'ordre du micromètre cube.

(vi) *Dispositif haute température.*

Nous avons été amené à utiliser deux fours par les mesures en température : un four LINKAM THMS600, contrôlé par un programmeur TMS93, permettant de travailler de la température de l'azote liquide jusqu'à 600°C, et un four LINKAM TS1500, contrôlé par un programmeur TMS92, permettant de travailler de la température ambiante jusqu'à 1500°C sous différentes atmosphères.

Le four LINKAM THMS600 permet de suivre le comportement jusqu'à 600°C des différentes compositions élaborées tandis que le four LINKAM TS1500 est utilisé pour enregistrer le spectre de dioxyde de tellure pur liquide à 800°C. A cette température le rayonnement émis n'est pas encore assez important pour gêner l'observation de la diffusion Raman et de plus nous n'avons jamais réduit les spectres expérimentaux par le facteur de Bose-Einstein.

b) Absorption Infrarouge.

La lumière infrarouge est un rayonnement électromagnétique ; il possède donc toutes ses propriétés fondamentales : propagation, réflexion, réfraction, interférences, diffraction, diffusion, polarisation... Il est situé dans une région spectrale invisible à l'œil humain, entre les radiations rouges de la lumière visible et les micro-ondes ($0,72\mu\text{m} < \lambda < 1000\mu\text{m}$).

En 1666, Newton connaissait déjà l'existence d'un rayonnement au delà du spectre visible, du côté rouge, que Sir William Herschel mis en évidence dans le rayonnement solaire dispersé par un prisme, en 1800, au moyen d'un thermomètre. Ce travail intitulé

“ experiments of the refrangibility of the invisible rays of the sun ” a été présenté à la Royal Society. Cependant, l'étude de ce phénomène spectral ne fit pratiquement aucun progrès jusqu'à l'invention du thermoscope par Léopold Nobili en 1831 et des travaux qui en suivirent. Par la suite, en 1835, Ampère formula le principe de l'origine vibratoire commune de la lumière visible et de la lumière invisible. La démonstration en fut donnée en 1847 par Hippolyte Fizeau et Léon Foucault grâce à des expériences d'interférences qui précisent la détermination des longueurs d'onde du rayonnement infrarouge. Toutefois, il fallut attendre 1881 pour que Abney et Festing enregistrent les spectres de plusieurs liquides organiques puis 1905 pour que William W. Coblentz [33] obtienne les spectres infrarouge de 19 substances et postule que ces bandes appartiennent à une série harmonique. De plus, ce n'est qu'avec l'apparition des spectromètres infrarouges à transformée de Fourier, au début des années 1970, que la spectrométrie infrarouge devint une technique de caractérisation usuelle (aisée à mettre en oeuvre).

(i) Aspect théorique.

A l'opposé des autres modes d'échanges d'énergie, tels que la conduction ou la convection, le rayonnement électromagnétique ne nécessite pas l'existence d'un support matériel : il se propage dans le vide. Lorsque ce rayonnement s'effectue en présence de matière, chaque particule sera susceptible d'absorber le rayonnement voire d'émettre un rayonnement infrarouge et le rayonnement transmis sera généralement différent du rayonnement incident. C'est le cas du corps noir qui est, par définition, capable d'absorber totalement le rayonnement reçu mais qui constitue aussi une source importante de rayonnement infrarouge.

D'une façon générale la transmission du rayonnement infrarouge par la matière va dépendre de très nombreux facteurs et en particulier de l'absorption propre à chacun des matériaux traversés, de leur épaisseur, ou, pour les gaz et les liquides de leur concentration (donc de la température et de la pression)... Il en résulte que chacun de ces matériaux possède des zones d'absorptions spécifiques qui correspondent à certains modes de vibration moléculaires.

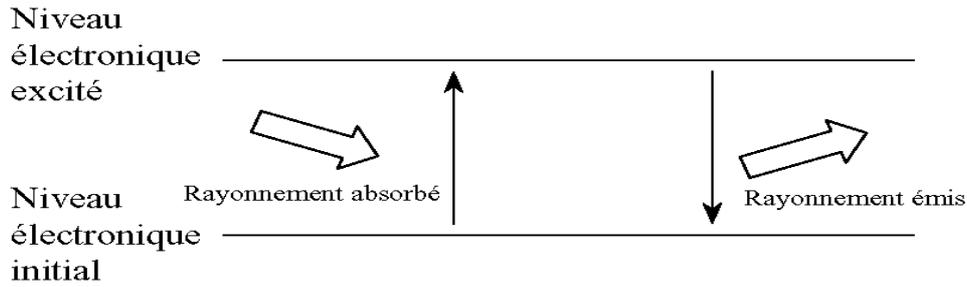


fig.3. Principe du phénomène d'absorption-émission des photons en infrarouge.

L'intensité incidente du rayonnement I_0 est alors atténuée au cours de la transmission du rayonnement. L'intensité transmise I est donnée par la loi de Beer-Lambert :

$$I(\nu) = I_0(\nu) \exp(-k_0(\nu)ce)$$

où e représente l'épaisseur de l'échantillon traversé, $k_0(\nu)$ le coefficient d'absorption et c la concentration de l'échantillon. Il est relativement aisé, à partir de cette équation, d'étendre le principe de l'absorption infrarouge à l'ensemble de la matière. De façon générale, les spectres d'absorption ou de transmission infrarouge s'expriment en fonction de la fréquence ν .

Deux conditions doivent alors être remplies pour observer une absorption infrarouge. D'une part, la condition de résonance $\Delta E = h\nu$ doit être satisfaite (fig.3.) et d'autre part la variation du moment dipolaire par rapport aux coordonnées normales de vibration doit être non nulle, d'où $\int \Psi_i^* \left(\frac{\partial \mu}{\partial q} \right)_{q=0} \Psi_f dq \neq 0$ avec $i \neq f$.

$$\int \Psi_i^* \left(\frac{\partial \mu}{\partial q} \right)_{q=0} \Psi_f dq \neq 0 \text{ avec } i \neq f .$$

(ii) *Dispositif expérimental.*

La spectrométrie infrarouge par transformée de Fourier est actuellement la plus courante car elle présente d'énormes avantages par rapport aux systèmes dispersifs classiques. Pour une même résolution, le flux lumineux traversant un interféromètre est toujours très supérieur à celui utilisé dans les appareils dispersifs. Cette meilleure étendue permet de travailler avec des sources de faible intensité. De plus, lors d'une mesure interférométrique, l'ensemble du spectre est observé pendant tout le temps de mesure (tous les éléments spectraux $d\nu$ constituant le spectre à étudier éclairent simultanément le récepteur) tandis que lors d'une mesure spectroscopique monocanale classique chaque élément n'est observé que durant la courte période où le rayonnement est reçu par la fente du monochromateur. Dans le

premier cas l'analyse est dite séquentielle et dans le second cas il s'agit d'une analyse multiplexe. La spectrométrie infrarouge par transformée de Fourier, qui surpasse donc les spectromètres à réseau, consiste à générer un interférogramme à l'aide d'un interféromètre de Michelson (Fig.4.).

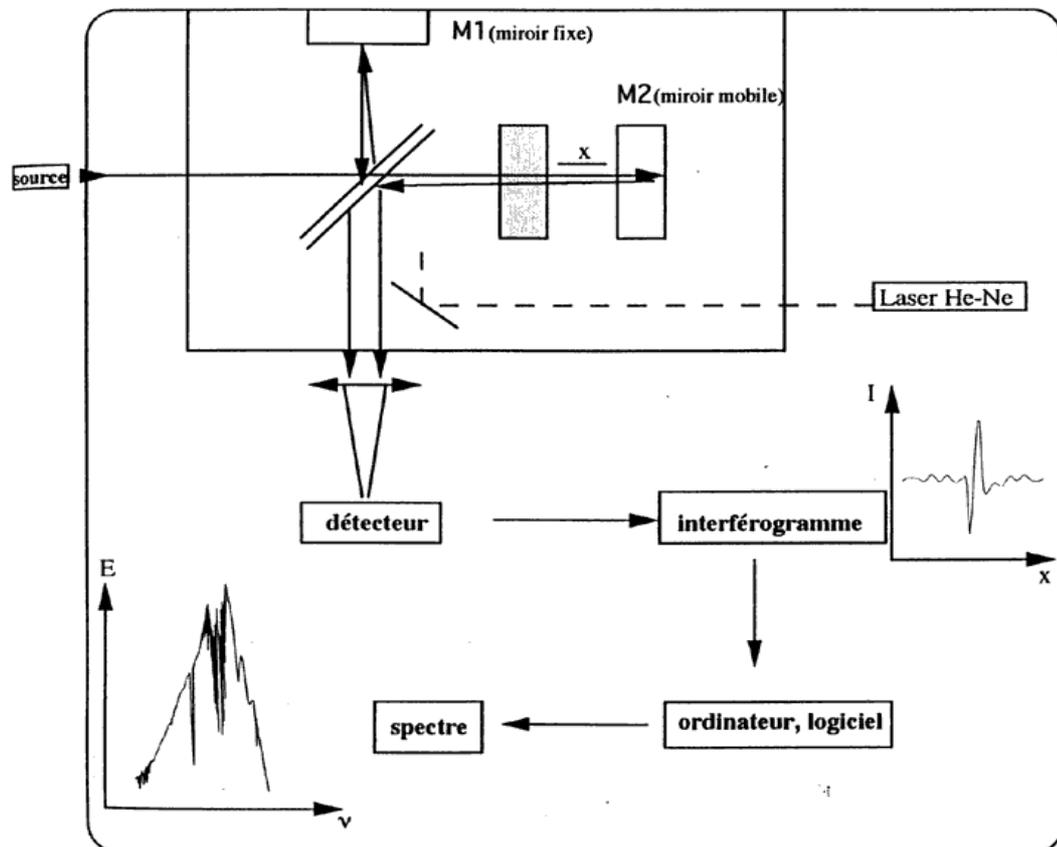


fig.4. Principe d'un interféromètre de Michelson.

Le signal $I(x)$ s'exprime en fonction de la position x du miroir mobile de l'interféromètre selon la relation :

$$I(x) = \int_{-\infty}^{\infty} a \cdot I(\nu) \cdot \cos(2\pi\nu x) \cdot d\nu$$

où a est la constante de l'appareil, laquelle tient compte des coefficients de réflexion et de transmission de la séparatrice ainsi que de la réponse du détecteur, et $I(\nu)$ l'intensité lumineuse modulée pour chaque élément spectral $d\nu$ issue de l'interféromètre.

Le spectre infrarouge est obtenu en effectuant la transformée de Fourier de l'interférogramme à partir de la relation :

$$I(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} a.I(x).\cos(2\pi\nu x).dx$$

Le déplacement du miroir, supposé infini, est en fait limité à une valeur finie L de part et d'autre de la position d'équilibre. Mathématiquement cette apodisation revient à pondérer le signal I(x) par une fonction de créneau B(Δ) (« box car ») définie ainsi : B(Δ)=1 si |L|≤D et B(Δ)=0 si |L|>D. Dans ces conditions, une résolution spectrale limite minimale égale à 1/L et constante sur la totalité du spectre s'impose.

Deux enregistrements sont nécessaires pour obtenir le spectre de transmission de l'échantillon. Le premier enregistrement I₀(ν) sert à l'obtention de la référence prenant en compte les paramètres de l'appareil (émittance de la source, rendement de la séparatrice, réponse du détecteur) et de l'atmosphère (gaz absorbants : CO₂, H₂O...). Le second enregistrement I(ν) tient compte des paramètres précédents et de l'absorption de l'échantillon. Le calcul de $\frac{I(\nu)}{I_0(\nu)}$ point par point conduit à l'obtention d'un spectre d'absorption ou de transmission infrarouge.

Nous avons utilisé comme spectromètre infrarouge un spectromètre à transformée de Fourier PERKIN-ELMER SPECTRUM ONE. La source est un globar (SiC) dont le module est celui du corps noir, lequel est par définition susceptible d'absorber complètement le rayonnement qu'il reçoit. Le contrôle du déplacement d'un miroir se fait à l'aide d'un laser He-Ne de longueur d'onde λ=632,8nm (rouge) alors que l'autre miroir est fixe.

(iii) Préparation des échantillons.

La spectroscopie de transmission est la technique d'analyse infrarouge la plus simple et la plus couramment utilisée pour des analyses de routine sur de nombreux échantillons. Pour appliquer cette technique dans le cas d'échantillons solides, il est nécessaire, au préalable, de mélanger une petite quantité de l'échantillon (1-3 mg) finement broyé à environ 400 mg d'un composé transparent dans le domaine spectral étudié (4000-400 cm⁻¹). A cette fin nous employons le bromure de potassium (KBr).

D. Détermination structurale par diffraction des rayons X sur monocristal.

1. Enregistrement des données et affinement.

La diffraction des rayons X sur monocristal est effectuée à l'aide d'un diffractomètre automatique à quatre cercles NONIUS KAPPA CCD utilisant la raie $K\alpha_1$ du molybdène ($\lambda=0,71073\text{\AA}$). Après positionnement et réglage du cristal, la collecte des intensités diffractées, dans une partie de l'espace réciproque déterminée par la symétrie du cristal, est lancée selon une procédure automatique. Une correction d'absorption (correction numérique NUMABS [34]) est nécessaire avant de procéder au traitement des données, lesquelles sont moyennées en tenant compte de la symétrie cristalline du cristal. L'affinement structural est mené dans le groupe adéquat à l'aide du programme Shelxl 97 [35] à partir des positions cationiques localisées par la méthode directe (programme Shelxl 97 [35]) et des positions anioniques obtenues par synthèse Fourier-différence. La validité de la solution envisagée est traduite par les facteurs de reliabilité R et Rw. Ces facteurs sont définis comme suit :

$$R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$Rw = \frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum (wF_o^2)^{\frac{1}{2}}}$$

2. Calcul des valences de liaison.

Selon Pauling [36], il est possible d'assigner à chaque liaison chimique une valence de liaison telle que la somme des valences de chaque liaison soit égale à la valence de l'atome. En général, la longueur de la liaison est une fonction unique de la valence de liaison, ce qui fournit une méthode puissante de prédiction et d'interprétation des longueurs de liaison dans les structures [37, 38]. Inversement, connaissant des longueurs de liaison, la valence d'un atome donné peut être déterminée.

Diverses méthodes de calcul des valences de liaison sont proposées [37, 39]. La méthode la plus utilisée actuellement a été développée par Brown [40]. La valence de la

liaison est donnée par la relation :

$$V_{ij} = \exp\left[\frac{(R_{ij}^0 - d_{ij})}{b}\right]$$

où $b=0.37$ est une constante universelle, d_{ij} est la distance entre les atomes i et j et R_{ij}^0 est un paramètre dépendant des atomes i et j .

Dans une structure donnée, la valence de chaque atome est, d'après Brown [40] :

$$V_i = \sum V_{ij}$$

La sommation est généralement restreinte aux plus proches voisins de l'atome i . Pour déterminer la valence d'un atome de charge inconnue, on utilise des compilations des valeurs de R_{ij}^0 obtenues pour une grande variété de paires métal-non métal [37, 40].

E. Modélisation et calculs *ab initio*.

Les progrès rapides de l'informatique stimulent le développement de modèles mathématiques visant à décrire les processus physiques et/ou chimiques rencontrés dans la nature. Cependant, comme de nombreux paramètres doivent être pris en ligne de compte, la validité d'une telle approche dépendra pour beaucoup, sinon intégralement, de l'approximation quantique choisie (algorithmes fondamentaux, fonctions de densités locales, constantes de force...). Actuellement, il existe de nombreux programmes permettant de s'intéresser aux propriétés dynamiques et/ou vibrationnelles d'un cristal, d'une molécule isolée, d'un agrégat... De ce fait, pour étudier les propriétés vibrationnelles de matériaux à base d'oxyde de tellure et l'environnement de l'atome de tellure, nous utilisons le logiciel de modélisation LADY et les logiciels de calculs *ab initio* Gaussian (98 et 03) car ce sont ceux qui présentent les spécificités les mieux adaptées à nos attentes.

1. LADY (LAttices DYnamics).

Le logiciel LADY constitue une version améliorée du logiciel CRYME (CRYstal MEchanics) [41]. La modélisation se caractérise par son côté empirique. En effet, l'utilisateur doit déterminer lui-même les paramètres qui vont servir à réaliser le calcul souhaité pour une phase cristallisée dont la structure a été préalablement déterminée. Le logiciel LADY permet de décrire différentes propriétés d'un cristal : sa structure, ses propriétés dynamiques dont les

états de phonons, les spectres de diffusion de neutrons, de diffusion Raman et infrarouge, les constantes élastiques et piezoélectriques, mais aussi les propriétés thermodynamiques de ce cristal (comportement sous l'effet de la température et de la pression et toutes les propriétés reliées). Cependant avant toute chose, il est nécessaire de connaître la structure cristalline afin d'introduire les paramètres de maille et les positions atomiques de celle-ci dans le logiciel. Nous avons utilisé ce logiciel essentiellement pour deux types de calculs. D'une part, nous avons procédé à la modélisation des spectres vibrationnels de structures cristallisées parfaitement déterminées. D'autre part, nous avons calculé les états de phonons de ces structures et plus particulièrement les densités des états de phonons sur l'ensemble de la zone de Brillouin.

a) Modélisation de spectres vibrationnels.

LADY permet, en définissant de façon empirique les constantes de force du potentiel qui s'applique au système, de modéliser les spectres de vibrations de structure contenant jusqu'à deux cents atomes par maille. Pour obtenir un modèle universel applicable à toutes les phases cristallisées de notre étude incluant les réseaux complexes des tellurites, nous utilisons un potentiel de type VFF (Valence Force Field). Grâce à cela, des résultats auto-cohérents et physiquement transparents sont obtenus.

(i) *Potentiel VFF (Valence Force Field).*

Habituellement, d'aucuns considèrent que le modèle VFF correspond essentiellement à une approximation harmonique. Dans une telle approche, la géométrie de la phase cristallisée est considérée comme étant un équilibre statique. Avec ce potentiel devront être déterminées les constantes de force K_n reliées aux variations des longueurs des liaisons de valence s_n et les constantes de force K_α reliées aux variations des angles α entre deux liaisons de valence. La méthode des liaisons de valence est basée sur l'idée qu'une liaison chimique entre deux atomes est formée quand il y a recouvrement de certaines orbitales atomiques de ces atomes. Les orbitales hybrides (moléculaires) ainsi obtenues, et décrites par une fonction d'onde, définissent le volume dans lequel se trouvent les électrons mis en commun par les deux atomes en question.

Chaque liaison de valence est caractérisée par une constante de force $K_n = \frac{d^2V}{ds_n^2}$ (mdyn.Å⁻¹) et deux paramètres qui permettent de calculer les intensités des bandes de vibration en spectrométrie Raman : $\beta_n^\perp = \frac{d\alpha_n^\perp}{ds_n}$ et $\beta_n^\parallel = \frac{d\alpha_n^\parallel}{ds_n}$, où α_n^\perp et α_n^\parallel sont deux composants indépendants appartenant à la polarisabilité de la liaison n, l'un étant perpendiculaire à la liaison de valence et l'autre parallèle. Ce modèle simplifié ne peut donc en principe être applicable que pour reproduire les vibrations dues aux mouvements d'élongation des liaisons ou aux mouvements des ponts. Par la suite, c'est essentiellement la partie haute fréquence des spectres vibrationnels correspondant à ces mouvements, qui sera bien reproduite.

Les angles α sont construits à partir de deux liaisons de valence (n et n') connectées par un atome commun. Le modèle VFF prend en compte non seulement les constantes de force correspondant aux interactions diagonales mais aussi celles correspondant aux interactions non diagonales. L'utilisateur peut alors définir les constantes de force diagonales $K_\alpha = \frac{d^2V}{db_\alpha^2}$ (mdyn.Å.rad⁻²) et les constantes de force non diagonales $H_{mn} = \frac{d^2V}{ds_n ds_{n'}}$ (mdyn.Å.rad⁻²).

Le système de paramètres ainsi défini permet de procéder à la modélisation des spectres vibrationnels, ou encore de calculer les états de phonon du système atomique. Cependant par commodité nous n'avons pas dans les faits utilisés strictement ce potentiel car les constantes de forces K_n reliées aux variations des longueurs des liaisons de valence s_n sont introduites sous la forme d'une expression analytique par le biais d'un potentiel IAP.

(ii) *Potentiel IAP (Inter Atomic Potential).*

Lorsque ce potentiel est employé seules les interactions entre deux atomes i et j sont considérées. Elles sont décrites par une fonction analytique standard $\Phi(R_{ij})$, où R_{ij} correspond à la distance inter-atomique. La fonction potentiel correspondante est exprimée par la relation : $V = \sum_{i \neq j} \Phi(R_{ij})$.

Plusieurs expressions analytiques standards sont autorisées, toutefois toutes comportent deux paramètres empiriques a et b qui constituent les paramètres empiriques sur

lesquels l'utilisateur va pouvoir jouer (tableau-2.).

Type de fonction	$\Phi(R_{ij})$	Unité du paramètre a	Unité du paramètre b
Modèle Born-Karman	$A = \Phi''(R_{ij})$ et $B = \Phi'(R_{ij})/R_{ij}$	$aJ/\text{Å}^2$	$aJ/\text{Å}^2$
Fonction harmonique	$\frac{1}{2}a(R_{ij} - b)^2$	$aJ/\text{Å}^2$	Å
Fonction exponentielle	$a \exp\left(-\frac{R_{ij}}{b}\right)$	aJ	Å
Fonction puissance	aR_{ij}^{-b}	$aJ/\text{Å}^b$	-
Fonction de coulomb	$\frac{ab}{R_{ij}}$	e	e

tableau-2 Fonctions analytiques standards et leurs paramètres a et b ($1aJ=10^{-18}J$).

Pour notre part, nous utilisons avec ce potentiel un cas particulier du modèle de Born-Karman. Dans notre cas $B=0$ et A correspond aux constantes de forces K_n , représentées par une fonction analytique $K_n = a \exp\left(-\frac{R_{ij}}{b}\right)$, reliées aux variations des liaisons de valence s_n décrites dans un potentiel VFF. Les fonctions ϕ utilisées sont donc des fonctions exponentielles qui permettent de reproduire les courbes empiriques présentées en Annexe 3.

b) Les densités d'états.

Pour obtenir la totalité des états de phonons, il est nécessaire d'effectuer un balayage de la zone de Brillouin. Ceci revient à appliquer la diagonalisation de la matrice dynamique $D_{ij}(k)$ dans les trois directions de l'espace des vecteurs d'onde $k = \left(\frac{a^*}{n_1}, \frac{b^*}{n_2}, \frac{c^*}{n_3}\right)$ ou a^* , b^* et c^* forment la base du réseau réciproque et avec $n_1, n_2, n_3 = -N, \dots, N$. Pour un vecteur d'onde fini \vec{k} cette matrice est définie à partir du potentiel V comme suit :

$$D_{ij}^{xx}(k) = \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \sum_j V_{i,j}^{xx} \exp[ik(x_{ij} - x_{ii})]$$

où x renseigne sur le type d'atome considéré et les indices i et j font référence aux atomes dans les mailles elles mêmes référencées par les indices I et J . La diagonalisation de cette matrice complexe donne les fréquences $\omega_n(k)$, n étant un indice attribué pour distinguer les

fréquences calculées pour un vecteur d'onde \vec{k} fini, et les vecteurs propres $e_{ij}(\mathbf{k})$ des phonons.

Au total il faudrait donc calculer les fréquences des phonons pour $N_{\text{tot}} = (2N + 1)^3$ points de la zone de Brillouin. Cependant le nombre de calculs peut être diminué de façon drastique si les relations de symétrie de l'espace des vecteurs d'ondes, $\omega_n(S_g(\mathbf{k})) = \omega_n(\mathbf{k})$ et $e_{in}(S_g(\mathbf{k})) = e_{in}(\mathbf{k})$, sont prises en considération. S_g représente les opérations de symétrie existant dans le groupe d'espace de la phase cristallisée étudiée.

La fonction de densité d'états est déterminée par la sommation de tous les états de phonons de la zone de Brillouin : $g(\omega) = \frac{1}{N_{\text{tot}}} \sum_{n,k} \delta(\omega - \omega_n(\mathbf{k}))$. Pour les différents calculs de densité de phonons que nous avons effectués, nous avons pris $N=5$ soit $N_{\text{tot}}=1331$.

En pratique, la fonction $g(\omega)$ est présentée sous la forme d'un histogramme. En conséquence, le domaine des fréquences, compris entre 0 et ω_{max} , est divisé en intervalles, $(0, \Delta\omega)$, $(\Delta\omega, 2\Delta\omega)$, ..., $(\omega_{\text{max}} - \Delta\omega, \omega_{\text{max}})$, et la densité d'états de l'intervalle $\Delta\omega$ entre les fréquences ω_1 et ω_2 est caractérisée par la valeur $g(\omega_1, \omega_2)$ définie par la relation :

$$g(\omega_1, \omega_2) = \frac{1}{N_{\text{tot}}} \sum_{\omega_1 < \omega < \omega_2} \delta(\omega - \omega_n(\mathbf{k})).$$

2. Gaussian 98.

Le logiciel Gaussian 98 [42] permet d'obtenir l'énergie d'une structure donnée aussi bien que la géométrie de cette structure à l'équilibre. Par ailleurs, il est aussi possible de déterminer les états de transition d'une structure, ses spectres vibrationnels (Raman et infrarouge) et ses propriétés électromagnétiques. Il permet alors d'explorer des phénomènes chimiques tels que les mécanismes de réaction ou les transitions électroniques.

A la différence des calculs de modélisation, lesquels sont caractérisés par leur côté empirique, les calculs menés par le logiciel Gaussian sont des calculs ab initio [43, 44]. C'est à dire que l'utilisateur n'influe sur les calculs qu'au travers de la méthode et de la base de travail qu'il aura sélectionné.

Lors des applications effectuées à l'aide de Gaussian 98, nous avons toujours utilisé la méthode hybride “ Beck's three parameters ” [45] qui utilise la fonction de corrélation de Lee-Yang-Parr (B3LYP) [46]. Cette méthode, accompagnée de la base 3-21G**, est capable de reproduire de façon satisfaisante les énergies, la géométrie et les spectres de vibration de divers systèmes contenant plusieurs atomes de tellure dont tous les électrons sont pris en compte au cours des calculs. Cette méthode fut déjà employée lors de calculs antérieurs menés sur des systèmes à base d'oxyde de tellure [47-49].

Généralement, les calculs ab initio conduisent à des structures correspondant à une géométrie optimisée. Quatre critères de convergences, déterminés par les contraintes de l'algorithme et par l'usage, sont utilisés afin d'éviter une identification prématurée des minima énergétiques. Pour que le logiciel estime qu'un minimum est atteint il faut que :

- la force maximale appliquée pour déplacer chaque atome soit inférieure à 0,000450 Hartree.Å⁻¹ ce qui peut être assimilé à une force nulle (1 Hartree=4,3597482.10⁻¹⁸ Joules).
- L'écart type de la force appliquée pour déplacer chaque atome soit inférieure à 0,000300 Hartree.Å⁻¹ ce qui peut aussi être assimilé à une valeur nulle (1 Hartree=4,3597482.10⁻¹⁸ Joules).
- Le déplacement maximal d'un atome entre deux itérations soit inférieur à 0,001800Å.
- L'écart type du déplacement des atomes entre deux itérations soit inférieur à 0,001200Å.

Tant que ces conditions ne sont pas remplies, le logiciel Gaussian relance des itérations jusqu'à ce que l'optimisation soit atteinte ou que vingt itérations aient été effectuées. De fait, l'optimisation est réalisée quand la dérivée première de l'énergie par rapport au déplacement atomique est nulle.

Les paramètres structuraux optimisés (positions atomiques relatives, distances interatomiques, angles...), ainsi que l'énergie de la structure et certaines propriétés électroniques sont alors accessibles. Au cours des calculs d'énergies et d'optimisation de la

structure, les mouvements des atomes autour de leur position d'équilibre ne sont pas pris en compte. Tous les calculs décrits en suivant ont été réalisés à partir de structures optimisées.

Pour un état optimisé, les dérivées secondes de l'énergie par rapport aux déplacements atomiques peuvent être calculées et en conséquence les spectres vibrationnels peuvent être déterminés. Cependant les calculs des fréquences des vibrations moléculaires contiennent des erreurs systématiques dues au fait que les fonctions de corrélation électroniques sont soit négligées soit approximées. Il en résulte une surestimation récurrente des valeurs des fréquences de vibration des spectres vibrationnels comprise entre 4 et 12% selon la méthode choisie. Ainsi, il est habituel d'appliquer un facteur empirique correctif aux fréquences prédites pour les corriger. Pour la méthode et la base de travail que nous avons choisi ce paramètre est de 0,89 [44].

L'existence d'au moins une fréquence de vibration imaginaire dans les spectres vibrationnels d'une structure montre que cette structure est instable par rapport au(x) vecteur(s) propre(s) décrit(s) par la (ou les) vibration(s) imaginaire(s). Une telle structure est dite "saddle point". Dans le cas où la structure possède un maximum énergétique dans une seule direction de l'espace des coordonnées normales et un minimum énergétique dans toutes les autres directions de cet espace, c'est à dire s'il n'existe qu'une seule fréquence imaginaire, on dit qu'elle correspond à une structure de transition.

Le logiciel Gaussian peut aussi prédire les intensités infrarouge et Raman ainsi que d'autres propriétés d'une structure donnée qui dépendent des dérivées secondes, telle la polarisabilité, ou de dérivées de plus haut degré de l'énergie, telle l'hyperpolarisabilité. La polarisabilité est fonction de la dérivée seconde de l'énergie en fonction du champ électrique appliqué au système alors que l'hyperpolarisabilité est fonction de la dérivée seconde de la polarisabilité en fonction du même champ électrique.

Deuxième partie :
Le dioxyde de tellure

Avant de nous intéresser aux matériaux à base d'oxyde de tellure ou même au verre de dioxyde de tellure pur, il est nécessaire d'appréhender correctement les principes sur lesquels reposent les différentes variétés polymorphiques du dioxyde de tellure cristallisé. La détermination fine des différentes structures par diffraction des rayons X et l'étude rigoureuse de leurs propriétés vibrationnelles nous permettront d'obtenir les propriétés statiques et dynamiques des réseaux cristallisés de ces structures et par conséquent les fragments structuraux qui les composent.

Généralement, une bonne connaissance de la nature chimique et des propriétés dynamiques du réseau cristallisé parent de la phase vitreuse peut aider à clarifier l'origine des propriétés de la phase vitreuse. Cependant la situation devient ambiguë dès que plusieurs modifications polymorphiques existent et les informations sur tous les polymorphes deviennent importantes. Conventionnellement, deux sortes de polymorphismes des structures cristallisées sont rencontrées.

La première sorte de polymorphisme repose sur des réseaux cristallisés construits à partir de fragments structuraux dans lesquels les distances interatomiques et le caractère des liaisons sont identiques. L'exemple type de ce polymorphisme est le cas des matériaux à base de silice dont les structures sont construites à partir de tétraèdres SiO_4 . Ces polymorphes possèdent des propriétés élastiques et vibrationnelles différentes mais leurs caractéristiques diélectriques ne diffèrent pas franchement ce qui traduit une variation du nuage électronique semblable, c'est à dire une polarisabilité semblable, pour toutes les liaisons Si-O.

La deuxième sorte de polymorphisme correspond au cas où les réseaux cristallisés construits à partir d'une même substance chimique ne possèdent pas des fragments structuraux ayant des distances interatomiques équivalentes et des liaisons de même caractère. En conséquence, les propriétés diélectriques de ces polymorphes vont différer. Comme exemple nous pouvons citer les deux formes allotropiques du carbone : la forme diamant et la forme graphite.

Aussi l'examen attentif de l'arrangement atomique dans les sphères de coordination ou dans les fragments structuraux sur lesquels se bâtit le réseau renseigne sur la chimie du cristal. Pour le dioxyde de tellure, la situation est compliquée du fait de l'existence de plusieurs variétés polymorphiques [1, 4, 9, 50] et de la difficulté à identifier les briques élémentaires de

ces réseaux. La variété polymorphique qui a suscité le plus d'études est la variété stable paratellurite, $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$. Il est intéressant de comparer plusieurs des caractéristiques physiques fondamentales de cette phase avec celles de la variété α du quartz. Les valeurs des constantes diélectriques haute fréquence (ϵ_∞) et statique (ϵ_0) pour la phase cristallisée paratellurite sont égales à environ 5 et 25 alors qu'elles ne sont égales qu'à 2,4 et 4,4 pour la phase α du quartz. La valeur $\epsilon_0 - \epsilon_\infty$, qui représente la contribution des phonons à la constante diélectrique statique, est alors plus élevée d'un ordre de grandeur pour la phase cristallisée paratellurite. Ceci signifie que la charge effective (dynamique) des atomes d'oxygène dans la phase cristallisée paratellurite est environ trois fois plus grande que dans la phase α du quartz. De plus, l'activité optique (la chiralité) de la phase cristallisée paratellurite est cinq fois plus grande que celle du quartz- α . Enfin, plusieurs modes de vibration de la phase cristallisée paratellurite sont environ cinquante fois plus intenses que la bande de vibration la plus forte du spectre de diffusion Raman du quartz- α .

Dans un premier temps nous présenterons les structures des trois variétés de dioxyde de tellure actuellement structurellement bien connues à pression ambiante : la variété paratellurite $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$, la variété tellurite $\text{TeO}_2\text{-}\beta$, et la variété $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$. Ensuite leurs spectres vibrationnels seront discutés en terme de nature des interactions sur lesquelles reposent les réseaux de ces structures cristallisées.

Après cette première étape, nous nous intéresserons à l'organisation à courte distance dans le verre de dioxyde de tellure pur : le réseau vitreux repose-t-il sur le(s) même(s) brique(s) élémentaire(s) que les réseaux cristallisés ? ou bien est-il construit à partir d'éléments structuraux différents ? Pour établir un modèle structural du verre de dioxyde de tellure nous avons d'une part étudié le processus de cristallisation du dioxyde de tellure pur par spectrométrie de diffusion Raman (et par diffraction des rayons X) et d'autre part calculé les densités d'états des trois variétés de dioxyde de tellure structurellement bien connues. Ces calculs constituent une approche originale de la problématique de la détermination d'un modèle structural du verre de dioxyde de tellure pur.

En nous appuyant sur l'ensemble des résultats expérimentaux et théoriques obtenus, nous sommes parvenus à proposer un modèle structural plausible du verre de dioxyde de tellure pur.

I. Les phases polymorphiques cristallisées.

A. Rappel des structures.

1. La phase paratellurite, $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$.

a) Données structurales.

La structure de la phase cristallisée paratellurite fut décrite pour la première fois sur la base d'un réseau de type rutile avec le groupe d'espace $P4_2/mnm$ (D_{4h}^{14}) [51]. Les travaux suivants, menés par diffraction des rayons X en 1949 [52], permirent de décrire la structure dans une maille primitive inférieure à la précédente de moitié et possédant un centre d'inversion. Malgré tout, il reste encore une indétermination sur le groupe d'espace : $P4_12_12$ (D_4^4) ou $P4_32_12$ (D_4^8). En 1961, des études par diffraction des neutrons permirent d'affiner les positions atomiques (facteur de fiabilité de 0.097) et de préciser le groupe d'espace $P4_12_12$ (D_4^4) [53]. Cette étude structurale fut ensuite reprise et améliorée au moins quatre fois [3-5, 54] dont la dernière par P.A. Thomas en 1988 [4] donne des positions atomiques affinées parfaitement correctes.

La phase paratellurite cristallise dans un système quadratique avec le groupe d'espace et les paramètres de maille suivants : $P4_12_12$ (D_4^4), $a=b=4,80082(3)\text{\AA}$ et $c=7,612(1)\text{\AA}$. Les atomes de tellure sont chacun au centre d'une bipyramide à base triangulaire TeO_4E , appelée disphénoïde, dont le doublet électronique non lié E occupe un des sommets de la base de la bipyramide, laquelle forme le plan équatorial de cette entité géométrique (fig.5.). Les deux liaisons équatoriales sont nettement plus courtes ($1,878\text{\AA}$) que les liaisons axiales ($2,122\text{\AA}$), la valence de chacune des liaisons fut évaluée respectivement à 1,34 pour les liaisons équatoriales et à 0,68 pour les liaisons axiales au moyen du logiciel Bond Valence Calculator 2.0 [55]. Chaque atome d'oxygène est associé à deux atomes de tellure (une liaison axiale et une liaison équatoriale). Les entités géométriques TeO_4E liées par leurs sommets (deux entités ne partagent ensemble qu'un seul atome d'oxygène) permettent de décrire le réseau

tridimensionnel de la phase paratellurite. Les atomes de tellure sont alors reliés les un aux autres via des ponts Te-O-Te asymétriques (fig.6.).

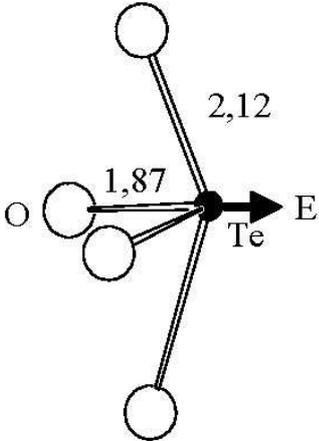


fig.5. Représentation des unités disphénoïdes TeO_4E (pyramide trigonale).

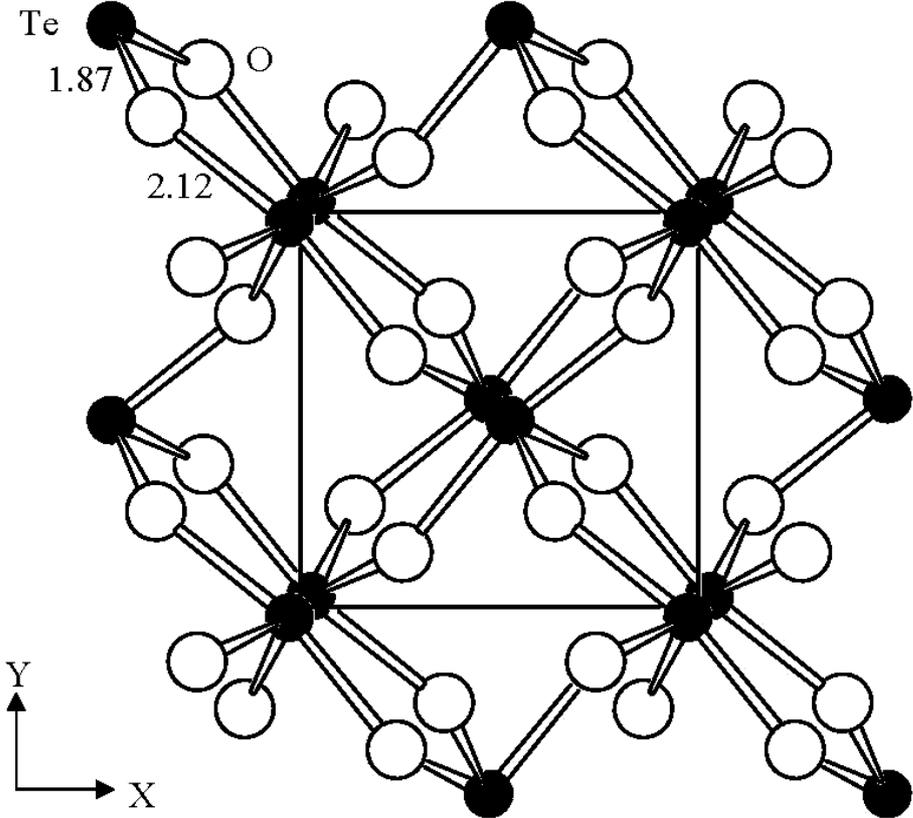


fig.6. Projection dans le plan xOy de la structure de la phase paratellurite, $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$.

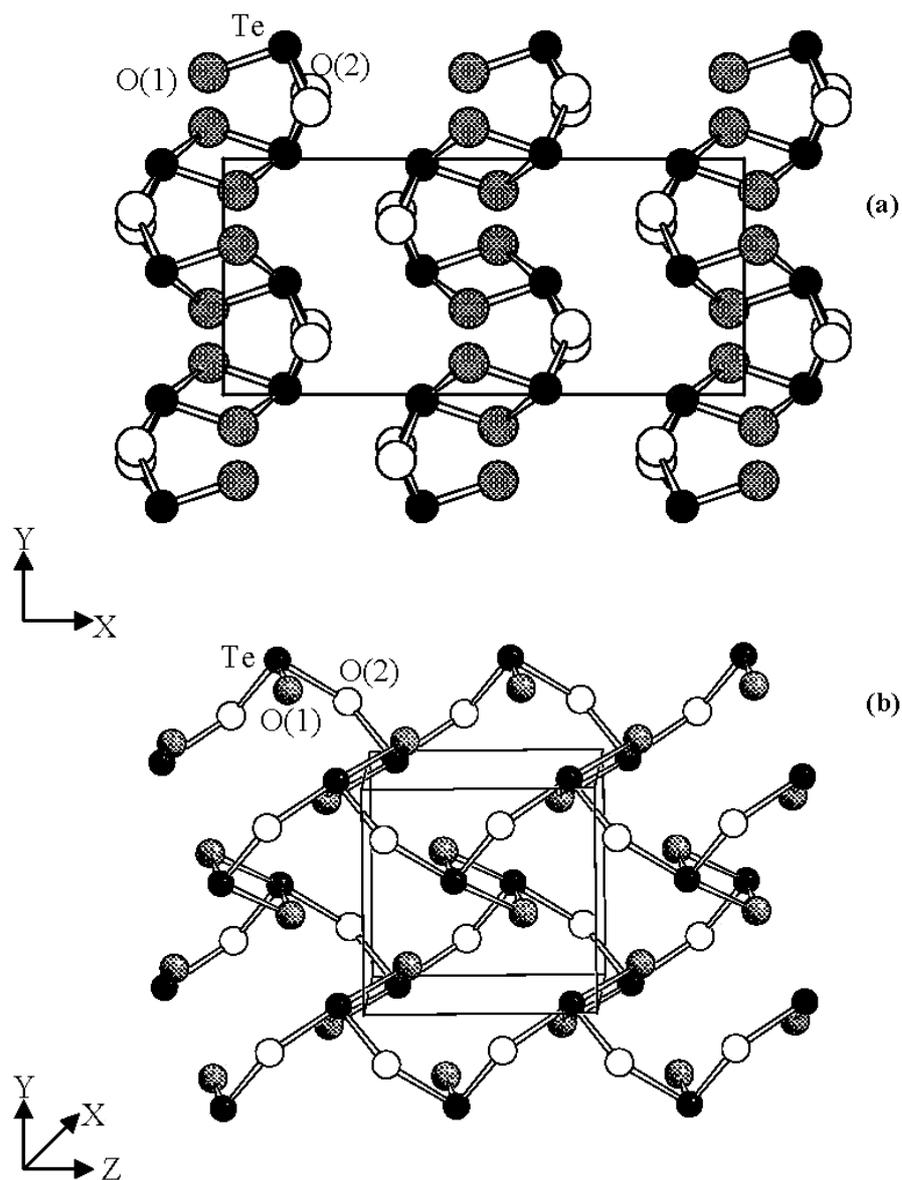
b) Etude quantique de fragments structuraux de la phase paratellurite.

Plusieurs études sur l'état condensé du dioxyde de tellure incluant des calculs de mécanique quantique ont été menées pour définir la nature des liaisons chimiques du réseau paratellurite. La manière la plus classique consiste à découper le réseau paratellurite en unités disphénoïdes [47, 56] telles que décrites précédemment (fig.5.), ces unités sont alors étudiées isolées ou sous formes de clusters, les disphénoïdes étant joints par le(s) sommet(s). Dans la plupart des cas, notamment si une optimisation de structure est ensuite réalisée pour aller vers la structure du verre, des atomes d'hydrogène sont ajoutés aux atomes d'oxygène non pontant pour simuler une connexion au réseau tridimensionnel. Une autre façon de procéder consiste à considérer le réseau paratellurite comme un enchaînement tridimensionnel de ponts simples Te-O-Te qui seront pris symétriques en première approximation [57].

D'autres auteurs ont décrit le réseau paratellurite à partir de molécules TeO_2 quasi-isolées [58]. De récents calculs ab initio, réalisés à l'aide du logiciel GAMESS, lequel utilise les principes de la mécanique quantique, sur un cluster (3TeO_2), semble confirmer cette hypothèse structurale de la phase paratellurite [59]. Dans ces calculs les ordres de liaison sont respectivement 1,73 et 0,33 pour les liaisons équatoriales et axiales de l'unité disphénoïde. Cependant, lors de calculs similaires menés sur GAUSSIAN 98, les ordres de liaison obtenus sont respectivement de 1,49 et de 0,49 pour les liaisons équatoriales et axiales de l'unité disphénoïde (Annexe 1). L'ordre d'une liaison exprime le caractère liant d'une liaison, il est égal à la moitié de la différence entre le nombre d'électrons liants et d'électrons antiliants. Même si les résultats de ces deux calculs ab initio ne sont pas identiques, il apparaît clairement que les liaisons équatoriales correspondent à des liaisons chimiques proches de doubles liaisons alors que les liaisons axiales ne doivent pas être considérées comme des liaisons mais comme des interactions Te-O relativement importantes. Par la suite, la description des mouvements de vibration des atomes se fera sur la base de ces ordres de liaison.

2. La phase tellurite, TeO_2 - β .

La phase tellurite cristallise dans un système orthorhombique avec le groupe d'espace et les paramètres de maille suivants : Pbc₂a (D_{2h}^{15}), $a=12,035(6)\text{Å}$, $b=5,464(3)\text{Å}$ et $c=5,607(3)\text{Å}$ [1].



**fig.7. (a) Projection dans le plan xOy de la structure de la phase tellurite, $\text{TeO}_2\text{-}\beta$.
 (b) Vue en perspective d'un feuillet parallèle au plan (100).**

L'atome de tellure est au centre d'une bipyramide à base triangulaire légèrement déformée voisine de celle observée pour la phase paratellurite. Les entités géométriques TeO_4E ont perdu leur symétrie et les deux distances équatoriales, de même que les deux distances axiales ne sont plus strictement égales (respectivement 1,87Å et 1,89Å et 2,07Å et 2,15Å). De plus, leur enchaînement dans la structure tellurite est totalement différent de celui de la phase paratellurite. Les entités géométriques TeO_4E s'enchaînent, dans la phase tellurite, par mise en commun alternativement d'un sommet axial et d'une arête (axial-équatorial) pour

former des feuillets plissés parallèles aux plans (100) (fig.7.). Ces enchaînements conduisent à la présence de ponts simples Te-O-Te comme ceux rencontrés dans la phase cristallisée paratellurite mais aussi de ponts doubles $\text{Te} \langle \text{O} \rangle \text{Te}$.

3. La phase $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$.

La phase métastable $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$, mise en évidence au laboratoire [6, 7, 50, 60], cristallise dans un système orthorhombique avec le groupe d'espace et les paramètres de maille suivants : $P2_12_12_1$, $a=4,898(3)\text{\AA}$, $b=8,576(4)\text{\AA}$ et $c=4,351(2)\text{\AA}$. L'atome de tellure se trouve au centre d'une bipyramide trigonale très déformée, les deux liaisons équatoriales et les deux liaisons axiales sont très différentes ($1,86\text{\AA}$ et $1,94\text{\AA}$ et $2,02\text{\AA}$ et $2,20\text{\AA}$). Les entités géométriques TeO_4E , liées par leurs sommets forment un réseau tridimensionnel qui contient de larges tunnels pseudo-rectangulaires vers le centre desquels sont dirigées les paires libres E de l'atome de tellure (fig.8.).

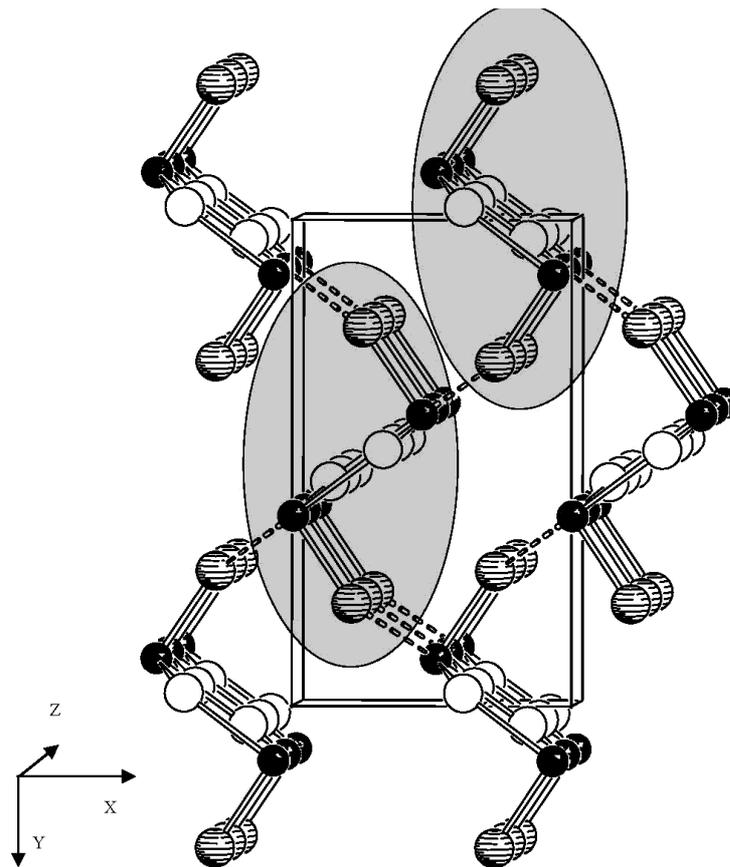


fig.8. Représentation tridimensionnelle de la phase $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ (la partie grisée correspond aux chaînes hélicoïdales de la fig.9.).

En tenant compte uniquement des trois liaisons les plus courtes, une distance de 2,20Å est trop importante pour constituer une liaison covalente Te-O, le polyèdre entourant les atomes de tellure correspond à TeO_3E . Ces polyèdres liés par sommets constituent des chaînes hélicoïdales infinies (fig.9.).

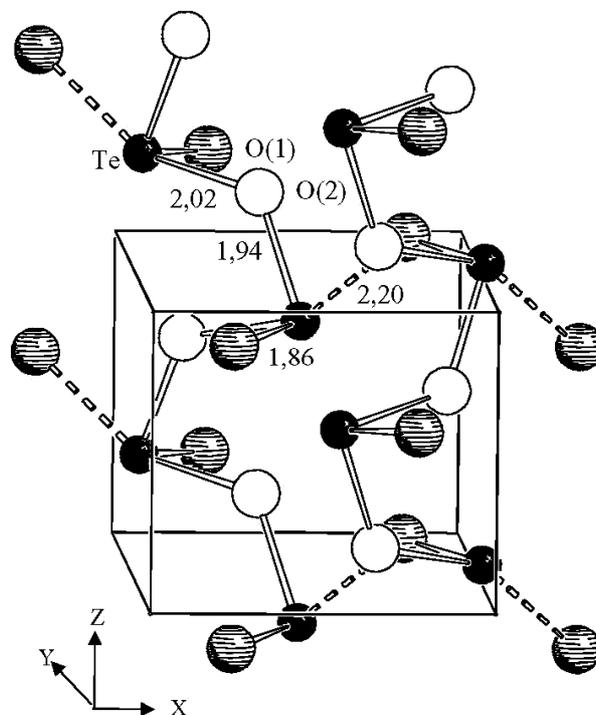


fig.9. Représentation des chaînes hélicoïdales infinies des la phase $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ (correspondant à la partie grisée de la fig.8.).

Les structures des phases $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ et $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ révèlent une certaine analogie : elles sont construites à partir d'entités quasi-similaires, reliées les unes aux autres par des ponts simples $\text{Te}_{\text{-eq}}\text{O}_{\text{ax}}\text{-Te}$. Toutefois les ponts existant dans la structure de la phase paratellurite sont tous semblables tandis que dans la structure de la phase $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$, il existe des ponts relativement symétriques (1,94-2,02Å) et d'autres totalement asymétriques (1,86-2,20Å), le réseau formé est alors beaucoup moins régulier ce qui conduit à l'existence de chaînes hélicoïdales (fig.9.).

4. La phase $\text{TeO}_2\text{-}\delta$.

La phase cristallisée métastable $\text{TeO}_2\text{-}\delta$ a été mise en évidence récemment lors d'études de cristallisation de verres riches en dioxyde de tellure dans les systèmes $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$

et $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ mais jamais à partir du verre pur de dioxyde de tellure [6, 7, 50, 60]. L'étude structurale sur poudre a révélé qu'elle cristallise dans le système cubique avec un paramètre de maille $a=5,691(1)\text{\AA}$ et $Z=4$ motifs par maille.

L'affinement de la structure a conduit à un éclatement des sites du tellure (96k) et d'oxygène (32f) autour des positions idéales de la structure fluorine (respectivement 0,0,0 et $\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}$). Dans l'état actuel le groupe d'espace associé à cette structure est le groupe $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ (O_h^5). Cette structure, de type fluorine "antiglass", repose pour l'essentiel sur un réseau cationique régulier et présente par contre un désordre dans le sous réseau anionique [61-64]. L'étude structurale approfondie de cette phase de type fluorine actuellement en cours semble montrer qu'elle ne présente qu'un ordre statistique à longue distance.

Par ailleurs si cette variété donne un diagramme de diffraction des rayons X caractéristique d'une phase cristallisée, les spectres vibrationnels obtenus sont identiques à ceux d'une phase amorphe. Le spectre de diffusion Raman publié précédemment (Fig.3d [8]) et présenté comme caractéristique de la phase cristallisée $\text{TeO}_2\text{-}\delta$ provient en fait d'un échantillon partiellement vitreux contenant des grains de paratellurite $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ et de tellurite $\text{TeO}_2\text{-}\beta$, aussi les bandes de vibration de ce spectre doivent être interprétées à partir des bandes caractéristiques de ces phases cristallisées.

Par la suite, nous ne parlerons pas de la variété $\text{TeO}_2\text{-}\delta$ lors de la discussion sur les précurseurs potentiels de la structure du verre car elle n'est obtenue qu'à partir de verres dopés et jamais à partir du verre de dioxyde de tellure pur, comme nous l'avons déjà signalé.

B. Diffusion Raman et Absorption Infrarouge.

1. La phase paratellurite, $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$.

a) Spectres vibrationnels expérimentaux.

La maille cristalline de la phase paratellurite (Quadratique : $\text{P4}_1\text{2}_1\text{2}$, D_4^4 , $Z=4$) contient quatre unités TeO_2 soit 12 atomes. 36 branches de phonons sont donc attendues et le spectre vibrationnel associé au centre de la zone de Brillouin peut être décrit comme $\Gamma = 4\text{A}_1 + 5\text{A}_2 + 5\text{B}_1 + 4\text{B}_2 + 9\text{E}$, un mode A_2 et un E appartenant aux branches acoustiques.

La théorie des groupes prévoit 29 vibrations Raman actives ($4A_1 + 5B_1 + 4B_2 + 8E$) et 20 vibrations infrarouge actives ($4A_2 + 8E$) (Annexe 2.). Les spectres expérimentaux de diffusion Raman sur poudre et d'absorption infrarouge sont présentés ci-dessous (fig.10.).

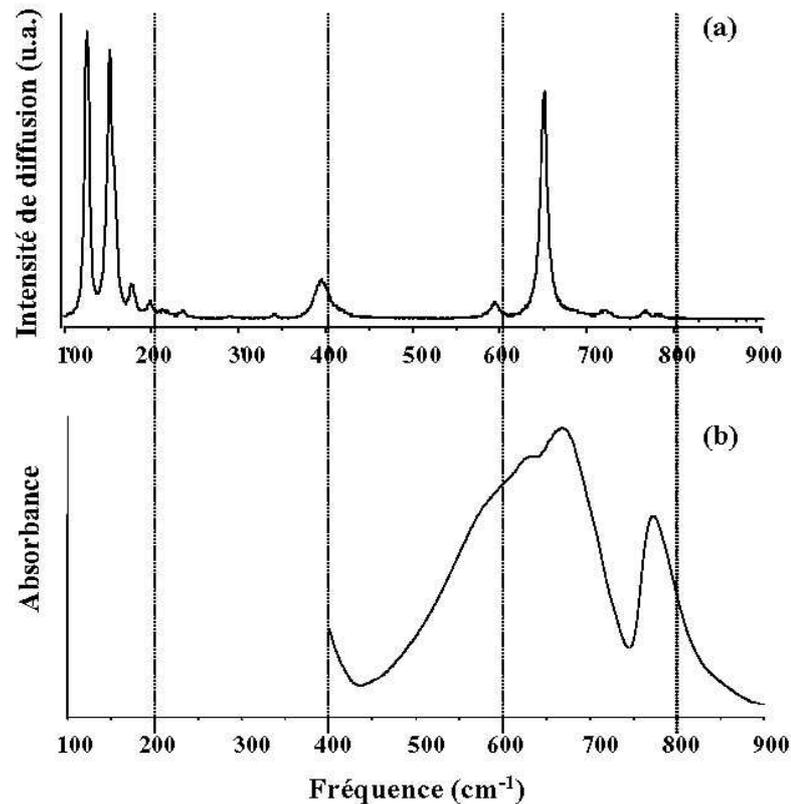


fig.10. (a) Spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée paratellurite.

(b) Spectre d'absorption infrarouge de la phase cristallisée paratellurite.

Le spectre expérimental de diffusion Raman sur poudre de la phase cristallisée paratellurite entre 100 à 900cm⁻¹ est donné (fig.10.a). En dessous de 175cm⁻¹, deux bandes fines de fortes intensités relatives dominant ce spectre. Au dessus, et jusqu'à 390cm⁻¹, il ne présente que des bandes de très faible intensité, hormis la bande à 390cm⁻¹ qui possède une intensité notable. Ensuite, le spectre se caractérise par une absence de bande entre 400 et 590cm⁻¹. La partie haute du spectre est dominée par une bande intense à 650cm⁻¹ entourée par d'autres bandes de moindre intensité.

Le spectre expérimental d'absorption infrarouge présenté ici (fig.10.b) s'étend de 400 à 900 cm^{-1} . En effet, il nous est matériellement impossible de procéder à un enregistrement en dessous de 400 cm^{-1} (séparatrice de KBr) et il n'existe pas de mode de vibration infrarouge actif propre au dioxyde de tellure au-delà de 900 cm^{-1} . Ce spectre présente un maximum absolu à 670 cm^{-1} accompagné de deux épaulements à 642 et 575 cm^{-1} et un maximum relatif à 769 cm^{-1} ainsi que deux effondrements prononcés de l'absorbance à 440 et 750 cm^{-1} . Bien que ces spectres vibrationnels soient depuis longtemps connus [65, 66], leur interprétation reste encore sujette à discussion [8, 58, 67].

Les fréquences expérimentales du spectre de diffusion Raman et du spectre d'absorption infrarouge présentées tableau-4. sont issues des travaux de polarisation sur monocristal réalisés par A.S. Pine et al. [65, 66].

b) Modélisation des spectres vibrationnels.

(i) *Modélisation des spectres vibrationnels de la molécule de dioxyde de tellure.*

L'existence de la molécule de dioxyde de tellure TeO_2 en phase vapeur a été reportée par plusieurs auteurs [68, 69], tous s'accordent pour lui attribuer une symétrie C_{2v} . Les deux distances $d_{\text{Te-O}}$ sont donc équivalentes et leurs longueurs sont égales à $1,83 \pm 0,02 \text{Å}$ [70] et l'angle $\alpha_{\text{O-Te-O}} = 110 \pm 2^\circ$ [70]. Cette molécule est constituée de trois atomes donc neuf modes normaux sont attendus, trois correspondent à des modes de translation (T_{\perp}, T_{\parallel} et T_z), trois à des modes de rotation (R_{\perp}, R_{\parallel} et R_z), et enfin il reste trois degrés de liberté pour des modes propres de vibration de la molécule TeO_2 (ν_1, ν_2 et ν_3). L'ensemble de ces modes est représenté ci-dessous dans un système cartésien afin de les comparer avec les mouvements de vibration du fragment TeO_2 dans le réseau de la phase paratellurite (fig.11.). Le premier des trois axes orthonormés est pris sur la bissectrice de l'angle O-Te-O, le deuxième perpendiculaire au plan de la molécule et enfin le troisième axe est normal aux deux premiers, d'où la nomenclature utilisée.

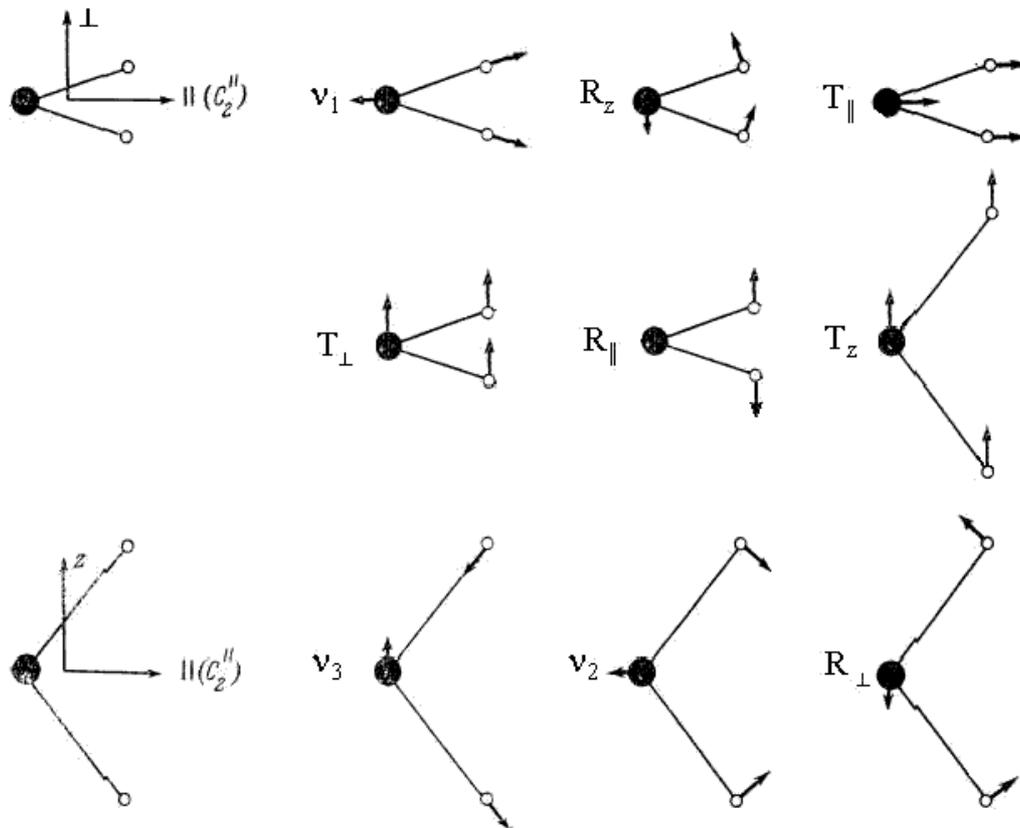


fig.11. Coordonnées normales et modes de vibration de la molécule TeO₂ isolée.

Les modes v_1 , v_2 et v_3 de la molécule TeO₂ isolée, de symétrie C_{2v}, présentent une activité Raman et infrarouge. Les spectres de diffusion Raman et d'absorption infrarouge doivent posséder les mêmes fréquences de vibration mais pas les mêmes intensités relatives ni les mêmes largeurs de bandes. Cependant le spectre de diffusion Raman n'a à ce jour jamais été observé et le spectre d'absorption infrarouge est difficilement interprétable en raison de l'existence en phase vapeur de monoxyde de tellure et de polymères du monoxyde de tellure (TeO)_n, avec n'=1-4 et de polymères de la molécule de dioxyde de tellure (TeO₂)_n n=1-4. En effet les gaz étudiés sont ceux obtenus par chauffage du dioxyde de tellure solide. Ainsi comme nous pouvons le constater (tableau-3.), il est très difficile de déterminer la fréquence des bandes d'absorption des modes propres de la molécule de dioxyde de tellure en phase gazeuse. Ainsi, les fréquences des bandes assignées aux modes de vibration de la molécule de

dioxyde de tellure fluctuent selon les auteurs [68, 71, 72] :

	Spoliti[68]	Dubois[71]	Muenow[72] phase gazeuse	Muenow[72] matrice argon	Muenow[72] matrice néon
ν_2	294	350	270+/-30	-	-
ν_1	831.7	810	830+/-3	822.6	826.4
ν_3	848.3	849+/-2	849+/-3	839.4	844.8

tableau-3 Fréquences de vibrations attribuées à la molécule de dioxyde de tellure en phase vapeur (cm^{-1}).

Toutefois les différences dans les positions des bandes de vibrations des modes ν_1 et ν_3 restent acceptables (2,5% d'écart entre la valeur la plus faible et la plus forte). Par contre l'attribution du mode ν_2 est beaucoup plus aléatoire (23% d'écart entre la valeur la plus faible et la plus forte).

En nous appuyant sur ces résultats expérimentaux, nous avons modélisé, à l'aide du logiciel LADY, les spectres vibrationnels de la molécule de dioxyde de tellure isolée. Le potentiel employé est de type VFF et les constantes de force utilisées pour reproduire les spectres vibrationnels de la molécule de dioxyde de tellure isolée sont : $K_{\text{Te-O}}=5,8\text{mdyn.}\text{\AA}^{-1}$, $K_{\text{O-O}}=0,15\text{mdyn.}\text{\AA}^{-1}$ et $K_{\text{O-Te-O}}=0,7\text{mdyn.}\text{\AA}.\text{rad}^{-2}$. Les trois modes de vibration ν_1 , ν_2 et ν_3 sont calculés respectivement à 829, 251 et 848cm^{-1} ce qui est en bonne adéquation avec les résultats expérimentaux (tableau-3.).

(ii) *Modélisation des spectres vibrationnels de la phase paratellurite.*

Les calculs de modélisation effectués à partir des données cristallographiques à l'aide du logiciel LADY nous permettent de reproduire de manière raisonnable, du moins en ce qui concerne la position des bandes de vibration, le spectre expérimental de diffusion Raman (fig.12.). Le spectre expérimental est représentée sur la figure en trait noir continu. Le spectre calculé y est représenté sous forme d'un diagramme de fonctions δ , la symétrie de la vibration détermine les couleurs de ces fonctions δ . Les intensités du spectre de diffusion Raman expérimental sont normalisées à partir de l'intensité calculée de la bande de vibration de fréquence 649cm^{-1} . Les modes E sont dégénérés, ils possèdent deux représentations E(1) et E(2) qui sont équivalentes, une seule sera discutée.

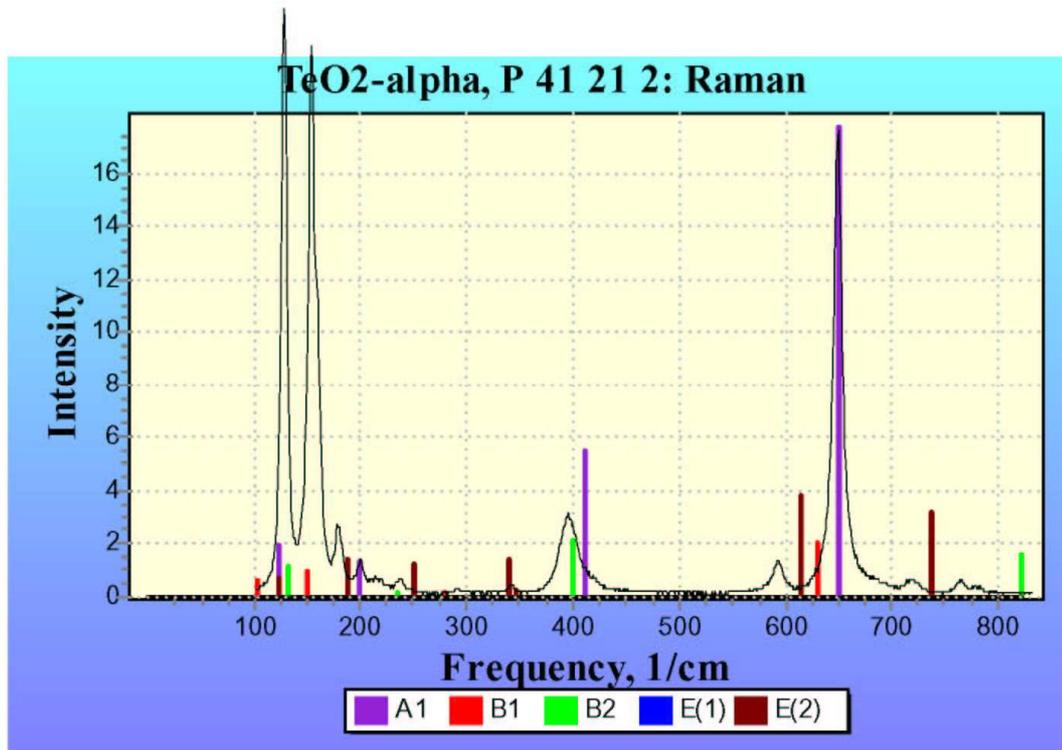


fig.12. Spectres de diffusion Raman expérimental et modélisé de la phase cristallisée paratellurite.

Il apparaît clairement fig.12. que si les fréquences de vibration sont reproduites de manière satisfaisante (tableau-4.) il n'en va pas de même pour les intensités relatives des différentes bandes, notamment dans la partie du spectre située en deçà de 200cm^{-1} . Pour cette partie cette anomalie est directement associée au modèle de calcul très simplifié des valeurs $\frac{d\alpha}{dq}$ (approximation des liaisons de valence Te-O). Par contre, l'absence de bande de vibration dans la région 400 à 590cm^{-1} est parfaitement reproduite.

Les fréquences expérimentales présentées (tableau-4.) proviennent des études de polarisations réalisées sur la phase cristallisée paratellurite par Pine et al [65, 66]. Leur répartition en fonction des représentations irréductibles du groupe d'espace D_4^4 a déjà été discutée [65, 66, 73, 74]. Les deux fréquences calculées égales à zéro et notées (*) pour les fréquences expérimentales correspondent aux modes acoustiques. En fait, elles ne correspondent pas à des vibrations.

A ₁		A ₂		B ₁		B ₂		E	
ω_{calc}	ω_{exp}								
123	152	0	(*)	67	62	132	157	0	(*)
199	(-)	73	82	104	(-)	235	281	114	121
411	392	225	259	149	179	399	415	123	174
651	649	310	315	(-)	218	822	786	187	210
		589	575	278	235			251	297
				630	592			341	330
								347	379
								615	642
								737	769

tableau-4 Fréquences de vibration calculées et observées [65, 66] pour la phase cristallisée paratellurite.

(iii) *Potentiel appliqué à la phase cristallisée paratellurite.*

Pour réaliser les calculs empiriques de modélisation des spectres vibrationnels de la phase cristallisée paratellurite, nous avons utilisé un potentiel basé sur le modèle VFF. Les constantes de force liées aux variations des liaisons Te-O ($K_{\text{Te-O}}$) et des interactions O-O ($K_{\text{O-O}}$), exprimées en $\text{mdyn.}\text{\AA}^{-1}$, sont décrites respectivement par les expressions analytiques $K_{\text{Te-O}}=405676.6*\exp\left[\frac{-R_{ij}}{0.15975}\right]$, appliquée entre 0 et 3 \AA , et $K_{\text{O-O}}=4074.2*\exp\left[\frac{-R_{ij}}{0.29214}\right]$, appliquée entre 0 et 4 \AA . Ces deux expressions rendent compte des courbes déterminées empiriquement au laboratoire $K_{\text{Te-O}}(l_{\text{Te-O}})$ et $K_{\text{O-O}}(l_{\text{O-O}})$ (Annexe 3.). Les valeurs des constantes de force diagonales et non diagonales liées aux variations des angles entre les liaisons de valence impliquées sont présentées ci-dessous (tableau-5.).

	Distances (\AA) et angle ($^{\circ}$)			Constante de force diagonale	Constante de force non diagonale
O-Te-O	1.8787	1.8787	103.36	0.60	0.50
O-Te-O	1.8787	2.1212	88.32	0.20	0.00
O-Te-O	1.8787	2.1212	84.22	0.20	0.00
O-Te-O	2.1212	2.1212	167.97	0.20	0.00
Te-O-Te	1.8787	2.1212	138.61	0.20	0.10

tableau-5 Constantes de force des angles de valence diagonales et non diagonales appliquées à la phase paratellurite ($\text{mdyn.}\text{\AA}.\text{rad}^{-2}$).

(iv) *Influence des modes normaux de vibration de la molécule TeO_2 sur les spectres vibrationnels de la phase cristallisée paratellurite.*

Pour visualiser le rôle des forces intramoléculaires et intermoléculaires sur les états vibrationnels de la phase paratellurite, nous avons primitivement procédé au calcul du spectre de diffusion Raman en ne prenant en compte que les constantes de forces correspondant à des interactions “ intramoléculaires ”. C’est à dire que nous considérons seulement les distances équatoriales Te-O_{eq} de l’entité disphénoïde (1,8787Å), la distance entre les atomes d’oxygène en position équatoriale $\text{O}_{\text{eq-O}_{\text{eq}}}$ de l’entité disphénoïde (2,9479Å) et l’angle O-Te-O entre les deux distances équatoriales de l’entité disphénoïde (103,36°).

Nous retrouvons pour un tel système les mêmes modes de vibration (ν_1 , ν_2 et ν_3) que pour la molécule de dioxyde de tellure isolée mais comme la structure des entités TeO_2 est différente de celle de la molécule de dioxyde de tellure isolée les fréquences de vibrations vont être déplacées (tableau-6.). De plus, comme il y a quatre molécules de dioxyde de tellure par maille dans la phase cristallisée paratellurite ces modes de vibrations sont observés quatre fois. Les fréquences calculées égales à zéro dans le cas où seules les interactions intramoléculaires sont prises en considération correspondent aux modes de translation (T_{\perp} , T_{\parallel} et T_z) et de rotation (R_{\perp} , R_{\parallel} et R_z) de la molécule de dioxyde de tellure isolée (fig.11.). En fonction des représentations irréductibles du groupe d’espace de la phase cristallisée paratellurite, la théorie des groupes prévoit la répartition suivante pour ces modes de translation et de rotation et les modes de vibration (ν_1 , ν_2 et ν_3) de la molécule de dioxyde de tellure isolée :

$A_1 \rightarrow \nu_1, \nu_2, R_{\parallel} \text{ et } T_{\parallel}.$

$A_2 \rightarrow \nu_3, R_{\perp}, R_z, T_z \text{ et } T_{\perp}.$

$B_1 \rightarrow \nu_3, R_{\perp}, R_z, T_z \text{ et } T_{\perp}.$

$B_2 \rightarrow \nu_1, \nu_2, R_{\parallel} \text{ et } T_{\parallel}.$

$E \rightarrow \nu_1, \nu_2, \nu_3, R_{\parallel}, R_z, R_{\perp}, T_z, T_{\parallel} \text{ et } T_{\perp}.$

Ceci signifie, par exemple, que les modes de vibration de symétrie A_1 peuvent être décrit en faisant référence aux mouvements de vibrations ν_1 et ν_2 et aux mouvements liés aux coordonnées normales R_{\parallel} et T_{\parallel} de la molécule de dioxyde de tellure isolée ou bien de leurs

combinaisons. Il sera très difficile de reconnaître les modes de vibration de symétrie E à cause du grand nombre de modes possédant cette symétrie.

Cette distribution constitue la base objective de l'attribution des bandes des spectres vibrationnels. Toutes les vibrations du réseau de la phase cristallisée paratellurite sont construites à partir de ces mouvements moléculaires, c'est à dire qu'elles peuvent correspondre à un de ces mouvements ou à une de leurs combinaisons linéaires en tenant compte de la distribution présentée ci-dessus. Toutefois, à cause des interactions intermoléculaires ces combinaisons peuvent perdre de leur caractère propre et devenir méconnaissables. Par contre, à priori nous pouvons penser que les modes les plus "rigides", ν_1 et ν_3 , restent relativement peu perturbés.

	Potentiel de la phase paratellurite (ω_{calc})	Potentiel de la molécule TeO ₂ dans le réseau de la phase paratellurite (ω_{mol})	Potentiel de la molécule TeO ₂ et interactions Te-O _{ax} (ω_{ax})	$\frac{\omega_{\text{mol}}}{\omega_{\text{calc}}}$	$\frac{\omega_{\text{ax}}}{\omega_{\text{calc}}}$	$\frac{\omega_{\text{mol}}^2}{\omega_{\text{calc}}^2}$	$\frac{\omega_{\text{ax}}^2}{\omega_{\text{calc}}^2}$
A ₁	123	0	0	0,00	0,00	0,00	0,00
	199	0	108	0,00	0,54	0,00	0,29
	411	209	269	0,51	0,65	0,26	0,43
	651	656	698	1,01	1,07	1,02	1,15
A ₂	0	0	0	0,00	0,00	0,00	0,00
	73	0	0	0,00	0,00	0,00	0,00
	225	0	0	0,00	0,00	0,00	0,00
	310	0	224	0,00	0,72	0,00	0,52
	589	553	590	0,94	1,00	0,88	1,00
B ₁	67	0	0	0,00	0,00	0,00	0,00
	104	0	0	0,00	0,00	0,00	0,00
	149	0	0	0,00	0,00	0,00	0,00
	278	0	221	0,00	0,79	0,00	0,63
	630	553	592	0,88	0,94	0,77	0,88
B ₂	132	0	0	0,00	0,00	0,00	0,00
	235	0	89	0,00	0,38	0,00	0,14
	399	206	271	0,52	0,68	0,27	0,46
	822	656	700	0,80	0,85	0,64	0,73
E	0	0	0	0,00	0,00	0,00	0,00
	112	0	0	0,00	0,00	0,00	0,00
	123	0	0	0,00	0,00	0,00	0,00
	187	0	0	0,00	0,00	0,00	0,00
	251	0	137	0,00	0,55	0,00	0,30
	341	0	184	0,00	0,54	0,00	0,29
	347	209	284	0,60	0,82	0,36	0,67
	615	553	589	0,90	0,96	0,81	0,92
	737	656	700	0,89	0,95	0,79	0,90

tableau-6 Fréquences calculées (ω en cm^{-1}) à partir de différents potentiels et influence du potentiel de la molécule TeO₂ et des interactions TeO_{ax} sur les fréquences et l'élasticité (ω^2) des bandes de vibration du spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée modélisé.

Nous avons rapporté l'influence de la fréquence et de l'énergie des modes de vibration ainsi calculées par rapport à la fréquence et à l'élasticité (proportionnelle au carré des fréquences) des modes de vibration des spectres vibrationnels de la phase cristallisée paratellurite (tableau-6.) de même que celle d'un système contenant en plus la constante de force associée au mouvement d'élongation des liaisons axiales. La contribution des modes de vibration de la molécule de dioxyde de tellure isolée se retrouve de manière conséquente dans les bandes de vibration de la partie supérieure du spectre et dans une bien moindre mesure pour les bandes calculées dans la région $350-400\text{cm}^{-1}$. Les modes d'élongation symétrique (ν_1) et antisymétrique (ν_3) de la molécule de dioxyde de tellure doivent donc être observés, bien que partiellement déformés, parmi les modes de vibration de la phase cristallisée paratellurite. La meilleure correspondance est observée pour la bande calculée à 651cm^{-1} (A_1). Pour cette bande, attribuée au mode d'élongation symétrique (ν_1) en phase des entités TeO_2 , les contributions des constantes de force de la molécule isolée sont suffisantes pour déterminer sa fréquence. Cependant, comme le montre l'ajout de la constante de force de la liaison Te-O_{ax} , la dépendance de cette bande aux interactions intermoléculaires n'est pas inexistante mais elle ne subit pas de déplacement car ces contributions s'annulent au total (fig.13.). Par contre, le mode de déformation de la molécule de dioxyde de tellure isolée (ν_2) n'est pas observé pur ou même déformé parmi les modes de vibration de la phase cristallisée paratellurite. Au mieux, il participe à hauteur de 50% dans la fréquence et à 26% dans l'élasticité des modes de vibration de la phase cristallisée paratellurite dans lesquels il est impliqué (411cm^{-1}). La contribution des liaisons Te-O axiales est plus importante dans la région $250-350\text{cm}^{-1}$ où elle s'élève jusqu'à 79% dans la fréquence et à 63% dans l'élasticité de la bande calculée à 278cm^{-1} . Ensuite sa contribution va en diminuant au fur et à mesure que l'on se déplace vers la partie supérieure du spectre (14% dans la fréquence et à 17% dans l'élasticité de la bande calculée à 411cm^{-1} puis 5% dans la fréquence et à 9% dans l'élasticité de la bande calculée à 822cm^{-1}).

(v) Attribution des bandes des spectres vibrationnels de la phase paratellurite.

Si l'attribution des bandes de vibration dans la région au-dessus de 400cm^{-1} est relativement aisée, il est beaucoup plus complexe de parvenir à une interprétation satisfaisante de la région des basses fréquences dans laquelle les déplacements de l'atome de tellure au cours d'une vibration deviennent relativement importants. Nous nous contenterons donc de

décrire succinctement les modes de vibration de la partie supérieure des spectres vibrationnels.

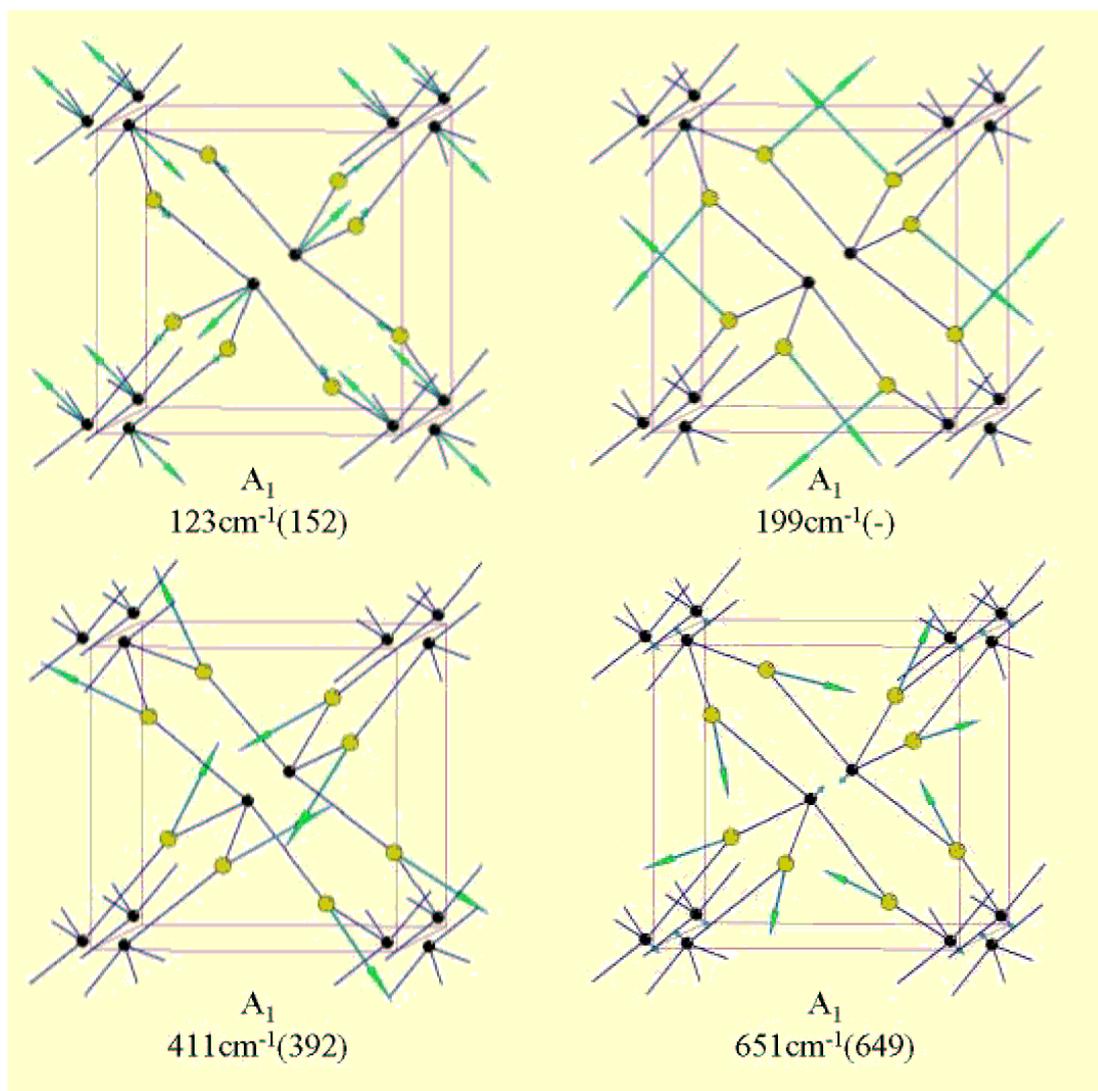


fig.13. Représentation des modes de vibration A_1 de la phase cristallisée paratellurite (les valeurs entre parenthèse correspondent aux fréquences expérimentales).

Les modes A_1 correspondent aux modes totalement symétriques, ce sont des modes de vibration en phase de chaque unité TeO_2 (fig.13). La bande située à 649cm^{-1} sur le spectre de diffusion Raman, calculée à 651cm^{-1} , est attribuée à mouvement rappelant le mouvement d'élongation symétrique de la molécule de dioxyde de tellure isolée (ν_1 : fig.11.). Les vibrations de chaque entité TeO_2 sont en phase ce qui provoque une forte variation du nuage électronique et donc de la polarisabilité du réseau cristallisé. Ceci justifie l'intensité particulièrement importante de cette vibration. La bande de fréquence 392cm^{-1} du spectre de

diffusion Raman, calculée à 411cm^{-1} , est traditionnellement attribuée à la vibration symétrique des ponts $\text{Te-axO}_{\text{eq}}\text{-Te}$, or si nous regardons la figure 13 nous ne constatons aucune relation entre le mouvement de vibration représenté ici et celui généralement attribué à cette vibration. En fait, ce mouvement résulte de la combinaison du mode de déformation angulaire de la molécule de dioxyde de tellure isolée (ν_2 : fig.11.) et de mouvements de déformation dus aux interactions intermoléculaires Te-O_{ax} et O-O . Par ailleurs, la bande calculée à 199cm^{-1} correspond au mouvement de rotation R_{\parallel} de la molécule de dioxyde de tellure isolée et celle située à 123cm^{-1} et calculée à 152cm^{-1} au mouvement de translation T_{\parallel} de la molécule de dioxyde de tellure isolée perturbé par le déplacement des atomes de tellure.

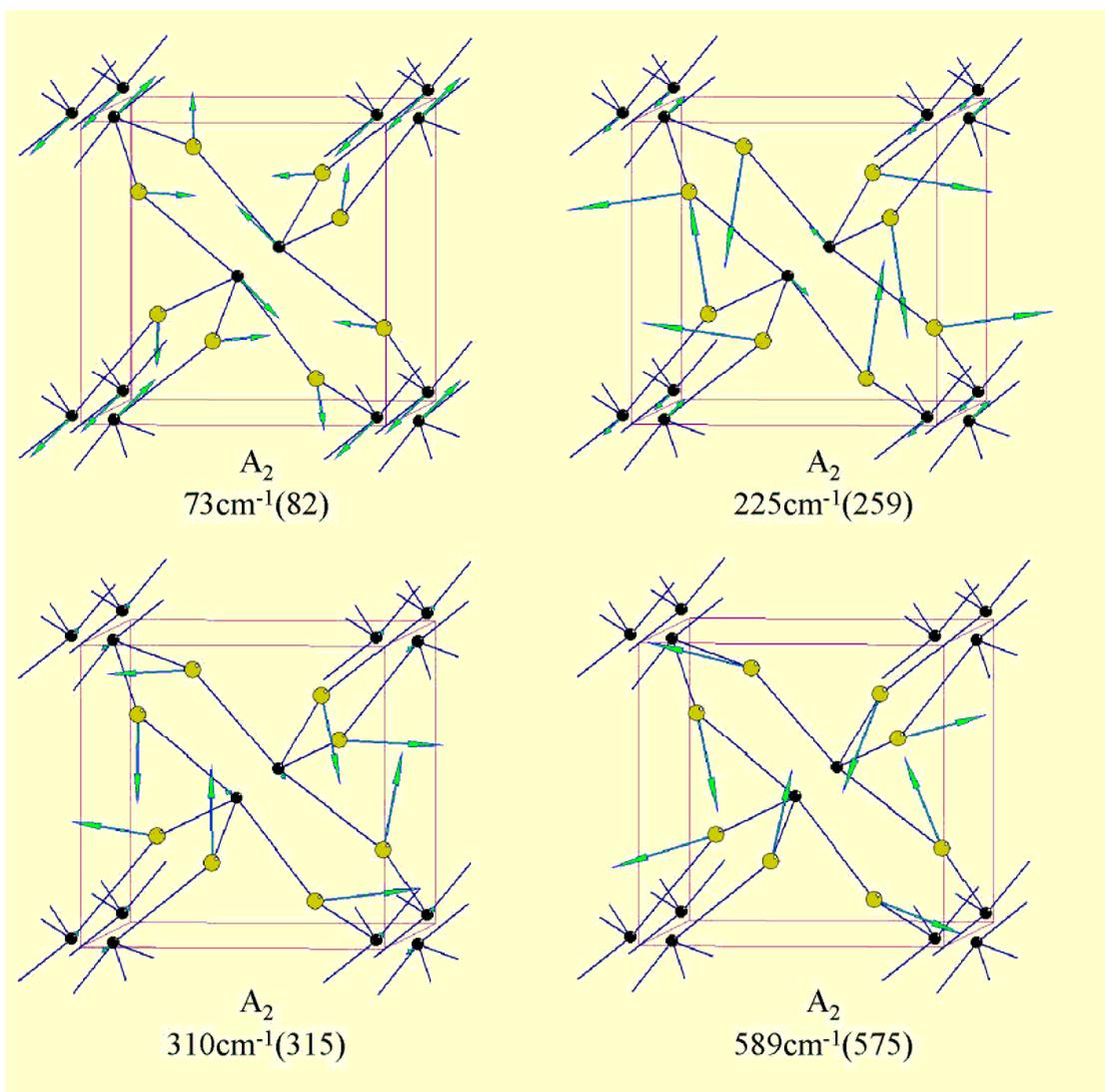


fig.14. Représentation des modes de vibration A_2 de la phase cristallisée paratellurite (les valeurs entre parenthèse correspondent aux fréquences expérimentales).

Les mouvements de vibration des modes A_2 (fig.14.) ne sont plus totalement en phase. En effet, deux entités TeO_2 qui se correspondent par les opérateurs C'_2 et C''_2 vibrent en opposition de phase. De ces différents mouvements, seul celui calculé à 589cm^{-1} correspond à un mode de vibration de la molécule de dioxyde de tellure isolée. Ainsi, la bande située à 575cm^{-1} sur le spectre d'absorption infrarouge et calculée à 589cm^{-1} rappelle le mode d'élongation antisymétrique de la molécule de dioxyde de tellure isolée (ν_3 : fig.11.) avec une légère déformation.

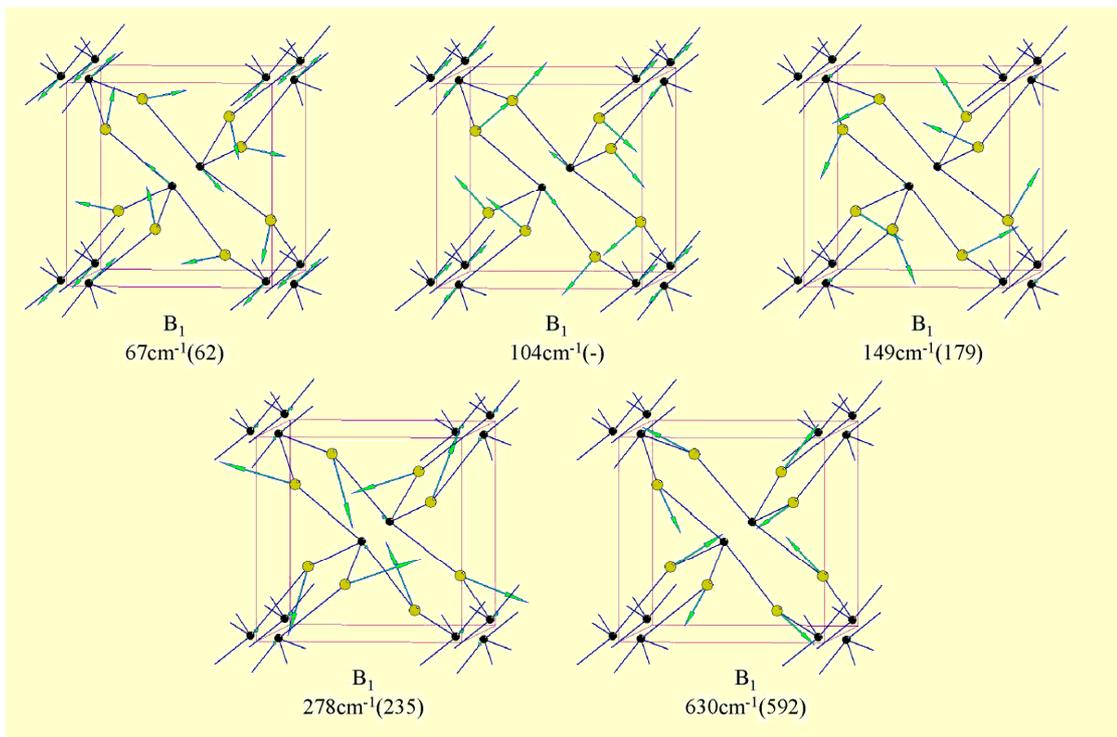


fig.15. Représentation des modes de vibration B_1 de la phase cristallisée paratellurite (les valeurs entre parenthèse correspondent aux fréquences expérimentales).

Les mouvements de vibration des modes B_1 (fig.15.) ne correspondent plus à des mouvements de vibration des entités TeO_2 en phase. En effet, deux entités TeO_2 qui se correspondent par les opérateurs C'_4 et C''_2 vibrent en opposition de phase. Malgré un déphasage différent, le mouvement de vibration correspondant à la bande située à 592cm^{-1} sur le spectre de diffusion Raman et calculée à 630cm^{-1} rappelle la bande située à 575cm^{-1} sur le spectre d'absorption infrarouge et calculée à 589cm^{-1} . De fait cette bande est aussi attribuée au mouvement d'élongation antisymétrique légèrement déformé de la molécule de dioxyde de tellure isolée (ν_3).

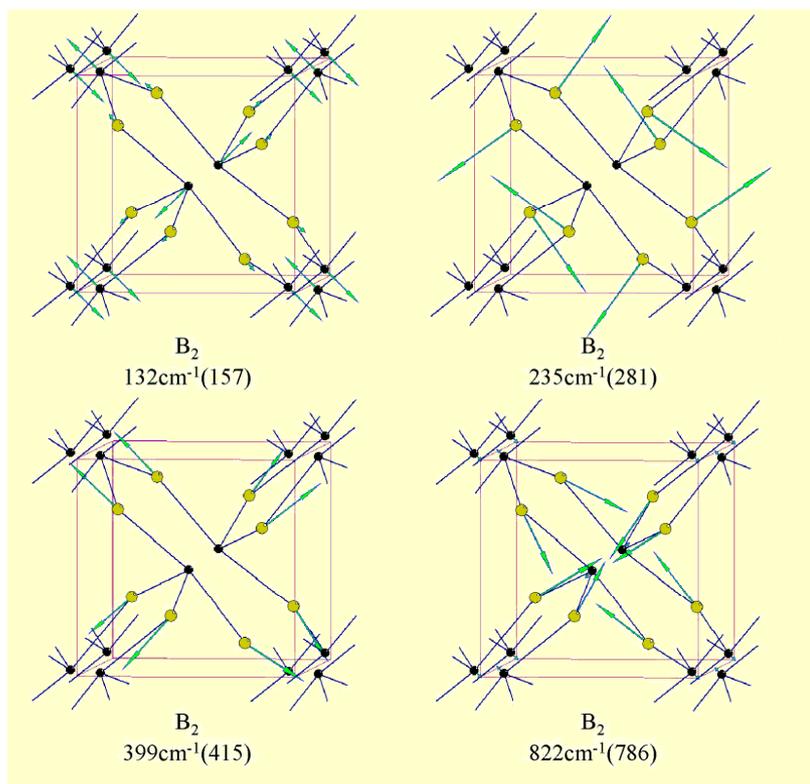


fig.16. Représentation des modes de vibration B_2 de la phase cristallisée paratellurite (les valeurs entre parenthèse correspondent aux fréquences expérimentales).

De la même façon, les modes B_2 sont associés à des mouvements de vibration des entités TeO_2 qui ne vibrent plus en phase par rapport aux opérateurs C_4' et C_2' (fig.16.). Les mouvements de vibration présentent des analogies avec ceux des modes A_1 mais la déformation par rapport aux modes de vibration de la molécule de dioxyde de tellure isolée est bien plus importante. Ainsi, la bande située à 786cm^{-1} (calculée à 822cm^{-1}) peut être attribuée au mode d'élongation symétrique déformé de la molécule de dioxyde de tellure isolée (ν_1) en opposition de phase par rapport aux opérateurs C_4 et C_2 , mais la contribution de la partie moléculaire de ce mode de vibration n'est plus que de 80% dans la fréquence de la bande alors qu'elle était maximale (100%) pour le mode A_1 équivalent.

Les autres modes B_2 sont de la même façon comparables aux modes A_1 à la différence de phase près. Toutefois ils présentent moins d'écart dans leurs fréquences respectives que le mode A_1 situé à 649cm^{-1} et le mode B_2 situé à 786cm^{-1} et sont un peu plus déformés que leurs analogues.

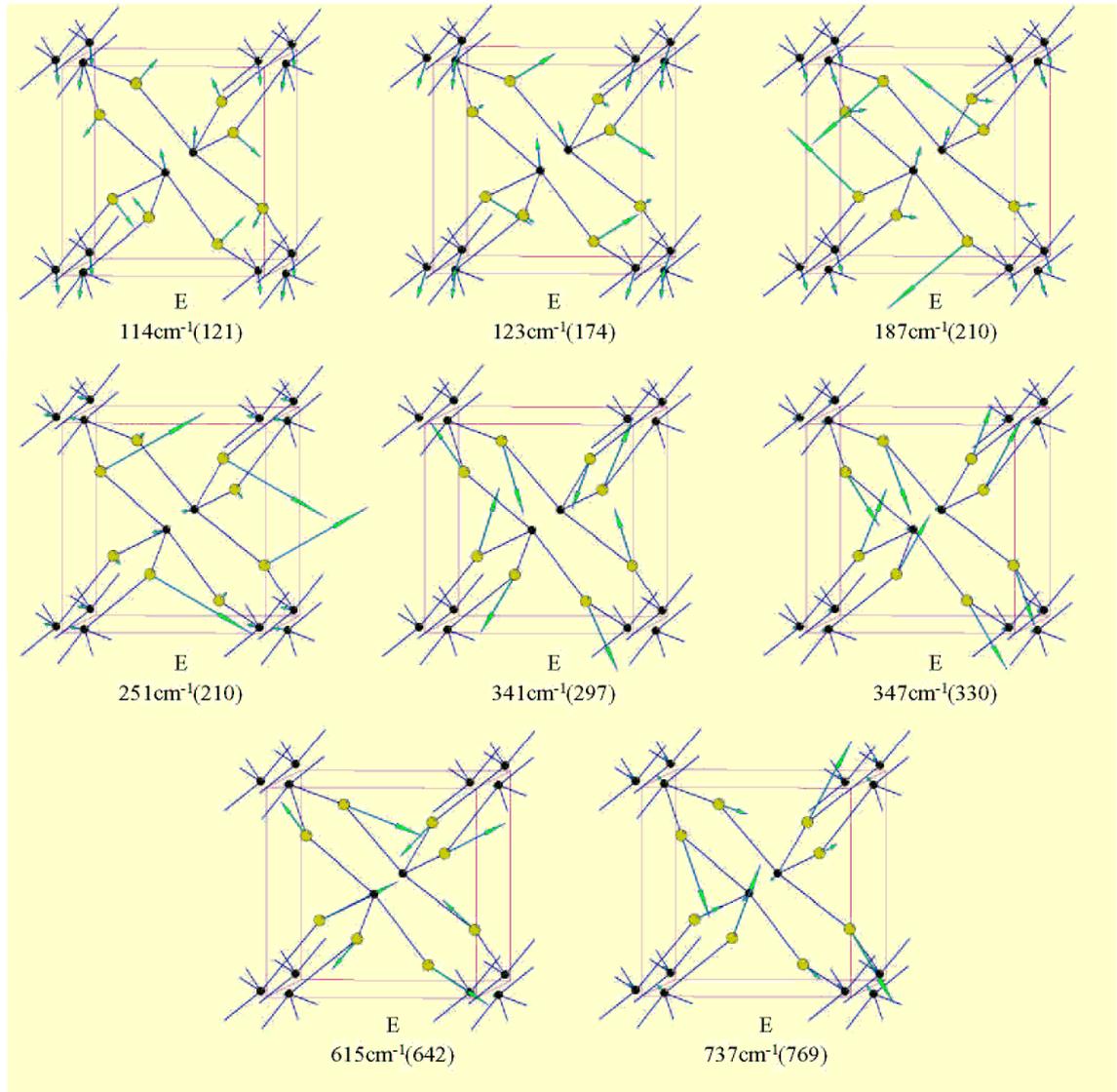


fig.17. Représentation des modes de vibration E de la phase cristallisée paratellurite (les valeurs entre parenthèse correspondent aux fréquences expérimentales).

Les modes de vibration E sont des modes dégénérés, mais, comme leurs deux représentations sont équivalentes, une seule est représentée ici (Fig.17.). Comme précédemment, les modes de vibration E peuvent être décrits comme des mouvements de vibration des entités TeO_2 vibrant en opposition de phase suivant l'opérateur $C_2 (=C_4^2)$. Toutefois, ces modes de vibration sont ceux qui présentent le moins de ressemblance avec les modes de vibration de la molécule de dioxyde de tellure isolée. Néanmoins, la bande située à 642cm^{-1} (calculée à 615cm^{-1}) peut être attribuée au mode d'élongation antisymétrique de la molécule de dioxyde de tellure isolée (ν_3) très déformé. En fait, cette bande contribue

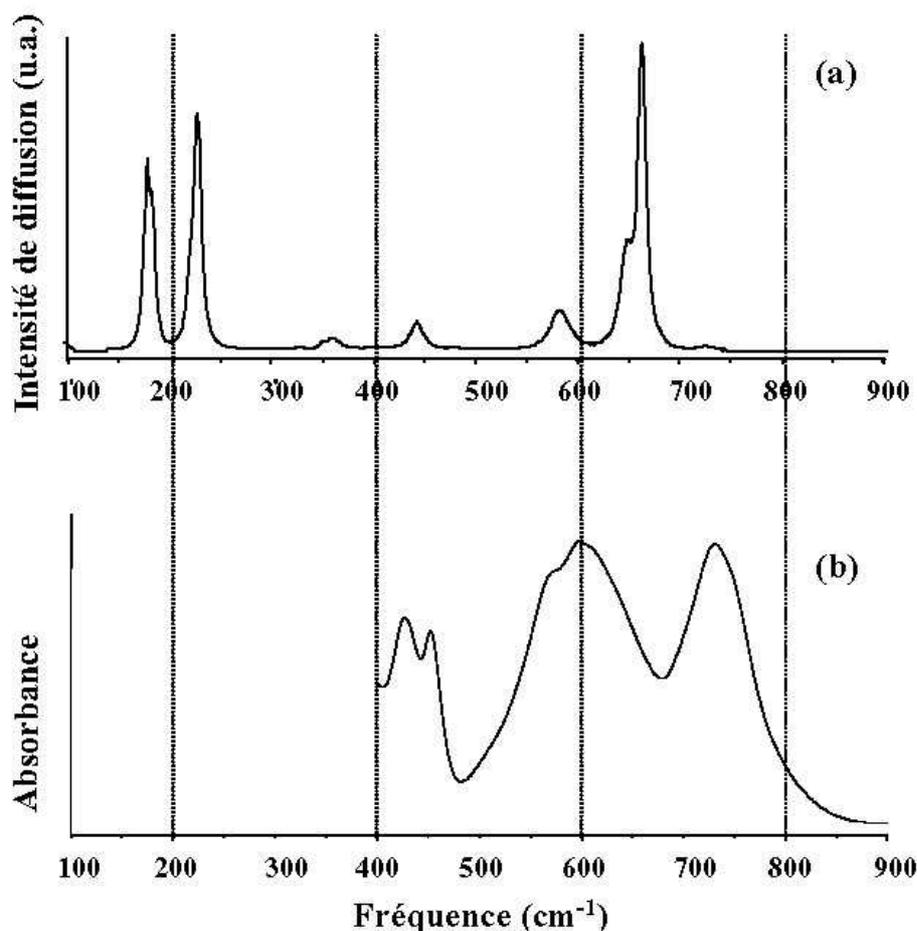
faiblement à la bande intense située à 649cm^{-1} . D'autre part, la bande située à 769cm^{-1} (calculée à 737cm^{-1}) peut être attribuée au mode d'élongation symétrique de la molécule de dioxyde de tellure isolée (ν_1) très déformé.

En définitive, il apparaît que le réseau cristallisé de la phase paratellurite peut être décrit comme un réseau quasi-moléculaire dans lequel les entités TeO_2 sont en équilibre les unes par rapport aux autres. Toutefois, si les interactions entre chaque entité ne sont pas assez importantes pour former des liaisons covalentes, elles le sont suffisamment pour assurer la cohésion du réseau tridimensionnel et ne pas être négligées. Mais, d'un point de vue spectrochimique, nous ne pouvons en aucun cas parler de polymérisation des molécules de dioxyde de tellure dans la structure de la phase cristallisée paratellurite. De plus, si l'unité structurale disphénoïde n'est pas satisfaisante pour décrire la nature chimique de ce réseau tridimensionnel, elle permet d'en donner une bonne description géométrique.

2. La phase tellurite, $\text{TeO}_2\text{-}\beta$.

a) Spectres vibrationnels expérimentaux.

La maille cristalline de la phase tellurite (Orthorhombique : Pbca , D_{2h}^{15} , $Z=8$) contient huit unités TeO_2 soit vingt-quatre atomes. Soixante-douze branches de phonon sont donc attendues et $\Gamma=9A_g+9A_u+9B_{1g}+9B_{1u}+9B_{2g}+9B_{2u}+9B_{3g}+9B_{3u}$ y compris les modes acoustiques ($B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$) (Annexe 2.). La théorie des groupes prévoit trente six modes optiques de vibration Raman actifs ($9A_g+9B_{1g}+9B_{2g}+9B_{3g}$) et vingt quatre modes optiques de vibration infrarouge actifs ($8B_{1u}+8B_{2u}+8B_{3u}$). Comme cette structure présente un centre d'inversion les modes actifs en Raman ne sont pas actifs en infrarouge et vice versa ; il y a donc exclusion infrarouge-Raman.



**fig.18. (a) Spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée tellurite.
 (b) Spectre d'absorption infrarouge de la phase cristallisée tellurite.**

Du fait de l'abaissement de la symétrie par rapport à la phase cristallisée paratellurite, les spectres vibrationnels de la phase tellurite présentent une plus grande richesse de bandes. Ils affichent en particulier une plus grande complexité dans la région 300-500 cm^{-1} .

Le spectre expérimental de diffusion Raman sur poudre de la phase cristallisée tellurite présenté ici (fig.18.a) s'étend de 100 à 900 cm^{-1} . La partie basse du spectre est dominée par deux bandes de fortes intensités relatives de part et d'autre de 200 cm^{-1} (189 et 234 cm^{-1}), tandis que la partie haute du spectre est dominée par une bande intense à 661 cm^{-1} , soit à une fréquence voisine de celle dominant la partie haute du spectre de la phase cristallisée paratellurite, accompagnée d'un épaulement situé à 645 cm^{-1} . Entre ces deux séries de bandes du spectre de diffusion Raman, d'autres bandes plus larges et de moindre intensité sont

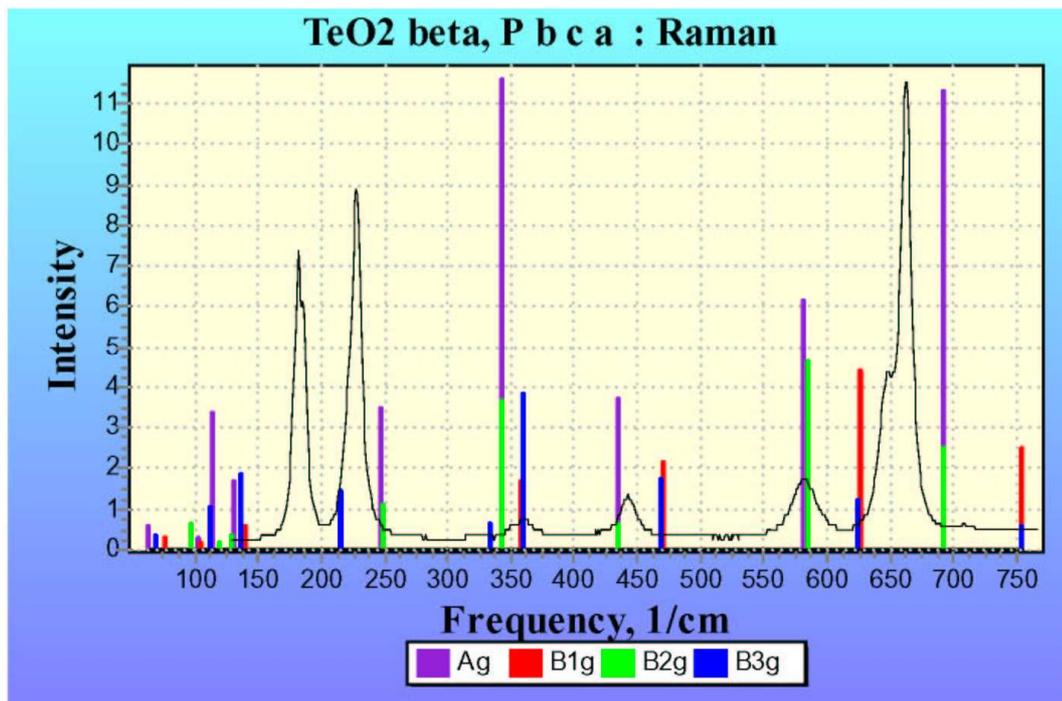
observées, en particulier celles situées à 440 et 580 cm^{-1} qui appartiennent au domaine vierge du spectre de la phase cristallisée paratellurite.

Le spectre expérimental d'absorption infrarouge présenté (fig.18.b) s'étend de 400 à 900 cm^{-1} . Ce spectre présente deux maxima de même magnitude à 600 cm^{-1} à 740 cm^{-1} , le premier est accompagné d'un épaulement à 570 cm^{-1} , et de plus, deux bandes de moindre importance sont observées à 440 et à 455 cm^{-1} ainsi que deux effondrements prononcés de l'absorbance à 470 et 680 cm^{-1} .

b) Modélisation des spectres vibrationnels expérimentaux.

(i) *Spectres vibrationnels modélisés- potentiel appliqué à la phase cristallisée tellurite.*

De la même façon que pour la phase paratellurite nous avons modélisé le spectre de diffusion Raman de la phase tellurite à l'aide du logiciel LADY(fig.19.).



**fig.19. Spectres de diffusion Raman
de la phase cristallisée tellurite expérimental et modélisé.**

Les calculs empiriques de modélisation des spectres vibrationnels de la phase cristallisée tellurite sont réalisés à partir d'un potentiel basé sur le modèle VFF (Valence

Force Field). Les constantes de force reliées aux variations des longueurs de liaisons Te-O (K_{Te-O}) et O-O (K_{O-O}), exprimées en mdyn.Å^{-1} , sont décrites par les mêmes expressions analytiques que celles appliquées pour la modélisation des spectres vibrationnels de la phase cristallisée paratellurite (Annexe 3.). Les valeurs des constantes de force diagonales et non diagonales reliées aux variations des angles entre les liaisons de valence sont présentées ci-dessous (tableau-7.).

	Distances (Å) et angle (°)			Constante de force diagonale	Constante de force non diagonale
O-Te-O	1.8762	2.1529	76.55	0.00	0.20
O-Te-O	1.8762	1.8926	98.80	0.50	0.50
O-Te-O	1.8762	2.0675	89.48	0.00	0.20
O-Te-O	2.1529	1.8926	89.78	0.00	0.20
O-Te-O	2.1529	2.0675	165.93	0.00	0.20
O-Te-O	1.8926	2.0675	90.76	0.00	0.20
Te-O-Te	1.8762	2.1529	103.45	0.10	0.20
Te-O-Te	1.8926	2.0675	140.49	0.10	0.20

tableau-7 Constantes de force des angles de valence diagonales et non diagonales appliquées à la phase tellurite (mdyn.Å.rad^{-2}).

Les valeurs des fréquences calculées et des fréquences expérimentales sont reportées tableau-8. Les trois fréquences calculées égales à zéro et notées (*) pour les fréquences expérimentales correspondent aux modes acoustiques. En fait, elles ne correspondent pas à des vibrations.

A_g		B_{1g}		B_{2g}		B_{3g}		A_u		B_{1u}		B_{2u}		B_{3u}	
ω_{calc}	ω_{exp}														
63	65	77	(-)	69	65	70	(-)	38	(-)	0	(*)	0	(*)	0	(*)
101	106	105	(-)	97	106	111	(-)	82	(-)	63	(-)	82	(-)	29	(-)
114	129	140	(-)	119	129	136	(-)	107	(-)	120	(-)	124	(-)	125	(-)
131	158	215	189	129	158	215	189	201	(-)	155	(-)	197	(-)	159	(-)
247	234	334	(-)	248	234	334	(-)	266	(-)	258	(-)	266	(-)	258	(-)
343	336	358	370	344	336	359	370	363	(-)	285	(-)	362	(-)	286	(-)
436	440	470	490	435	440	469	490	396	455	437	440	397	455	437	440
582	580	626	645	584	580	625	645	575	570	575	570	574	570	577	570
693	661	754	740	692	661	754	740	750	740	670	600	749	740	670	600

tableau-8 Fréquences de vibration calculées et expérimentales pour la phase cristallisée tellurite.

La correspondance des fréquences est moins bonne que dans le cas de la phase cristallisée paratellurite. De plus, les intensités relatives entre les bandes ne se correspondent

pas vraiment non plus. Néanmoins nous sommes en mesure de proposer une interprétation du spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée tellurite.

(ii) *Attribution des bandes des spectres vibrationnels.*

La sphère de coordination des atomes de tellure dans la phase cristallisée tellurite est similaire à celle de la phase cristallisée paratellurite. De fait, elle correspond à une entité disphénoïde déformée. Contrairement à la phase cristallisée paratellurite les entités sont reliées alternativement par sommets et par arêtes entraînant la formation de feuillets caractérisés par la présence de ponts doubles. La séparation entre les feuillets est d'environ 3Å. Ceci a pour conséquence la disparition des constantes de forces des liaisons interfeuillets qui dans le cas de la variété paratellurite assuraient la séparation des fréquences. Ainsi, les modes A_g et B_{2g} d'une part et les modes B_{1g} et B_{3g} d'autre part sont confondus.

Par ailleurs, l'attribution des bandes de vibration de la partie haute du spectre va ressembler à celle du spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée paratellurite (ce qui n'est pas incohérent au vu de la ressemblance de l'environnement des atomes de tellure et donc du spectre de diffusion Raman). La bande de vibration calculée à 754cm^{-1} , située à 740cm^{-1} et attribuée aux modes de vibration B_{1g} et B_{3g} , correspond à un mouvement d'élongation symétrique déformé de l'entité TeO_2 (analogue au mode de vibration ν_1 de la molécule de dioxyde de tellure isolée). Ce mouvement rappelle ceux attribués aux bandes de vibration situées à 769 et 786cm^{-1} des spectres vibrationnels de la phase cristallisée paratellurite.

La bande de vibration calculée à 692cm^{-1} , située à 661cm^{-1} et attribuée aux modes de vibration A_g et B_{2g} , correspond aussi à un mouvement d'élongation symétrique déformé de l'entité TeO_2 (analogue au mode de vibration ν_1 de la molécule de dioxyde de tellure isolée) mais les entités TeO_2 vibrent cette fois en phase. Ce mouvement rappelle celui attribué à la bande de vibration dominante du spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée paratellurite (649cm^{-1}). Cette bande est la plus intense du spectre de diffusion Raman de la variété tellurite.

La bande de vibration calculée à 626cm^{-1} , située à 645cm^{-1} et attribuée aux modes de vibration B_{1g} et B_{3g} , correspond à un mouvement d'élongation antisymétrique déformé de

l'entité TeO_2 (mode de vibration ν_3 de la molécule de dioxyde de tellure isolée). Ce mouvement rappelle celui attribué à la bande de vibration de très faible intensité située à 642cm^{-1} dans le spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée paratellurite sauf que dans celui de la phase cristallisée tellurite son intensité est beaucoup plus importante et ainsi la bande dominante possède un épaulement.

La bande de vibration calculée à 582cm^{-1} , située à 580cm^{-1} et attribuée aux modes de vibration A_g et B_{2g} , correspond à un mouvement d'élongation antisymétrique déformé de l'entité TeO_2 (mode de vibration ν_3 de la molécule de dioxyde de tellure isolée). Ce mouvement rappelle ceux attribués aux bandes de vibration situées à 575 et 592cm^{-1} des spectres vibrationnels de la phase cristallisée paratellurite.

Dans le même temps, le spectre de diffusion Raman indique la différence notable qui existe entre les structures des deux variétés paratellurite et tellurite, c'est à dire la présence de ponts doubles dans la structure de la variété tellurite. Ainsi, les bandes de vibration calculées à 436 et 470cm^{-1} , situées à 440 et 480cm^{-1} , soit dans la zone vierge de bande du spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée paratellurite, correspondent aux mouvements de vibration symétrique des ponts doubles $\text{Te}\langle\text{O}\rangle\text{Te}$. Elles sont attribuées respectivement aux doublets $A_g\text{-}B_{2g}$ et $B_{1g}\text{-}B_{3g}$. Quant aux bandes de vibration calculées à 343 et 358cm^{-1} , situées à 336 et 370cm^{-1} , elles correspondent à des mouvements de déformations des ponts doubles. Elles sont attribuées respectivement aux doublets $A_g\text{-}B_{2g}$ et $B_{1g}\text{-}B_{3g}$.

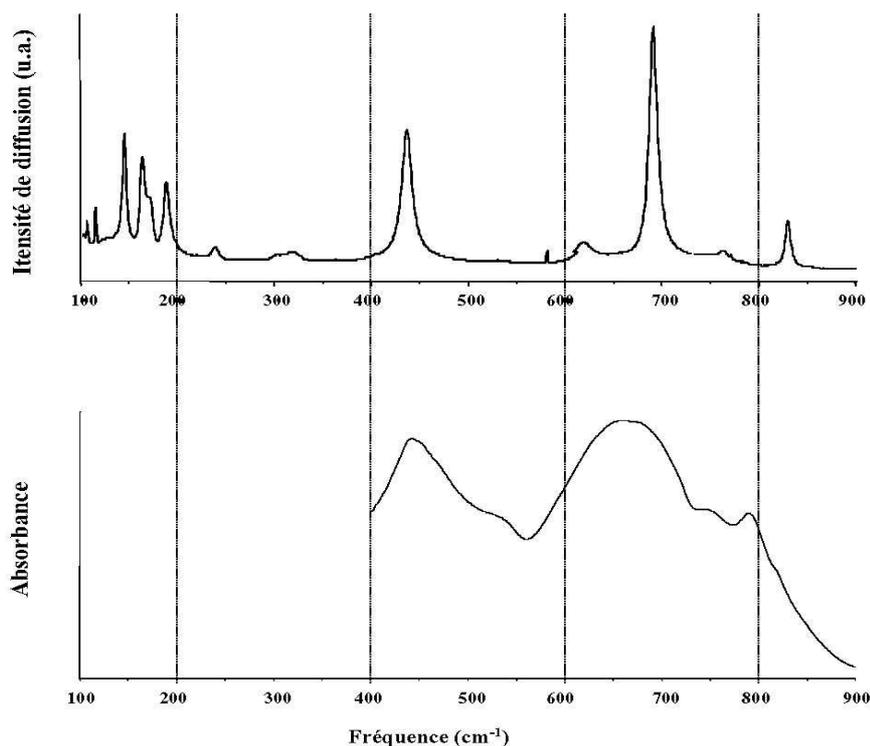
Il est important de noter que expérimentalement les intensités des bandes de vibration des spectres de diffusion Raman attribuées aux mouvement d'élongation des ponts doubles (vers 450cm^{-1}) sont beaucoup plus faibles que les intensités des bandes attribuées aux mouvements d'élongation des liaisons terminales (vers $600\text{-}800\text{cm}^{-1}$). Cette propriété provient essentiellement de l'asymétrie des ponts doubles. En effet, les intensités des bandes de vibration attribuées aux mouvements des ponts sont dépendantes des différences entre les propriétés de polarisabilité électronique des deux liaisons participant à un pont. Ainsi, dans le cas où les ponts deviendraient symétriques, la bande de vibration attribuée au mouvement d'élongation symétrique des ponts serait très intense et au contraire la bande attribuée au mouvement antisymétrique serait quasi-inexistante. L'exemple typique de ce phénomène est le spectre de diffusion Raman de la variété α du quartz lequel est dominé par une bande très intense à 460cm^{-1} attribuée au mouvement d'élongation symétrique des ponts tandis que la

bande attribuée au mouvement antisymétrique est presque invisible [75]. Une des conséquences est que le rapport entre les intensités des bandes attribuées au mouvement de vibration symétrique des ponts et au mouvement d'élongation symétrique des liaisons terminales s'inverse avec la symétrisation des ponts.

3. La phase $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$.

a) Spectres vibrationnels expérimentaux.

La maille cristalline de la phase $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ (Orthorhombique : $P2_12_12_1$, D_2^4 , $Z=4$) contient quatre unités TeO_2 soit douze atomes. Trente six branches de phonons sont donc attendues et $\Gamma=9A_1+9B_1+9B_2+9B_3$ y compris les modes acoustiques ($B_1+B_2+B_3$). La théorie des groupes prévoit trente trois vibrations actives Raman ($9A_1+8B_1+8B_2+8B_3$) et vingt-quatre vibrations actives infrarouge ($8B_1+8B_2+8B_3$) (Annexe 2.).



**fig.20. (a) Spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$.
(b) Spectre d'absorption infrarouge de la phase cristallisée $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$.**

Le spectre expérimental de diffusion Raman de la phase cristallisée $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ présenté (fig.20.a) s'étend de 100 à 900 cm^{-1} . La partie basse du spectre est dominée par trois bandes relativement intenses en dessous de 200 cm^{-1} , tandis que la partie haute du spectre est dominée par une bande intense à 683 cm^{-1} , soit dans la même région que la bande dominante la partie haute du spectre de la phase cristallisée paratellurite. Par contre, le spectre de diffusion Raman se démarque des spectres de diffusion Raman des deux autres variétés polymorphiques (paratellurite et tellurite) du dioxyde de tellure par la présence d'une bande intense à 426 cm^{-1} . Dans ce spectre, nous observons aussi une bande assez intense à 820 cm^{-1} , soit à une fréquence plus élevée que toutes les bandes des spectres vibrationnels des phases cristallisées paratellurite et tellurite.

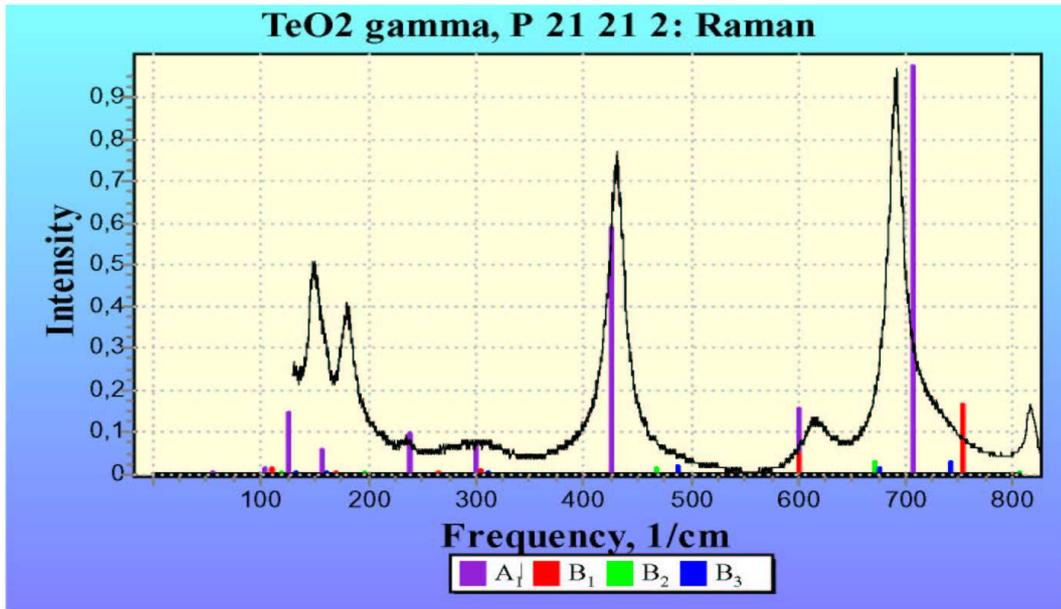
Le spectre expérimental d'absorption infrarouge présenté (fig.20.b) s'étend de 400 à 900 cm^{-1} . Ce spectre présente deux maxima de même magnitude à 440 et 675 cm^{-1} . De plus, trois bandes larges qui se recouvrent mutuellement sont observées à 540, 752 et à 795 cm^{-1} au-delà de 900 cm^{-1} l'absorbance devient nulle.

b) Modélisation des spectres vibrationnels expérimentaux.

(i) *Spectres vibrationnels modélisés- potentiel appliqué à la phase cristallisée $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$*

De la même façon que pour les phases paratellurite et tellurite, nous avons modélisé le spectre de diffusion Raman de la phase $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ à l'aide du logiciel LADY(fig.21.).

Pour réaliser, les calculs empiriques de modélisation des spectres vibrationnels de la phase cristallisée $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$, nous avons utilisé un potentiel basé sur le modèle VFF. Les constantes de force reliées aux variations des liaisons Te-O ($K_{\text{Te-O}}$) et O-O ($K_{\text{O-O}}$), exprimées en $\text{mdyn.}\text{\AA}^{-1}$, sont décrites par les expressions analytiques utilisées pour modéliser les spectres vibrationnels des phases cristallisées paratellurite et tellurite. Ces deux expressions rendent compte des courbes $K_{\text{Te-O}}(l_{\text{Te-O}})$ et $K_{\text{O-O}}(l_{\text{O-O}})$ déterminées au laboratoire (Annexe 3.). Les valeurs des constantes de force reliées aux variations des angles entre les liaisons de valence diagonales et non diagonales appliquées sont présentées ci-dessous (tableau-9.).



**fig.21. Spectres de diffusion Raman
de la phase cristallisée TeO₂- γ expérimental et modélisé.**

	Distances (Å) et angle (°)	Constante de force diagonale	Constante de force non diagonale
O-Te-O	1.8594 1.9482 99.12	0.50	0.30
O-Te-O	1.8594 2.0193 91.70	0.15	0.20
O-Te-O	1.8594 2.1973 91.83	0.00	0.20
O-Te-O	1.9482 2.0193 77.51	0.15	0.20
O-Te-O	1.9482 2.1973 76.11	0.00	0.00
O-Te-O	2.0193 2.1973 153.61	0.00	0.00
Te-O-Te	1.8594 2.1973 133.14	0.00	0.20
Te-O-Te	1.9482 2.0193 125.10	0.15	0.15

**tableau-9 Constantes de force des angles de valence diagonales et non diagonales
appliquées à la phase TeO₂- γ (mdyn.Å.rad⁻²).**

La correspondance entre les spectres expérimentaux et calculés est satisfaisante que ce soit pour la position des bandes de vibration ou pour leur intensité (fig.21. et tableau-10.). Les deux fréquences calculées égales à zéro et notées (*) pour les fréquences expérimentales correspondent aux modes acoustiques. En fait, elles ne correspondent pas à des vibrations.

A ₁		B ₁		B ₂		B ₃	
ω_{calc}	ω_{exp}	ω_{calc}	ω_{exp}	ω_{calc}	ω_{exp}	ω_{calc}	ω_{exp}
55	66	0	(*)	0	(*)	0	(*)
104	(?)77	111	(-)	83	(?)77	95	(-)
125	116	131	(-)	119	(-)	133	(-)
156	140	170	174	196	(-)	162	(-)
239	226	266	(-)	225	(-)	225	(-)
301	307	305	291	342	(-)	312	(-)
424	426	441	440	468	(-)	487	(-)
601	611	614	645	671	675	676	(-)
706	683	753	752	806	812	742	(-)

tableau-10 Fréquences de vibration calculées et expérimentales pour la phase cristallisée TeO₂- γ .

(ii) *Attribution des bandes des spectres vibrationnels*

La structure de la phase cristallisée TeO₂- γ est caractérisée par des chaînes hélicoïdales infinies dans lesquelles chaque atome de tellure est relié à trois atomes d'oxygène pour former des ponts simples Te-O(2)-Te et une liaison terminale avec un atome d'oxygène (O(1)). Pour vérifier la réalité chimique d'une telle description, nous avons évalué l'influence des liaisons terminales et des interactions à l'intérieur des chaînes hélicoïdales par rapport à la fréquence et à l'énergie des bandes de vibration de la phase cristallisée TeO₂- γ .

	Potentiel de la phase TeO ₂ - γ (ω_{calc})	Potentiel des interactions Te-O terminales ($\omega_{\text{Te-O}}$)	Potentiel des chaînes infinies ($\omega_{\text{chaînes}}$)	$\frac{\omega_{\text{Te-O}}}{\omega_{\text{calc}}}$	$\frac{\omega_{\text{chaînes}}}{\omega_{\text{calc}}}$	$\frac{\omega_{\text{Te-O}}^2}{\omega_{\text{calc}}^2}$	$\frac{\omega_{\text{chaînes}}^2}{\omega_{\text{calc}}^2}$
A ₁	55	0	0	0,00	0,00	0,00	0,00
	104	0	0	0,00	0,00	0,00	0,00
	125	0	7	0,00	0,06	0,00	0,00
	156	0	101	0,00	0,65	0,00	0,42
	239	0	181	0,00	0,76	0,00	0,57
	301	0	257	0,00	0,85	0,00	0,73
	426	0	405	0,00	0,95	0,00	0,90
	601	0	570	0,00	0,95	0,00	0,90
	704	656	681	0,93	0,97	0,87	0,94
B ₁	0	0	0	0,00	0,00	0,00	0,00
	111	0	0	0,00	0,00	0,00	0,00
	131	0	7	0,00	0,05	0,00	0,00
	170	0	101	0,00	0,59	0,00	0,35
	266	0	181	0,00	0,68	0,00	0,46
	305	0	257	0,00	0,84	0,00	0,71
	441	0	405	0,00	0,92	0,00	0,84
	600	0	570	0,00	0,95	0,00	0,90
	753	656	681	0,87	0,90	0,76	0,82
B ₂	0	0	0	0,00	0,00	0,00	0,00
	83	0	0	0,00	0,00	0,00	0,00
	119	0	6	0,00	0,05	0,00	0,00
	196	0	116	0,00	0,59	0,00	0,35
	225	0	143	0,00	0,64	0,00	0,40
	342	0	278	0,00	0,81	0,00	0,66
	468	0	432	0,00	0,92	0,00	0,85
	671	0	641	0,00	0,96	0,00	0,91
	806	656	746	0,81	0,93	0,66	0,86
B ₃	0	0	0	0,00	0,00	0,00	0,00
	95	0	0	0,00	0,00	0,00	0,00
	133	0	6	0,00	0,05	0,00	0,00
	162	0	116	0,00	0,72	0,00	0,51
	225	0	143	0,00	0,64	0,00	0,40
	312	0	278	0,00	0,89	0,00	0,79
	487	0	432	0,00	0,89	0,00	0,79
	676	0	641	0,00	0,95	0,00	0,90
	742	656	746	0,88	1,01	0,78	1,01

tableau-11 Fréquences calculées (ω en cm^{-1}) et influence des constantes de force des liaisons terminales (1,86Å) et des chaînes infinies par rapport au potentiel utilisé pour modéliser les spectres vibrationnels de la phase cristallisée TeO₂- γ .

Les constantes de force des liaisons Te-O terminales interviennent très fortement dans la fréquence et dans l'énergie de la bande de vibration la plus haute en fréquence de chaque représentation irréductible du groupe D₂ (entre 81 et 93% de la fréquence et entre 66 et 87% de l'élasticité de ces bandes de vibration).

Les interactions intrachaînes hélicoïdales infinies (fig.9.) sont responsables pour au moins 89% des fréquences et 79% de l'élasticité des bandes de vibration de la partie haute du spectre (au delà de 400cm^{-1}) et pour plus de moitié des fréquences et d'un tiers de l'énergie des bandes de vibration de la région ($150\text{-}400\text{cm}^{-1}$). Compte tenu de ces informations nous allons décrire les différents mouvements de vibration calculés sur la base des ponts intrachaînes et des liaisons terminales Te-O(1) ($1,86\text{\AA}$). Sur les figures suivantes (fig.22.-fig.25.), les ponts intrachaînes relativement symétriques ($1,94\text{-}2,02\text{\AA}$) sont ceux qui mettent en jeu les atomes d'oxygène visualisés en bordeaux (O(2)). Les liaisons Te-O(1) participent dans des ponts très asymétriques ($1,86\text{-}2,20\text{\AA}$), soit des ponts avec une interaction faible. De fait, ces liaisons doivent être regardée comme des liaisons terminales. Elles mettent en jeu les atomes d'oxygène visualisés en vert (O(1)).

Les modes A_1 (fig.22.) correspondant aux modes totalement symétriques représentent les vibrations en phase des fragments de la structure cristallisée $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$. Pour ces modes de vibration, les déplacements de chaque atome d'oxygène du même type sont équivalents. Nous ne décrivons en détail que les trois vibrations de plus haute fréquence (426 , 600 et 706cm^{-1}). La vibration située à 683cm^{-1} sur le spectre de diffusion Raman, calculée à 706cm^{-1} , correspond au mode d'élongation en phase des liaisons Te-O(1) ($1,86\text{\AA}$), ce qui justifie la forte intensité de cette bande. En effet, le mouvement d'étirement de cette liaison contribue pour 93% dans la fréquence et pour 87% dans l'élasticité de cette bande de vibration. Les autres interactions Te-O ne participent aucunement à cette bande de vibration.

La vibration de fréquence 611cm^{-1} du spectre de diffusion Raman, calculée à 600cm^{-1} , correspond essentiellement au mouvement de vibration antisymétrique des ponts Te-O(2)-Te, lesquels sont les plus symétriques de tous les ponts observés dans les structures des variétés polymorphiques du dioxyde de tellure.

La vibration située à 426cm^{-1} sur le spectre de diffusion Raman, calculée à la même fréquence de 426cm^{-1} , correspond au mouvement de vibration symétrique des ponts Te-O(2)-Te en phase. La forte intensité de cette bande, presque aussi intense que la bande située à 683cm^{-1} , est justifiée par la symétrie relativement importante de ces ponts et par le fait qu'ils vibrent en phase. En effet, l'intensité d'un mouvement de vibration d'un pont est reliée à la différence entre les propriétés de polarisabilité des deux liaisons participant à ce pont. Ainsi, plus le pont est symétrique plus la bande associée au mouvement de vibration symétrique est

intense et plus celle associée au mouvement antisymétrique est faible. C'est bien ce que nous observons dans le spectre de la phase $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$.

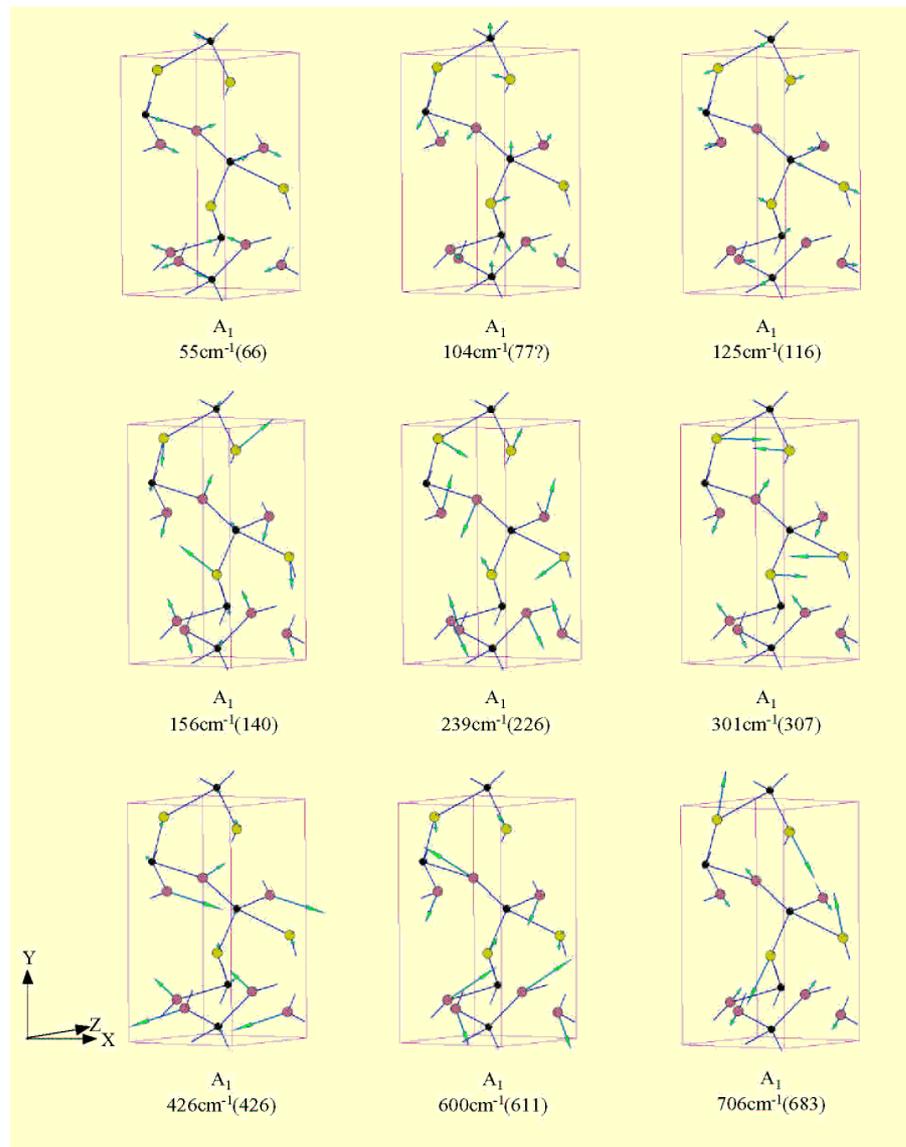


fig.22. Représentation des modes de vibration A_1 de la phase cristallisée $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ (les valeurs entre parenthèse correspondent aux fréquences expérimentales).

Les autres vibrations correspondent à des mouvements de déformation du réseau qui sont plus délicats à décrire. Toutefois, nous pouvons remarquer que dans la région 150 à 400cm^{-1} , ils sont pour partie associables à des mouvements de déformation des chaînes hélicoïdales infinies. Dans cette région participent aussi les interactions Te-O et O-O intermoléculaires. Les bandes de vibration de la région la plus basse du spectre de diffusion

Raman sont attribuables aux mouvements de déformation intermoléculaire et aux mouvements des atomes de tellure.

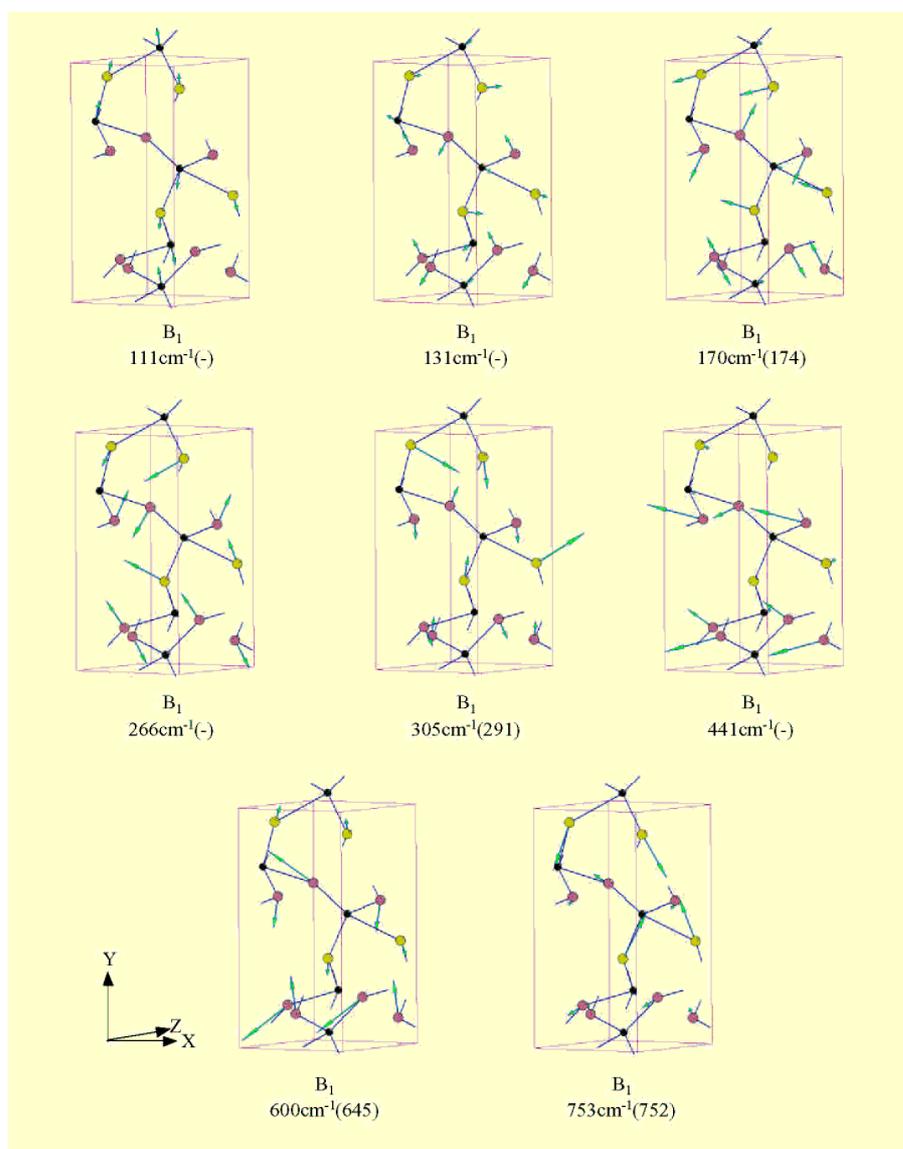


fig.23. Représentation des modes de vibration B_1 de la phase cristallisée $TeO_2\text{-}\gamma$ (les valeurs entre parenthèse correspondent aux fréquences expérimentales).

Les modes B_1 (fig.23.) correspondent à des mouvements de vibration en opposition de phase par rapport aux opérateurs $C_2(x)$ et $C_2(y)$. La vibration observée à 752cm^{-1} , calculée à 753cm^{-1} correspond au mouvement d'élongation antisymétrique par rapport à ces opérateurs des liaisons terminales Te-O(1). En effet celles-ci participent à 87% dans la fréquence et à 76% dans l'élasticité de la vibration. Les vibrations calculées à 441cm^{-1} et à 600cm^{-1} (situées

à 645cm^{-1}) sont analogues respectivement aux mouvements de vibration de fréquence à 426 et à 611cm^{-1} , calculée à 426 et à 600cm^{-1} , avec une opposition de phase par rapport aux opérateurs $C_2(x)$ et $C_2(y)$. Les autres vibrations de symétrie B_1 sont attribuées à des mouvements de déformation des chaînes, à des mouvements interchaînes ou à des mouvements des atomes de tellure. Les fréquences de ces vibrations se situent dans la même région spectrale que leurs homologues de symétrie A_1 .

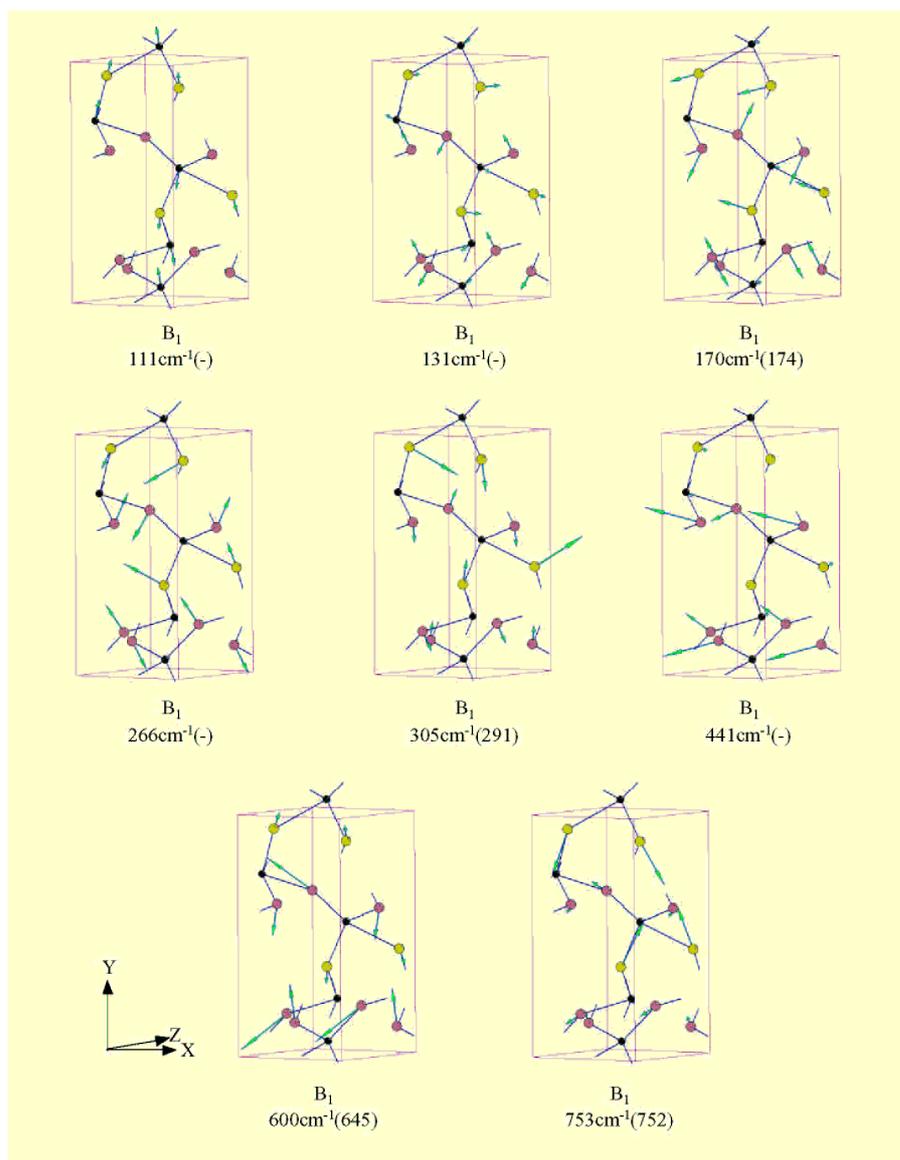


fig.24. Représentation des modes de vibration B_2 de la phase cristallisée $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ (les valeurs entre parenthèse correspondent aux fréquences expérimentales).

Les modes B_2 (fig.24.) correspondent à des mouvements de vibration en opposition de phase par rapport aux opérateurs $C_2(x)$ et $C_2(z)$.

La vibration située à 812cm^{-1} , calculée à 806cm^{-1} correspond au mouvement d'élongation antisymétrique des liaisons terminales Te-O(1) par rapport à ces opérateurs. En effet celles-ci participent à 81% dans la fréquence et à 66% dans l'élasticité de la vibration. Pour le reste, le mouvement de vibration antisymétrique des ponts Te-O(2)-Te participe pour 12% dans la fréquence de la vibration.

la vibration située à 675cm^{-1} , calculée à 671cm^{-1} , correspond à des mouvements d'élongation des liaisons Te-O(2) courtes ($1,94\text{Å}$) et longues ($2,02\text{Å}$) pour 96% dans la fréquence et pour 91% dans l'élasticité de la vibration.

la vibration calculée à 468cm^{-1} correspond à un mouvement de vibration symétrique des ponts Te-O(2)-Te, le déplacement des atomes d'oxygène visualisés en vert n'étant qu'une résultante de ce mouvement.

Dans la région 150 à 400cm^{-1} , les vibrations correspondent à des mouvements de déformation des chaînes hélicoïdales infinies et à des mouvements de vibration intermoléculaires. Les bandes de vibration de la région la plus basse du spectre de diffusion Raman (en dessous de 150cm^{-1}) sont attribuables à des mouvements de déformation intermoléculaire et aux mouvements des atomes de tellure.

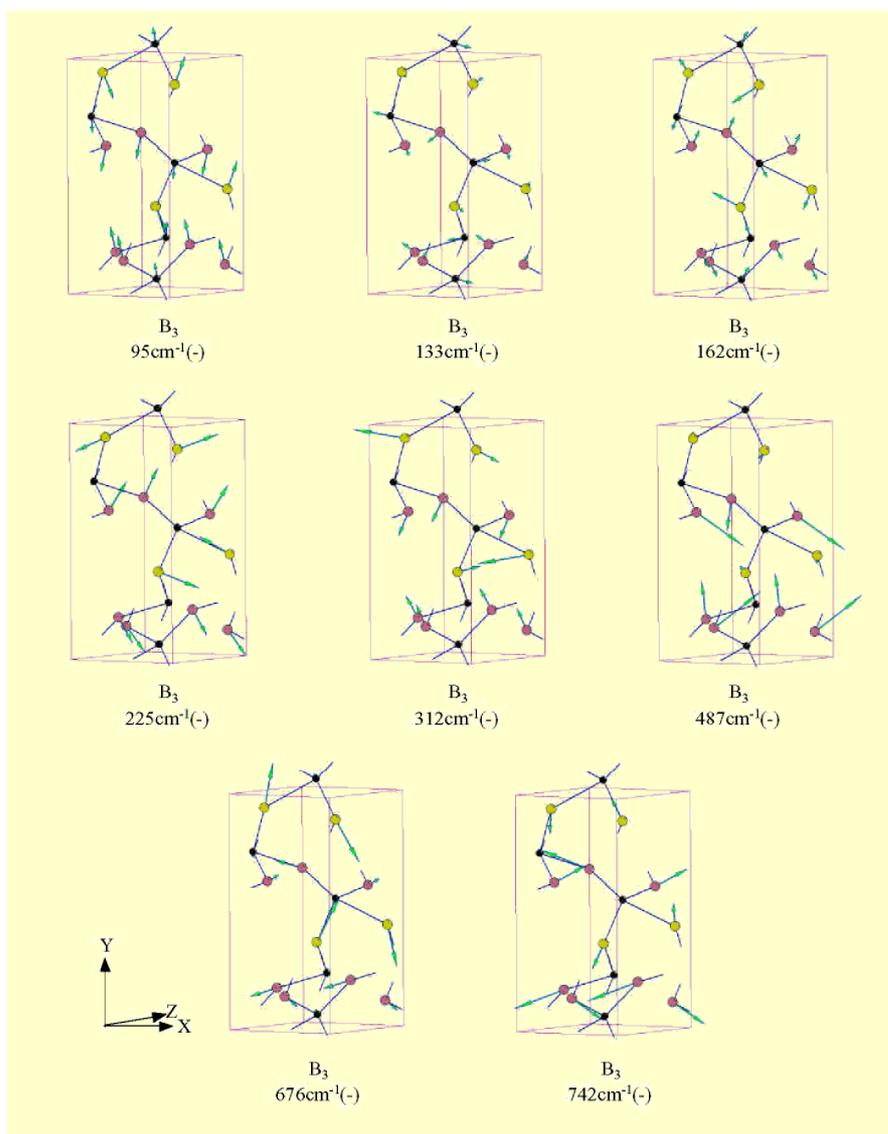


fig.25. Représentation des modes de vibration B_3 de la phase cristallisée $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ (les valeurs entre parenthèse correspondent aux fréquences expérimentales).

Les modes B_3 (fig.25.) correspondent à des mouvements de vibration en opposition de phase par rapport aux opérateurs $C_2(y)$ et $C_2(z)$.

La vibration calculée à 742cm^{-1} correspond au mouvement d'élongation antisymétrique des liaisons terminales par rapport à ces opérateurs. Celles-ci participent à 88% dans la fréquence et à 78% dans l'élasticité de la vibration.

La vibration calculée à 676cm^{-1} correspond à des mouvements d'élongation des liaisons $\text{Te-O}(2)$ courtes ($1,94\text{\AA}$) et longues ($2,02\text{\AA}$) pour 85% dans la fréquence et pour 73%

dans l'élasticité de la vibration. En cela elle se rapproche de la vibration B_1 située à 675cm^{-1} et calculée à 671cm^{-1} , mais elle se différencie de cette dernière par une contribution plus importante des interactions O-O.

La vibration calculée à 487cm^{-1} correspond, comme toutes les bandes situées entre 400 et 500cm^{-1} , à un mouvement de vibration symétrique des ponts Te-O-Te les plus symétriques, le déplacement des atomes d'oxygène visualisé en vert n'étant qu'une résultante de ce mouvement.

Les mouvements de vibration des bandes calculées à moins de 400cm^{-1} doivent être décrits selon le même schéma que les autres modes de vibration.

(iii) *Interprétation de l'attribution des bandes de vibration.*

Une bande intense dans la région des hautes fréquences du spectre de diffusion Raman d'un oxyde cristallin doit nécessairement être reliée à un mouvement d'élongation de liaisons covalentes X-O non-pontantes, ou terminales. De plus, si en même temps il n'y pas de bande intense dans la région des fréquences moyennes de ce spectre, alors nous pouvons penser qu'il n'y a pas de pont X-O-X covalent dans cette structure. Ceci est clairement le cas des spectres de diffusion Raman des phases cristallisées paratellurite et tellurite qui sont dominés par une bande intense dans la région des hautes fréquences et qui ne possèdent que des bandes faibles dans la région des fréquences moyennes. Donc, s'il existe des liaisons Te-O terminales covalentes dans les structures de ces phases cristallisées, ces liaisons ne participent pas d'un point de vue spectrochimique à la formation de pont. Les structures de ces phases reposent alors essentiellement sur des entités TeO_2 quasi-isolées.

Par contre, si un spectre de diffusion Raman présente simultanément une bande intense dans la région des hautes fréquences et une autre dans la région des fréquences moyennes, il existe alors des liaisons X-O covalentes ainsi que des ponts X-O-X à caractère covalent dans la structure de la phase considérée. Ceci est typique des structures des silicates et cette fois il n'est plus question de réseau quasi-moléculaire.

Nous constatons dans le spectre de diffusion Raman de la variété $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ la présence d'une bande intense de fréquence à 426cm^{-1} , attribuée au mouvement de vibration symétrique des ponts Te-O(2)-Te avec son pendant antisymétrique à 611cm^{-1} . Une telle situation est

analogue à celle observée pour les spectres de diffusion Raman des réseaux cristallisés à base de silice. Ces réseaux sont caractérisés par la présence de ponts Si-O-Si hautement symétriques. Dans le cas bien connu de la variété α du quartz [75], nous observons dans le spectre de diffusion Raman deux bandes de vibration situées à 460 et 1085 cm^{-1} . La bande située à 460 cm^{-1} est la plus intense du spectre de diffusion Raman, elle est attribuée au mouvement de vibration symétrique du pont Si-O-Si alors que l'autre, de très faible intensité, est attribuée à son mouvement antisymétrique.

Par ailleurs, la partie haute des spectres vibrationnels est marquée par une forte contribution des mouvements de vibrations des liaisons terminales Te-O(1). Lesquelles lorsqu'elles vibrent totalement en phase produisent la bande la plus intense du spectre.

A partir des mouvements de vibration de ces deux éléments structuraux, à savoir les ponts Te-O(2)-Te et les liaisons terminales Te-O(1), il est possible de décrire les principales caractéristiques des spectres vibrationnels de la phase cristallisée $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$. Nous pensons donc que l'importance des ponts Te-O(2)-Te dans les spectres vibrationnels montre l'aptitude de la molécule TeO_2 à polymériser. Ainsi, d'un point de vue spectrochimique l'existence des chaînes hélicoïdales infinies rencontrées dans la structure de la phase cristallisée $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ n'est pas qu'une vue de l'esprit à la différence des unités disphénoïdes des phases cristallisées paratellurite et tellurite. Ces chaînes possèdent une existence chimique et sont représentatives de la nature du réseau cristallisé.

II. Etude structurale du verre de dioxyde de tellure.

En partant du principe que l'arrangement à courte distance des phases cristallisées et vitreuses d'un composé donné est gouverné par les mêmes principes chimiques de base, il est généralement admis que les fragments structuraux constituant les réseaux cristallisés et vitreux sont similaires. La phase vitreuse est alors fréquemment considérée comme déformée par rapport à la phase cristallisée parente. Evidemment la situation devient équivoque quand il existe non pas une mais plusieurs phases cristallisées ; c'est le cas pour le dioxyde de tellure. Qui plus est, la présence d'une paire électronique libre sur l'atome de tellure complique l'arrangement à courte distance autour de cet atome en rendant la première sphère de coordination autour de l'atome de tellure hautement asymétrique.

Deux variétés cristallisées du dioxyde de tellure sont connues depuis de nombreuses années : les phases paratellurite $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$, et tellurite $\text{TeO}_2\text{-}\beta$. La constitution de la phase vitreuse a, sans ambiguïté aucune, toujours été discutée en terme des fragments structuraux de la phase cristallisée paratellurite. Ce sentiment général est renforcé par l'absence de la variété tellurite dans le processus de cristallisation du verre.

Cependant, la découverte récente, au laboratoire, de deux autres structures possibles du dioxyde de tellure, les variétés $\text{TeO}_2\text{-}\delta$ et $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$, au cours du processus de cristallisation de verres de dioxyde de tellure pur ou faiblement dopés, suivant une cinétique lente, est venue apporter des arguments nouveaux dans le débat sur le modèle structural de la phase vitreuse.

Cependant, la variété $\text{TeO}_2\text{-}\delta$, qui n'est jamais formée à partir du verre de dioxyde de tellure pur, ne présente pas un grand intérêt dans le cadre de cette étude structurale du verre de dioxyde de tellure pur. Par contre la variété $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ est intéressante dans le cadre de la recherche d'une phase cristallisée parente de la structure du verre de dioxyde de tellure pur car elle est la première à cristalliser à partir du verre de dioxyde de tellure. Mais, tout d'abord, regardons plus en détail les spectres vibrationnels des phases cristallisées paratellurite, tellurite et $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ et du verre de dioxyde de tellure pur.

A. Spectres vibrationnels du verre de dioxyde de tellure.

En spectrométrie vibrationnelle, il est généralement admis qu'une phase cristallisée peut jouer le rôle de structure parente d'un matériau vitreux si les spectres vibrationnels du matériau vitreux constituent l'enveloppe des spectres vibrationnels de la structure cristallisée en question. Ceci est en adéquation avec l'hypothèse de départ qui suppose que les fragments structuraux constituant les réseaux cristallisés et vitreux sont similaires mais déformés dans le cas du réseau vitreux. La déformation des fragments structuraux entraîne logiquement un abaissement de leur symétrie et donc la disparition des règles de sélection, il en résulte un élargissement des bandes de vibration.

1. Spectre de diffusion Raman.

Les caractéristiques principales du spectre de diffusion Raman du verre de dioxyde de tellure (fig.26.a) sont : une bande large et relativement intense dans la région $400-500\text{cm}^{-1}$ avec un maximum à 440cm^{-1} accompagnée d'un épaulement à 480cm^{-1} , et une bande intense et relativement fine avec un maximum à 655cm^{-1} qui domine le spectre, cette bande présente un épaulement dans la région $750-780\text{cm}^{-1}$.

Si nous suivons l'opinion générale qui tient la phase cristallisée paratellurite pour parente du verre de dioxyde de tellure, nous constatons la bonne correspondance entre la bande intense du spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée paratellurite (fig.26.d) située à 649cm^{-1} et la bande intense et relativement fine du spectre de diffusion Raman du verre de dioxyde de tellure (fig.26.a). Le spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée tellurite présente également une bande intense quasiment au même endroit (fig.26.c). Cette bande est généralement attribuée à des mouvements de pulsation des entités TeO_4 qui formeraient le réseau vitreux.

Par contre, dans la région de la bande large ($400-500\text{cm}^{-1}$), il est plus difficile voire impossible de rapprocher les spectres de diffusion Raman des phases cristallisées de celui du verre. En effet, comme nous l'avons vu précédemment, le spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée paratellurite se caractérise par une absence de bande dans la région $400-500\text{cm}^{-1}$ et le spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée tellurite ne comporte que des bandes de faibles intensités dans cette même région. Cette bande est généralement attribuée à des mouvements de vibration symétrique des ponts Te-O-Te.

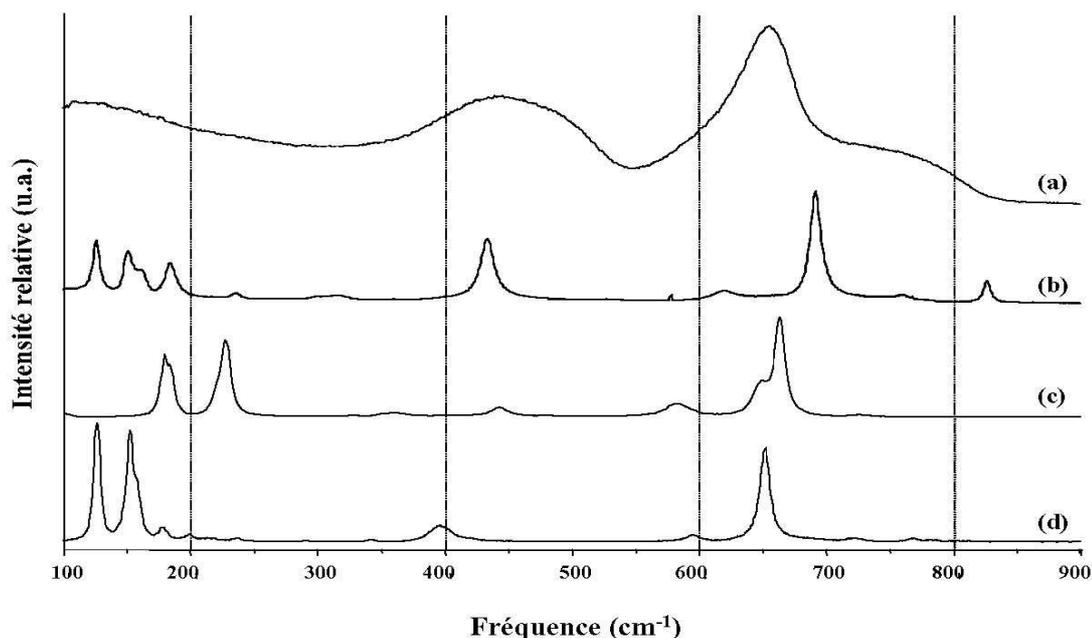


fig.26. (a) Spectre de diffusion Raman du verre de dioxyde de tellure.
(b) Spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$.
(c) Spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée tellurite.
(d) Spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée paratellurite.

Reste la phase cristallisée $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ dont le spectre de diffusion Raman (fig.26.b) est le seul qui comporte une bande intense dans la région $400\text{-}500\text{cm}^{-1}$, plus exactement à 426cm^{-1} , rappelons ici que cette bande est attribuée au mouvement de vibration symétrique des ponts Te-O-Te quasi-symétriques et que cette bande traduit le degré de polymérisation des molécules TeO_2 dans cette phase. Par contre, la région haute du spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ est moins en accord avec celle du verre de dioxyde de tellure pur.

A partir de la comparaison des spectres de diffusion Raman expérimentaux, nous pouvons dire que du fait de la fréquence de vibration de la bande dominante du spectre de diffusion Raman du verre de dioxyde de tellure il paraît logique de l'attribuer au mouvement d'élongation des liaisons Te-O terminales en phase. Comme la longueur de ces liaisons est variable dans le verre cette bande est plus large que celles des spectres des phases cristallisées. De plus, à cause de l'existence de la bande large et relativement intense dans la région $400\text{-}500\text{cm}^{-1}$ nous pouvons conclure que le degré de polymérisation des molécules

TeO₂ est plus élevé pour le verre de dioxyde de tellure que pour les phases cristallisées paratellurite et tellurite mais il semble comparable de celui de la phase TeO₂- γ .

2. Spectre d'absorption infrarouge.

Considérons maintenant le spectre d'absorption infrarouge du verre de dioxyde de tellure (fig.27.). Ce dernier est presque constant et moyennement intense dans la région 400-500cm⁻¹, il passe par un minimum peu marqué à 530cm⁻¹ avant d'augmenter lentement jusqu'à un maximum à environ 650cm⁻¹ et ensuite de diminuer progressivement avec toutefois la présence de bandes larges relevant l'absorbance à 760 et 850cm⁻¹. Le spectre d'absorption infrarouge de la phase cristallisée tellurite ne possède que peu voire aucun point commun avec celui du verre de dioxyde de tellure. Par contre, le spectre d'absorption infrarouge de la phase cristallisée paratellurite présente certaines caractéristiques communes, comme des maxima aux alentours de 660 et 760cm⁻¹, avec celui-ci mais aussi des différences importantes comme ces deux minima à 440 et à 750cm⁻¹. De fait, le spectre d'absorption qui présente le plus de ressemblance avec celui du verre de dioxyde de tellure est celui de la phase cristallisée TeO₂- γ .

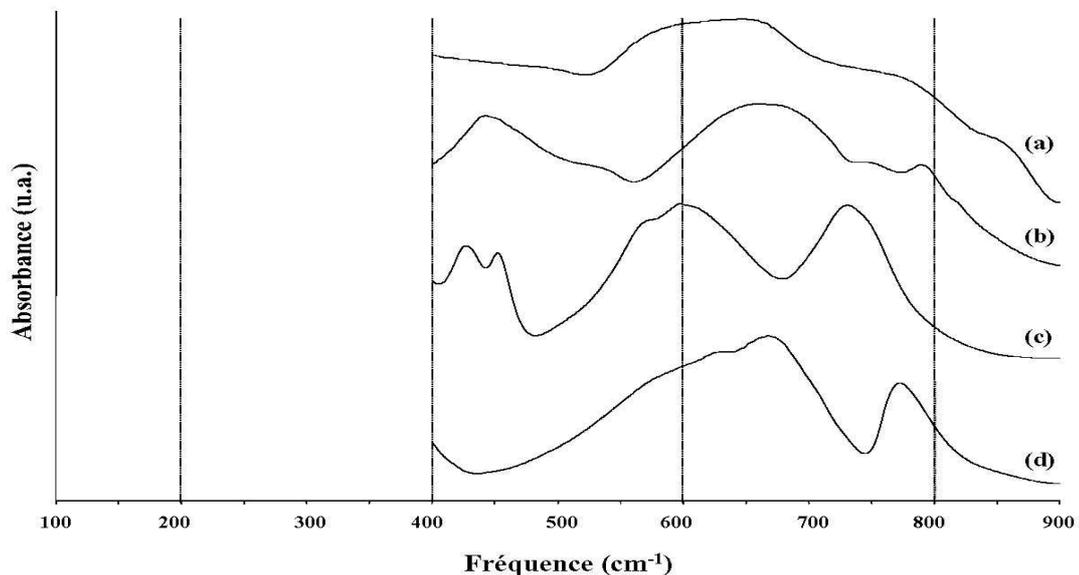


fig.27. (a) Spectre d'absorption infrarouge du verre de dioxyde de tellure.

(b) Spectre d'absorption infrarouge de la phase cristallisée TeO₂- γ .

(c) Spectre d'absorption infrarouge de la phase cristallisée tellurite.

(d) Spectre d'absorption infrarouge de la phase cristallisée paratellurite.

B. Distribution des densités d'états de vibration.

Au vu des résultats précédents, il apparaît que la structure de la phase cristallisée $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ possède la structure qui se rapproche le plus de celle du verre. Cette analyse peut être complétée par une étude de la distribution des densités d'états de vibration pour les phases cristallisées paratellurite, tellurite et $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ (fig.28.). Ceci permettrait d'étendre l'étude des propriétés vibrationnelles à l'ensemble de la zone de Brillouin et non plus de se limiter au seul centre de zone avec les spectres de diffusion Raman et d'absorption infrarouge. De plus, nous pensons que les spectres vibrationnels du verre, pour lesquels les règles de sélection n'existent plus, peuvent être reliés à la distribution des densités d'état de vibration.

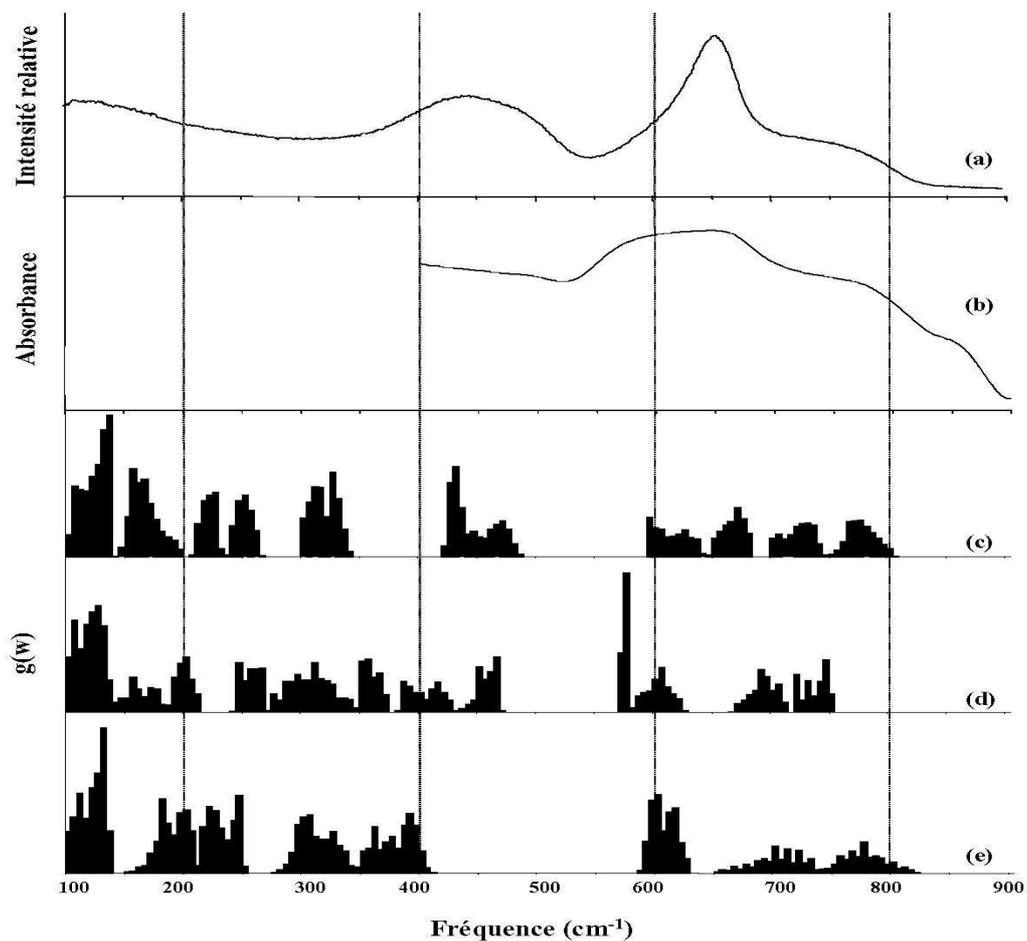


fig.28. (a) Spectre de diffusion Raman du verre de dioxyde de tellure.
(b) Spectre d'absorption infrarouge du verre de dioxyde de tellure.
(c) Distribution des densités d'états de vibration de la phase $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$.
(d) Distribution des densités d'états de vibration de la phase tellurite.
(e) Distribution des densités d'états de vibration de la phase paratellurite.

Les histogrammes représentant la distribution des densités d'état de vibration indiquent la quantité de vibrations existant sur une plage de fréquences dans l'intégralité de la zone de Brillouin et qu'en aucun cas ils ne fournissent d'information sur l'intensité de ces vibrations. Ainsi, seuls les domaines d'existence des modes de vibration seront discutés.

L'histogramme relatif à la phase cristallisée paratellurite (fig.28.e) indique que ce réseau possède une distribution importante de vibration de part et d'autre de 600cm^{-1} mais aucune vibration dans la région allant pratiquement de 400cm^{-1} à 550cm^{-1} . Cette particularité est en désaccord complet avec les spectres de diffusion Raman et d'absorption infrarouge du verre de dioxyde de tellure. En effet, le premier possède une bande large et intense dans la région 400 à 500cm^{-1} et le second manifeste une absorption moyennement intense dans cette même région. Ces résultats confirment que la phase cristallisée paratellurite ne peut tenir le rôle de modèle structural du verre de dioxyde de tellure pur.

Pour l'histogramme de la phase cristallisée tellurite (fig.28.d), les calculs montrent une présence considérable de vibrations près de 450cm^{-1} , qui, en accord avec notre interprétation des spectres, doit correspondre au mouvement de vibration des ponts doubles. Toutefois, la faible activité Raman de ces bandes ne peut pas expliquer la présence de la bande intense présente dans ce domaine spectral, $400\text{-}500\text{cm}^{-1}$, dans le spectre du verre de dioxyde de tellure. Qui plus est la formation de ponts doubles, conduisant à une structure bidimensionnelle essentiellement anisotropique, ne nous semble pas réaliste pour une structure vitreuse.

Par contre, l'histogramme de la phase cristallisée $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ (fig.28.c) présente une bonne compatibilité avec le spectre de diffusion Raman, tant au niveau de la bande large et intense dans la région 400 à 500cm^{-1} , relative au mouvement de vibration symétrique du pont, que pour la partie haute du spectre avec l'existence de vibrations de 590 à 800cm^{-1} , mais aussi avec le spectre d'absorption infrarouge du verre de dioxyde de tellure.

C. Etude de la recristallisation du verre et de la phase liquide.

1. Recristallisation du verre de dioxyde de tellure pur.

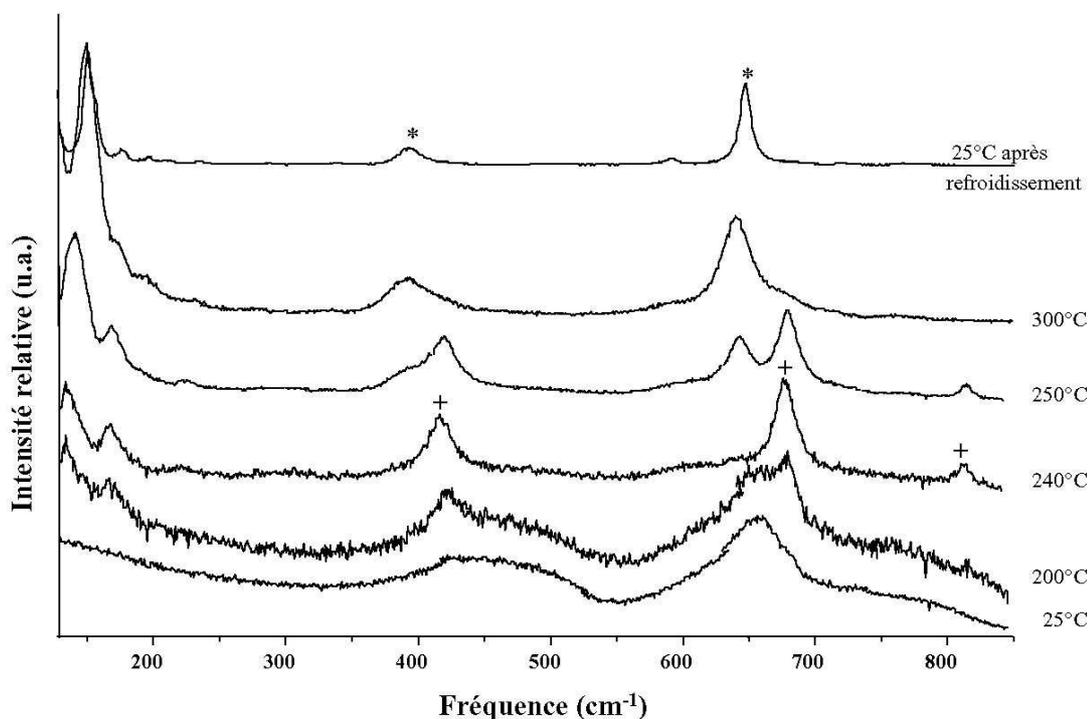


fig.29. Evolution du spectre de diffusion Raman du verre de dioxyde de tellure pur sous l'effet de la température (* : $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$; + : $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$).

Typiquement, tant que la cinétique de chauffage est suffisamment lente, la phase $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ se développe la première au cours du processus de recristallisation du verre de dioxyde de tellure (fig.29.) entre 200 et 240°C. Ce phénomène a été observé antérieurement au laboratoire par thermodiffraction des rayons X. Bien évidemment du fait de la température les spectres de diffusion Raman sont généralement plus bruités et les bandes de vibration sont plus larges qu'à température ambiante. Ensuite, à plus haute température (250°C), la phase cristallisée $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ disparaît progressivement au profit de la phase paratellurite. La phase paratellurite reste stable jusqu'à la température de fusion (800°C).

Notons que les spectres de diffusion Raman présentés ici sont les spectres expérimentaux bruts : ils ne sont pas corrigés par le facteur de Bose Einstein. Néanmoins ceci n'influe pas sur l'allure générale de ces spectres.

La phase cristallisée tellurite est absente de ce processus de cristallisation, ceci nous paraît un argument fort pour exclure cette phase des candidats potentiels au rôle de modèle structural du verre de dioxyde de tellure. A l'inverse, l'apparition de la phase cristallisée $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ avant l'apparition de la phase cristallisée paratellurite nous conforte dans l'idée que la structure de la première phase est celle qui se rapproche le plus de celle du verre.

2. dioxyde de tellure en phase liquide.

Il nous a paru intéressant de comparer les spectres de diffusion Raman des états liquide et vitreux du dioxyde de tellure (fig.30.) dans le but d'obtenir des informations sur les différences dans l'organisation structurale de ces deux états. Cette comparaison est permise parce qu'un verre correspond à une forme figée par trempe d'un matériau liquide. A notre connaissance une telle étude n'avait été réalisé jusqu'à présent qu'à partir de matériaux dopés par des oxydes d'alcalin [76, 77] mais jamais à partir du dioxyde de tellure pur.

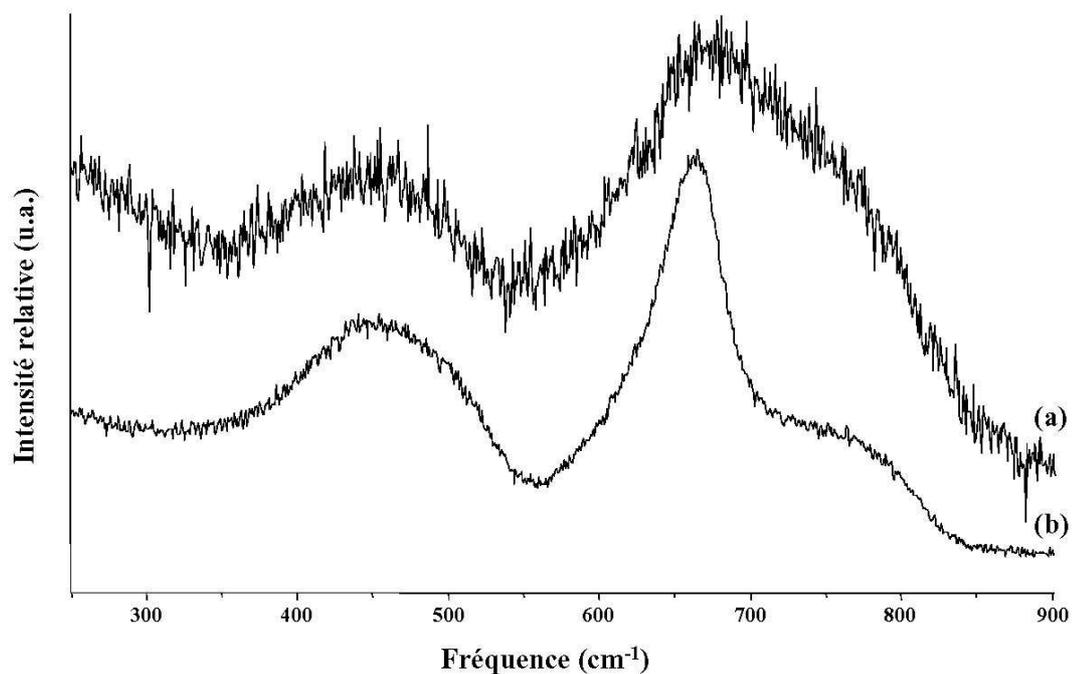


fig.30. (a) Spectre de diffusion Raman du dioxyde de tellure à l'état liquide.

(b) Spectre de diffusion Raman du dioxyde de tellure à l'état vitreux.

Le spectre de diffusion Raman du dioxyde de tellure à l'état liquide est obtenu en poursuivant jusqu'à la fusion la recristallisation d'un échantillon vitreux.

Les deux spectres sont constitués des mêmes bandes caractéristiques principales dans des positions similaires ($400-500\text{cm}^{-1}$ et $600-800\text{cm}^{-1}$) mais leurs formes varient notablement d'un spectre à l'autre. Dans la région $400-500\text{cm}^{-1}$ l'épaulement présent à 480cm^{-1} dans le spectre de diffusion Raman du verre disparaît dans celui du liquide avec l'amplification de celui présent dans la région $750-800\text{cm}^{-1}$. Pour estimer quantitativement ces modifications, les bandes de vibration des spectres furent décomposées de façon indépendante en oscillateurs gaussiens après normalisation de la bande la plus intense (fig.31.) mais sans qu'une correction du facteur de Bose-Einstien ne soit réalisée sur ces spectres de diffusion Raman.

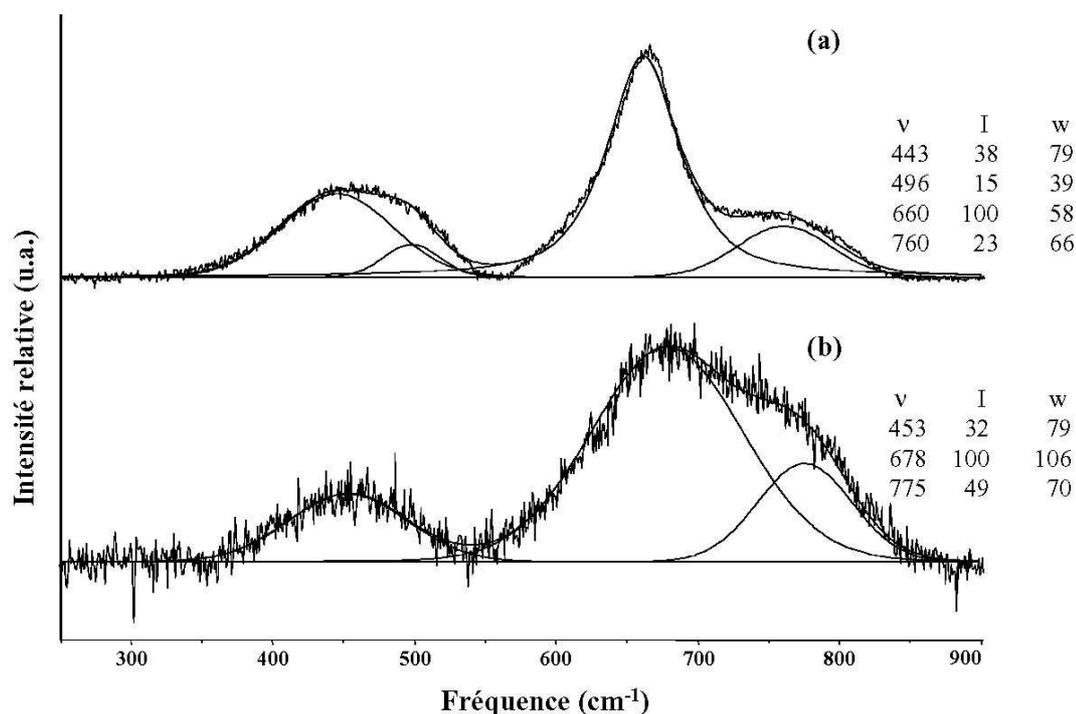


fig.31. (a) Décomposition du spectre de diffusion Raman du dioxyde de tellure à l'état liquide en oscillateurs gaussiens.

(b) Décomposition du spectre de diffusion Raman du dioxyde de tellure à l'état vitreux en oscillateurs gaussiens.

v : fréquence (cm^{-1}) ; I : amplitude (unité arbitraire) ; w : largeur à mi-hauteur.

Chacune des deux régions contient deux oscillateurs présentant des intensités très différentes l'une de l'autre. Dans la région $400-500\text{cm}^{-1}$, les oscillateurs gaussiens sont associés à la vibration des ponts. Alors que dans la région $600-800\text{cm}^{-1}$, un est associé à la

vibration ν_1 de la molécule de TeO_2 isolée (fig.11.) et l'autre à la vibration asymétrique des ponts Te-O-Te.

Les oscillateurs décrivant les bandes de vibration des deux spectres présentent des fréquences proches, déplacées au plus de 20cm^{-1} , alors que les intensités des épaulements évoluent beaucoup. Ainsi, l'oscillateur à 760cm^{-1} voit son intensité relative plus que doublée et dans le même temps celui à 496cm^{-1} disparaît. Il semble donc que les ponts relatifs à cet oscillateur n'existent plus dans le liquide, laissant place à des liaisons terminales. De plus, les autres deviennent plus asymétriques en raison de l'inversion du rapport des intensités des oscillateurs de fréquence 443 et 760cm^{-1} . Une telle évolution des spectres de diffusion Raman entraîne probablement l'apparition d'entités $(\text{TeO}_2)_n$ dans la phase liquide telles que celles qui existent en phase vapeur pour n petit ($n=2-4$) et d'une façon générale le degré de polymérisation doit être moins élevé dans le liquide que dans le verre en raison de la disparition de certains ponts.

Dans les spectres des verres de matériaux à base d'oxyde de tellure, l'apparition d'une bande vers 750cm^{-1} lors de l'ajout de modificateur de réseau est traditionnellement justifié par la transformation de l'environnement des atomes de tellure depuis un environnement de type disphénoïde (TeO_4) vers un environnement de type pyramide trigonale (TeO_3). Il est peut être possible que l'abaissement du degré de polymérisation constaté dans la phase liquide entraîne l'apparition d'un tel environnement dans cette phase.

De fait, ce travail ne constitue qu'une étude préliminaire de l'ordre dans le liquide de dioxyde de tellure. Il sera donc nécessaire d'effectuer des manipulations complémentaires pour déterminer avec certitude l'arrangement atomique dans le liquide de dioxyde de tellure.

III. Conclusion.

Les structures des phases cristallisées de trois variétés polymorphiques du dioxyde de tellure, les phases paratellurite, tellurite et $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$, ont été décrites et leurs propriétés vibrationnelles discutées. Il apparaît alors que l'organisation structurale de la variété métastable $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ diffère fondamentalement de celles observées pour les variétés paratellurite et tellurite.

En effet, les structures de ces deux dernières reposent pour chacune sur un réseau quasi-moléculaire constitué d'entités TeO_2 et sont caractérisées par l'absence de pont covalent Te-O-Te. Par contre, dans la structure de la phase cristallisée $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ de tels ponts existent en même temps que des liaisons terminales à fort caractère covalent. L'arrangement atomique dans cette structure rend compte de l'aptitude de la molécule de dioxyde de tellure à polymériser : dans la structure de la phase cristallisée $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$, la polymérisation conduit à la formation de chaînes hélicoïdales infinies.

Ensuite, nous avons procédé à une étude structurale du verre de dioxyde de tellure pur à partir de l'analyse des structures des phases cristallisées. Il en ressort que l'organisation structurale du verre de dioxyde de tellure pur se rapproche de celle de la phase cristallisée $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ et non, contrairement à l'opinion établie, de celle de la phase cristallisée paratellurite. Ces résultats sont corroborés par la comparaison des spectres vibrationnels des différentes phases cristallisées et du verre, par l'étude de la cristallisation du verre et par des calculs de densités d'état.

Par ailleurs, le spectre de diffusion Raman du dioxyde de tellure liquide est présenté. Les modifications qui apparaissent entre ce spectre et celui du verre semblent indiquer un degré de polymérisation moindre dans le liquide et la formation de nouveaux polymères $(\text{TeO}_2)_n$ avec n faible. De plus il est possible que sous cet état certains atomes de tellure adoptent un environnement de type pyramide trigonale.

Troisième partie :
Matériaux à base d'oxyde de tellure

Les matériaux à base d'oxyde de tellure (IV), et plus particulièrement les verres, sont actuellement très prometteurs dans le domaine de l'optique non-linéaire en raison notamment de leurs valeurs très élevées de susceptibilités non linéaires (χ^3). En outre, l'ajout d'un autre élément à paire électronique libre (Tl^+ , Pb^{2+} , Bi^{3+} ...) dans la matrice vitreuse renforce considérablement ces propriétés [9, 78-82]. Les plus fortes valeurs de χ^3 sont obtenues pour les matériaux vitreux contenant de l'oxyde de thallium Tl_2O .

L'étude structurale des verres reste quelque chose de complexe en raison de leur caractère désordonné. Les techniques de caractérisations classiques utilisées dans le cas des composés cristallisés dotés d'une périodicité tridimensionnelle sont inadaptées. C'est pourquoi il est nécessaire de s'appuyer sur des techniques aux approches statistiques comme la spectrométrie Mössbauer, la RMN du solide, la spectrométrie d'absorption des rayons X ou encore la spectrométrie vibrationnelle que nous avons privilégiée pour notre étude.

De nombreux travaux faisant appel à un certain nombre de ces techniques ont été réalisés sur les verres à base d'oxyde de tellure [83-114]. Ils visaient pour l'essentiel à cerner l'influence de l'ajout d'un modificateur sur l'arrangement atomique dans ces verres. L'ensemble des auteurs s'accordent pour dire qu'ils sont constitués d'entités de type TeO_4 et/ou TeO_{3+1} et/ou TeO_3 dont la proportion varie en fonction de la quantité de modificateur ajouté. Globalement les ajouts entraîneraient une dépolymérisation du verre c'est à dire une transformation des entités TeO_4 en entités TeO_3 , mais dans cette interprétation les atomes de tellure perdent un atome d'oxygène dans leur sphère de coordination alors qu'il est attendu que le formateur de réseau gagne un atome d'oxygène lors de l'introduction d'un modificateur de réseau dans la matrice vitreuse. Par ailleurs, certains modificateurs (B_2O_3 , P_2O_5 , TiO_2 ...) laissent l'environnement des atomes de tellure inchangé.

Afin d'appréhender correctement les structures des verres à base d'oxyde de tellure (IV) et ensuite de définir l'origine de leurs propriétés remarquables, nous allons suivre la même démarche que pour les matériaux de dioxyde de tellure pur. A savoir que, dans un premier temps, nous nous intéresserons aux structures des phases cristallisées de ces matériaux et nous déterminerons les éléments structuraux constitutifs des réseaux des phases cristallisées. Contrairement à ce qui se passe pour les formateurs de verre classiques (silicates, phosphates...) pour lesquels la formule générale du composé renseigne sur l'unité constitutive de réseau cristallisé, nous observons parfois dans les matériaux à base d'oxyde de tellure (IV)

des différences entre l'entité effectivement présente et l'entité annoncée par la formule générale. Nous consacrerons le premier chapitre de cette partie à expliquer la philosophie qui nous animera lors de l'étude des matériaux à base d'oxyde de tellure et plus particulièrement celle concernant les éléments structuraux à partir desquels sont construits les réseaux des phases cristallisées et vitreuses des matériaux à base d'oxyde de tellure (IV).

Nous illustrerons notre conception des matériaux à base d'oxyde de tellure (IV) au travers de plusieurs systèmes comportant des cations de valence différente de façon à aborder l'influence de ces cations sur le réseau et de discuter de leur force. Nous étudierons en particulier le système $x\text{Ti}_2\text{O}-(1-x)\text{TeO}_2$ et les matériaux de formule générale $\text{M}_n\text{Te}_3\text{O}_8$ ($n=1$ ou 2). Le système $x\text{Ti}_2\text{O}-(1-x)\text{TeO}_2$ est très intéressant car en plus de valeurs très élevées de susceptibilités non linéaires toutes les phases cristallisées de ce système sont comprises dans les limites du domaine vitreux. De plus l'évolution des spectres de diffusion Raman en fonction de la composition est représentative de celles observées pour d'autres verres de tellurite [80, 81, 86, 92, 96, 103, 108, 115-119]. Au travers de cet exemple nous allons démontrer la réalité des fragments structuraux présentés en première partie ainsi que le mécanisme de cristallisation de ces verres. Ensuite nous évoquerons la possibilité de l'existence d'une séparation de phase dans les verres du système $x\text{Ti}_2\text{O}-(1-x)\text{TeO}_2$ et plus généralement dans les verres à base d'oxyde de tellure.

Les matériaux de formule générale $\text{M}_n\text{Te}_3\text{O}_8$ ($n=1$ ou 2) présentent une grande diversité de structure en fonction du type de cation ajouté ; les phases cristallisées existent avec des cations bivalent (Pb^{2+} , Zn^{2+} ...) ou tétravalent (Ti^{4+} , Zr^{4+} , Sn^{4+} ...). La spectrométrie vibrationnelle apporte des informations supplémentaires dans cette étude car elle donne des renseignements sur la chimie de ces phases cristallisées. Ainsi, les intensités des bandes des spectres de diffusion Raman des phases isostructurales MTe_3O_8 ($\text{M}=\text{Ti}$, Zr , Hf et Sn) sont très différentes. Il est donc possible, à l'aide de cet exemple, de s'interroger sur l'influence du modificateur sur l'organisation à courte distance de ces réseaux et sur la nature des interactions entre le modificateur et les atomes d'oxygène de sa première sphère de coordination.

I. Ordre à courte distance dans les matériaux à base d'oxyde de tellure(IV).

La ressemblance et la correspondance univoque entre les spectres vibrationnels des oxydes cristallins $A_rB_nO_m$ et ceux des verres de composition identique sont des phénomènes bien connus pour les formateurs de verre classique tels que les silicates, les phosphates... Ces propriétés semblent claires et compréhensibles : les fragments structuraux constituant la base des réseaux cristallisés et vitreux sont les mêmes. En fait la ressemblance des spectres vibrationnels est juste le reflet d'une organisation structurale à courte distance (arrangement des premières sphères de coordination, distribution du nuage électronique autour des atomes B...) similaire, l'élargissement des bandes des spectres vibrationnels des phases vitreuses s'expliquant par le désordre de la structure inhérent à cet état de la matière.

Malheureusement, une telle situation ne se retrouve que rarement dans le cas des matériaux à base d'oxyde de tellure (IV). En effet, comme les spectres vibrationnels des phases cristallisées et vitreuses sont très souvent dissemblables, d'aucuns peuvent supposer que leurs éléments structuraux caractéristiques sont aussi dissemblables. Et, s'il est relativement aisé de déterminer la structure des phases cristallisées au moyen de la diffraction des rayons X, la détermination de modèles structuraux pour les verres à base d'oxyde de tellure reste quelque chose de beaucoup plus complexe.

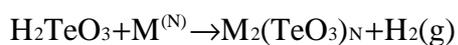
Les structures des phases cristallisées de ces matériaux montrent la présence d'une grande diversité d'anions complexes, $[Te_nO_m]^k$, formés à partir des atomes de tellure. Toutefois, au vue de la formule générale de la phase cristallisée considérée, ces constructions peuvent être complètement inattendues comme nous le verrons plus loin pour les phases cristallisées $Pb_2Te_3O_8$ et $TiTe_3O_8$ entre autres. La nature de l'oxyde (A_aO_b) ajouté au dioxyde de tellure va donc influencer de manière très variable sur l'ordre à courte distance des atomes de tellure. En parallèle à cette grande diversité de structure, nous observons tout naturellement des différences dans les spectres vibrationnels des différentes phases cristallisées à base d'oxyde de tellure.

Par ailleurs, les spectres vibrationnels des matériaux vitreux à base d'oxyde de tellure sont étrangement semblables et présentent les mêmes caractéristiques principales. Grâce à cette constatation nous pouvons avancer l'hypothèse que les structures de tous les verres à base d'oxyde de tellure reposent sur des fragments structuraux identiques, à priori différents de ceux des phases cristallisées. En effet, il n'y a que dans le cas des phases cristallisées de formule générale $A_x\text{TeO}_3$ ($x=1$ ou 2) qu'une ressemblance existe entre les spectres vibrationnels de celles-ci et du verre de même composition, dans le cas où le domaine vitreux englobe cette composition. Cette situation est bien illustrée par les matériaux à base d'oxyde de tellure contenant du thallium sur lesquels nous nous étendrons amplement au chapitre suivant.

La question pertinente est alors : pourquoi dans le cas des matériaux à base d'oxyde de tellure nous ne retrouvons pas les mêmes fragments structuraux, à composition équivalente, dans la structure de la phase cristallisée et du verre ? Il apparaît clairement que les anions complexes $[\text{Te}_n\text{O}_m]^{k-}$ observés dans la structure des phases cristallisées n'existent pas dans la structure des verres, à l'exception du plus simple d'entre eux TeO_3^{2-} . Comment expliquer cette disparition si ce n'est en avançant l'hypothèse que les anions complexes, à partir desquels sont décrites les structures des phases cristallisées, reposent eux mêmes sur des sous-unités structurales qui vont être à la base du réseau vitreux.

1. Définition des matériaux tellurites.

Formellement, les composés nommés tellurites sont des sels de l'acide tellureux H_2TeO_3 :



cette définition implique que l'anion tellurite est constitué à partir d'entités $[\text{TeO}_3]^{2-}$ isolées. Une telle structure est alors dite « orthotellurite ».

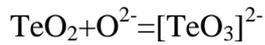
Cependant, dans le même temps, les matériaux tellurites peuvent être considérés comme des produits de la réaction entre deux oxydes fondus, le dioxyde de tellure (TeO_2) d'une part et un autre oxyde métallique (M_aO_b) d'autre part selon la réaction suivante :



avec $m=2n+k$ si nous posons $k=pb$. Le point essentiel de cette approche est que le dioxyde de tellure condensé est toujours formé de molécules TeO_2 qui doivent réagir avec les ions O^{2-}

pour produire des entités $[\text{TeO}_3]^{2-}$, lesquelles serviront de fragments structuraux élémentaires pour former les anions complexes présents dans les structures des phases cristallisées.

Par ailleurs, nous suggérons que cette réaction a lieu dans un liquide (donc au-dessus de la température de fusion) dans lequel baignent n molécules neutres et k ions O^{2-} libres, apportés par le modificateur M_aO_b . La formation des ortho-anions $[\text{TeO}_3]^{2-}$ résulte de la collision d'une molécule TeO_2 et d'un anion O^{2-} :



Une telle considération suppose que les briques élémentaires constituant un réseau à base d'oxyde de tellure sont les entités $[\text{TeO}_3]^{2-}$ et TeO_2 . C'est ce que nous essayerons de vérifier au cours des chapitres suivants à partir de matériaux dopés par des cations de valence différente. Mais tout d'abord examinons plus en détail l'influence de la nature de ce cation dans la constitution des anions complexes.

2. Influence de la nature du modificateur de réseau.

a) Cas des cations faibles.

Dans le cas des cations faibles, nous sommes en présence de modificateur de réseau M_aO_b fort. Les cations faibles sont donc des cations qui vont avoir tendance à céder facilement leur(s) atome(s) d'oxygène aux atomes de tellure pour former des anions $[\text{TeO}_3]^{2-}$. Lors du refroidissement du liquide, ces anions peuvent s'associer entre eux et/ou avec des molécules de dioxyde de tellure qui n'auront pas acquis d'oxygène supplémentaire pour former les anions complexes que nous retrouvons dans les phases cristallisées comme suit :



La charge de l'anion complexe est ainsi définie par la quantité de modificateur ($p\text{M}_a\text{O}_b$) ajoutée au dioxyde de tellure ($k=pb$). A partir de cette équation nous pouvons définir le tableau suivant (tableau-12.) :

Charge=2k	-2	-4	-6	-8	-10	-12
	k=1	k=2	k=3	k=4	k=5	k=6
n=1	TeO ₃	TeO ₄	TeO ₅	TeO ₆	TeO ₇	TeO ₈
n=2	Te ₂ O ₅	Te ₂ O ₆	Te ₂ O ₇	Te ₂ O ₈	Te ₂ O ₉	Te ₂ O ₁₀
n=3	Te ₃ O ₇	Te ₃ O ₈	Te ₃ O ₉	Te ₃ O ₁₀	Te ₃ O ₁₁	Te ₃ O ₁₂
n=4	Te ₄ O ₉	Te ₄ O ₁₀	Te ₄ O ₁₁	Te ₄ O ₁₂	Te ₄ O ₁₃	Te ₄ O ₁₄
n=5	Te ₅ O ₁₁	Te ₅ O ₁₂	Te ₅ O ₁₃	Te ₅ O ₁₄	Te ₅ O ₁₅	Te ₅ O ₁₆
n=6	Te ₆ O ₁₃	Te ₆ O ₁₄	Te ₆ O ₁₅	Te ₆ O ₁₆	Te ₆ O ₁₇	Te ₆ O ₁₈

\swarrow n-k=5 \swarrow n-k=4 \swarrow n-k=3 \swarrow n-k=2 \swarrow n-k=1 \swarrow n-k=0

tableau-12 Anions complexes des matériaux à base d'oxyde de tellure (n : nombre d'atome de tellure ; k nombre d'entités [TeO₃]²⁻ ; n-k nombre de molécule TeO₂).

En fonction de la valeur n-k, nous allons discerner trois cas distincts :

◆ si n=k.

Une quantité suffisante de modificateur est ajoutée au dioxyde de tellure pour transformer toutes les molécules TeO₂ en anion [TeO₃]²⁻. C'est le cas correspondant aux orthotellurites. De telles structures ont été répertoriées lors de l'ajout d'un oxyde d'alcalin (Li₂O, Na₂O, K₂O, Rb₂O et Cs₂O) [120-124], d'un oxyde d'alcalino-terreux (MgO, SrO, et BaO) [125-127], d'un oxyde de métal de transition (CoO, CuO, ZnO, AgO, CdO, HgO et Hg₂O) [128-133], d'un oxyde de métal du bloc p (Tl₂O et PbO) [134, 135] mais aussi lors de l'ajout d'un oxyde de lanthanide (CeO₂ et ThO₂) [136, 137]. Nous constatons donc que les groupements orthotellurites n'apparaissent généralement que lorsque la valence du dopant est inférieure à celle de l'atome de tellure (IV) et plus rarement lorsqu'elle est égale. De plus, la formation d'anions complexes ne contenant que des entités [Te₂O₆]⁴⁻ reste un phénomène exotique qui à notre connaissance n'a jamais été observé que dans le cas du tellurite d'uranyle (Tl₂[UO₂(TeO₃)₂]) [138].

◆ si n>k.

La quantité de modificateur ajoutée au dioxyde de tellure n'est pas suffisante pour transformer dans le liquide toutes les molécules TeO₂ en anion [TeO₃]²⁻, (n-k) molécules TeO₂ n'acquièrent pas un atome d'oxygène supplémentaire. Au cours du refroidissement du

liquide, autrement dit pendant la cristallisation du mélange, les molécules polaires TeO_2 et les anions eux aussi polaires $[\text{TeO}_3]^{2-}$ s'associent grâce aux forces électrostatiques pour minimiser l'énergie du système en donnant naissance à des anions complexes $[\text{Te}_n\text{O}_{2n+k}]^{2k-}$.

Comme nous l'avons déjà dit, il existe une grande variété d'anions complexes mais certains sont plus souvent rencontrés que d'autres. Ainsi, même s'ils ne possèdent pas toujours la même symétrie, les anions $[\text{Te}_2\text{O}_5]^{2-}$ peuvent se former lors de l'ajout d'un oxyde alcalin (Li_2O , K_2O et Cs_2O) [124, 139, 140], d'un oxyde d'alcalino-terreux (MgO et CaO) [141, 142], d'un oxyde de métal de transition (NiO , CuO et MnO) [143-146] ou d'un oxyde de métal du bloc p (Tl_2O) [147]. Des phases cristallisées de formule générale $\text{M}_2\text{Te}_3\text{O}_8$ sont aussi souvent observées mais cette formule générale n'est pas une garantie quant à l'existence d'anions complexes $[\text{Te}_3\text{O}_8]^{4-}$ dans la structure. De fait, nous recensons au moins deux familles structurales répondant à cette formule générale. La première rassemble des éléments de transition (Mn , Fe , Co , Ni , Cu et Zn) [148] de valence deux et un alcalino-terreux (Mg) [149] qui cristallisent suivant une structure spiroffite (confer deuxième partie, chapitre III). Nous ne connaissons qu'un seul représentant pour la deuxième famille : un élément du bloc p (Pb) [150]. Cette structure est caractérisée par la présence de plusieurs anions complexes différents (confer deuxième partie, chapitre III). Les phases cristallisées des tellurites de thallium constituent un bel exemple d'ajout d'un cation faible dans un réseau. Dans le prochain chapitre nous illustrerons notre propos sur les cations faibles en prenant comme exemple Tl^+ .

◆ si $n < k$.

Certains atomes d'oxygène, voire tous, n'appartiennent pas à la sphère de coordination des atomes de tellure. Les n molécules ne peuvent pas adopter tous les atomes d'oxygène apportés par le modificateur car ceux-ci sont en excès. En théorie, dans cette situation toutes les molécules TeO_2 devraient se transformer en anions $[\text{TeO}_3]^{2-}$. Ceci est bien observé pour la phase cristallisée $\text{BiNbTe}_2\text{O}_8$ [60] mais le plus souvent cette situation d'excès d'oxygène se retrouve lors de l'adjonction d'un cation fort comme modificateur. Il y a alors compétition entre les atomes de tellure et les atomes du dopant pour attirer à eux le maximum d'atomes d'oxygène.

b) Cas des cations forts.

Dans le cas des cations forts, nous sommes en présence de modificateurs de réseau faibles. Les cations forts sont donc des cations qui vont avoir tendance à garder leur environnement et donc à ne pas céder leurs atomes d'oxygène aux atomes de tellure dont l'environnement n'est pas non plus modifié. Dans cette situation, l'atome de tellure va avoir tendance à conserver l'environnement qu'il a dans les variétés polymorphiques du dioxyde de tellure, c'est à dire un environnement de type disphénoïde faiblement déformé.

Dans les structures formées par ajout de cations forts, nous devrions être en présence d'un excès d'atomes d'oxygène mais la présence du cation fort se traduit par l'absence d'ortho-anion $[\text{TeO}_3]^{2-}$ dans la structure $(\text{MoTe}_2\text{O}_7)$ [151, 152] ou par la transformation d'une partie seulement des molécules TeO_2 ($\text{Nb}_2\text{Te}_4\text{O}_{13}$) [60].

Nous illustrerons l'effet de l'ajout d'un modificateur de réseau par l'étude des phases cristallisées de formule générale MTe_3O_8 ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$ et Sn) [153] pour lesquelles le cation ajouté est de même valence que l'atome de tellure (confer deuxième partie chapitre III).

II. Etude du système $x\text{Tl}_2\text{O}-(1-x)\text{TeO}_2$.

Parmi les matériaux à base d'oxyde de tellure, les verres contenant du thallium possèdent les meilleures performances en terme de non-linéarité (dont notamment les plus fortes valeurs de susceptibilité non linéaire de troisième ordre). A la vue de ces performances, il nous a paru particulièrement judicieux de nous intéresser plus amplement à l'étude structurale des phases cristallisées de ce système, pour ensuite aller vers l'étude structurale des verres de ce système.

Le diagramme de phase du système $\text{Tl}_2\text{O}-\text{TeO}_2$ a été établi. Il contient trois phases stables (Tl_2TeO_3 , $\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5-\alpha$ et $\text{Tl}_2\text{Te}_3\text{O}_7$) et une phase cristallisée métastable ($\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5-\beta$). Les structures des phases cristallisées stables ont été déterminées par diffraction des rayons X puis les spectres vibrationnels de ces phases ont été enregistrés. L'analyse des spectres de diffusion Raman des phases cristallisées et la modélisation de ceux-ci constituent un prolongement des études structurales et spectrochimiques des variétés polymorphiques du dioxyde de tellure.

De plus, ce système présente un très grand intérêt dans l'étude de la structure des verres car le domaine vitreux étendu par ultratrempe (de 0 à 50% en mole de Tl_2O) couvre l'ensemble des phases cristallisées, stables et métastable, du système et les spectres de diffusion Raman en fonction de la composition des verres de ce système sont représentatifs de ceux des verres de tellurite [80, 81, 86, 92, 96, 103, 108, 115-119]. L'existence de plusieurs phases cristallisées dans ce système permettra aussi d'illustrer concrètement les différences entre les spectres vibrationnels des phases cristallisées et des verres de même composition. Le processus de cristallisation de ces verres sera discuté en fonction des fragments structuraux propres au verre de dioxyde de tellure pur et au verre de composition $x=0,50$. Comme tous les spectres de diffusion Raman des verres de ce système correspondent à une combinaison des spectres de diffusion Raman des verres de composition $x=0$ et $x=0,50$, nous évoquerons l'hypothèse d'une immiscibilité dans les verres du système $x\text{Tl}_2\text{O}-(1-x)\text{TeO}_2$.

A. Phases cristallisées.

1. Structures.

a) Etude du système à l'équilibre.

Deux études relatives aux équilibres de phase au sein du système $\text{Tl}_2\text{O}-\text{TeO}_2$ ont été menées quasiment à la même époque [154, 155] et ont abouti à des résultats radicalement différents. Dans les deux cas, les auteurs se sont, pour des raisons expérimentales évidentes (hygroscopicité des phases riches en thallium, tendance marquée à l'oxydation, grande mouillabilité des phases vis à vis des creusets) limités à la partie riche en dioxyde de tellure du système $\text{Tl}_2\text{O}-\text{TeO}_2$.

La première étude, réalisée par Pavlova et al. [154] par analyse thermique, a conduit les auteurs à proposer le diagramme de phase à eutectique simple (275°C et 75% en mole de TeO_2). Tandis que la seconde, réalisée par Pressigout et al. [155] par analyse radiocristallographique, a permis d'isoler et de caractériser trois composés cristallisés : Tl_2TeO_3 , $\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ et $\text{Tl}_2\text{Te}_3\text{O}_7$ [135, 156, 157]. Le composé $\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ est annoncé comme dimorphe, il présente une transformation polymorphique réversible à environ 250°C .

Une étude postérieure, réalisée par Jeansannetas et al. [147] par analyse couplée, analyse calorimétrique différentielle et diffraction des rayons X en température, confirme les résultats de Pressigout et al. [155], à savoir l'existence des quatre composés cristallisés Tl_2TeO_3 , $\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ α et β et $\text{Tl}_2\text{Te}_3\text{O}_7$. Le diagramme de phase à l'équilibre du système $\text{Tl}_2\text{O}-\text{TeO}_2$ est présenté ci-après (fig.32.) :

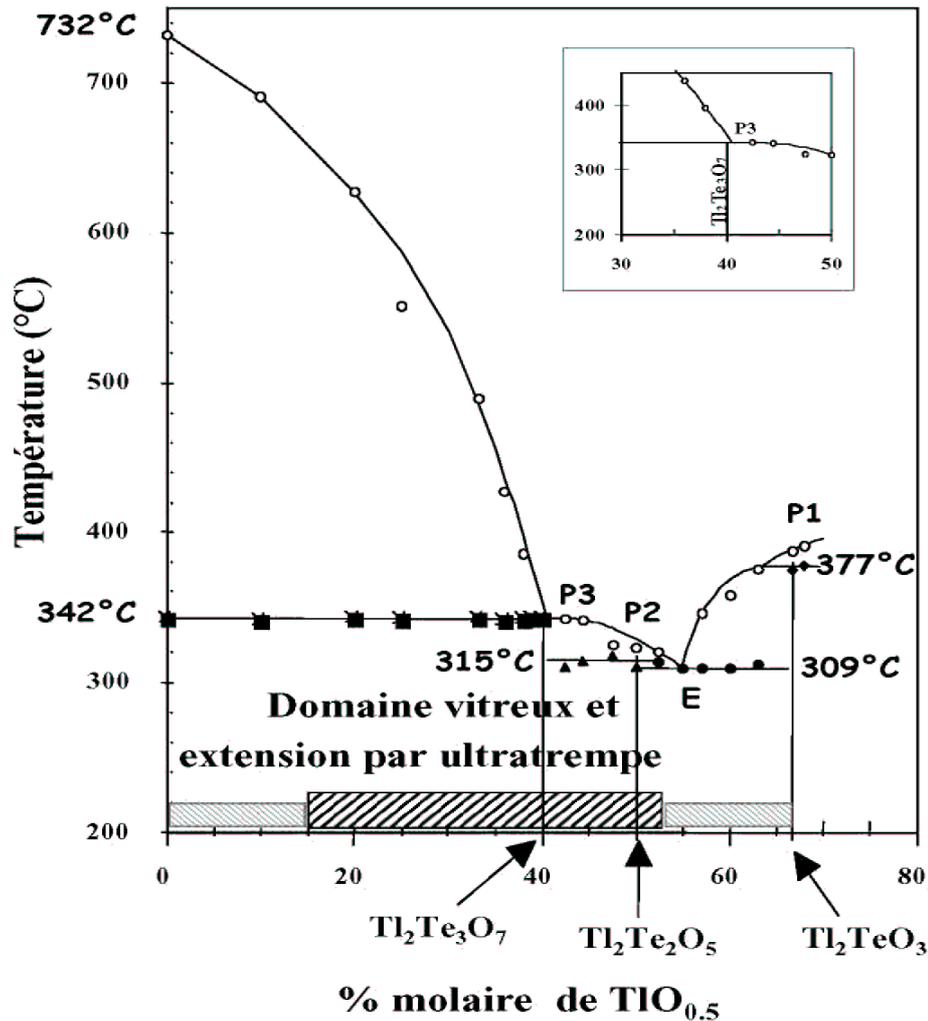


fig.32. Diagramme de phase du système $\text{TlO}_{0.5}\text{-TeO}_2$ à l'équilibre.

Quatre équilibres invariants, lesquels traduisent l'existence d'un palier eutectique et de trois paliers péritectiques, furent mis en évidence. Le palier eutectique est situé à la température $T_E=309\pm 5^\circ\text{C}$; l'eutectique correspond à l'équilibre $L_E \leftrightarrow \text{Tl}_2\text{TeO}_3 + \text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5 - \alpha$.

Le premier palier péritectique P_1 correspond à la fusion non congruente de Tl_2TeO_3 à la température $T_{P_1}=377\pm 5^\circ\text{C}$ selon l'équilibre $\text{Tl}_2\text{TeO}_3 \leftrightarrow L_{P_1} + \text{phase inconnue}$, avec une enthalpie de fusion $\Delta H_{P_1}=15\pm 2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Le deuxième palier péritectique P_2 correspond à la fusion non congruente du composé $\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5 - \alpha$ à la température $T_{P_2}=315\pm 5^\circ\text{C}$ selon l'équilibre $\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5 - \alpha \leftrightarrow L_{P_2} + \text{Tl}_2\text{Te}_3\text{O}_7$, l'enthalpie de fusion de ce composé n'est pas déterminée. Le troisième palier péritectique P_3 correspond à la fusion non congruente de

$\text{Tl}_2\text{Te}_3\text{O}_7$ à la température $T_{P_3}=342\pm 5^\circ\text{C}$ selon l'équilibre $\text{Tl}_2\text{Te}_3\text{O}_7 \leftrightarrow \text{L}_{P_3} + \text{TeO}_2 - \alpha$, avec une enthalpie de fusion $\Delta H_{P_3}=53\pm 2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

b) Phase cristallisée Tl_2TeO_3 .

La phase Tl_2TeO_3 (fig.33.) cristallise dans un système orthorhombique de groupe d'espace P_{bn} (D_{2h}^4) avec les paramètres de maille suivants : $a=16,60(1)\text{\AA}$, $b=11,078(6)\text{\AA}$, $c=5,238(8)\text{\AA}$ et $Z=8$ [135]. L'environnement des atomes de tellure est de type pyramide trigonale, autrement dit, nous sommes en présence d'ortho-anions $[\text{TeO}_3]^{2-}$. Les trois liaisons Te-O sont quasiment identiques (1,87, 1,87 et 1,88 \AA) et forment entre elles des angles de valeurs 96,2, 98,0 et 98,2°. Pour les atomes de thallium deux types d'environnement sont rencontrés : un premier de type pyramide trigonale ($\text{Tl}(1)\text{O}_3$) et un deuxième de type disphénoïde $\text{Tl}(2)\text{O}_4$.

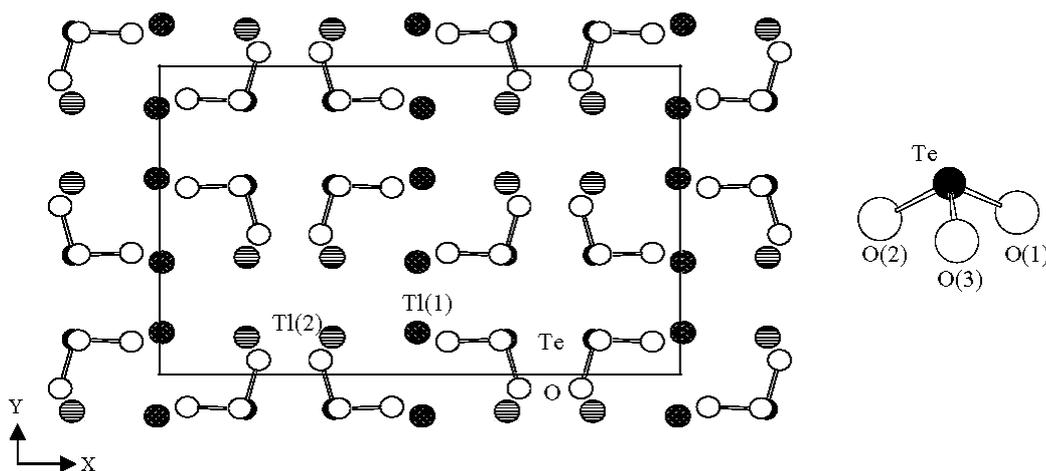


fig.33. Projection dans le plan XOY de la structure de la phase cristallisée Tl_2TeO_3 .

Les atomes de tellure et de thallium possèdent chacun une paire électronique libre qui explique la forme particulière des polyèdres formés par la première sphère de coordination de ces atomes. Par mise en commun d'un sommet ou d'une arête, ils constituent des feuilletts (fig.33.).

La brique élémentaire qui constitue le réseau de la phase cristallisée Tl_2TeO_3 est donc l'ortho-anion $[\text{TeO}_3]^{2-}$. En effet si nous reprenons l'équation décrite précédemment,

$(n-k)\text{TeO}_2 + k[\text{TeO}_3]^{2-} \rightarrow [\text{Te}_n\text{O}_m]^{2k-}$, nous avons $n=1$ et $k=1$ soit $n=k$ ce qui constitue le cas typique des ortho-anions isolés.

c) Phase cristallisée $\text{Ti}_2\text{Te}_2\text{O}_5-\alpha$.

La phase $\text{Ti}_2\text{Te}_2\text{O}_5-\alpha$ (fig.34.) cristallise dans un système monoclinique de groupe d'espace $P2_1/n$ (C_{2h}^5) avec les paramètres de maille suivants : $a=7,119(1)\text{\AA}$, $b=12,138(2)\text{\AA}$, $c=8,439(2)\text{\AA}$, $\beta=114,28(3)^\circ$ et $Z=4$ [156]. Dans cette structure tous les atomes sont situés dans la position générale 4c du groupe d'espace $P2_1/n$. Les atomes de tellure sont au centre de polyèdres très asymétriques. Certains sont de type disphénoïde d'autres de type pyramide trigonale. Si nous ne considérons que les distances les plus courtes nous voyons apparaître des diortho-anions isolés $[\text{Te}_2\text{O}_5]^{2-}$, au sein desquels les ortho-anions sont reliés par un sommet. Les distances Te-O terminales sont différentes les unes des autres (1,870, 1,873, 1,908 et 1,925 \AA) mais par contre le pont Te-O-Te interne aux diortho-anions est relativement symétrique (2.03 et 2.04 \AA). Maintenant, si nous considérons aussi la liaison axiale la plus longue des disphénoïdes, les diortho-anions $[\text{Te}_2\text{O}_5]^{2-}$ sont associés deux à deux via des ponts doubles $\text{Te} < \text{O} > \text{Te}$ similaires à ceux observés dans la phase cristallisée tellurite, $\text{TeO}_2-\beta$. Chaque diortho-anion n'est donc pas isolé mais forme des interactions électrostatiques avec un diortho-anion voisin. Les anions complexes $([\text{Te}_2\text{O}_5]^{2-})_2$ ainsi constitués présentent un centre d'inversion.

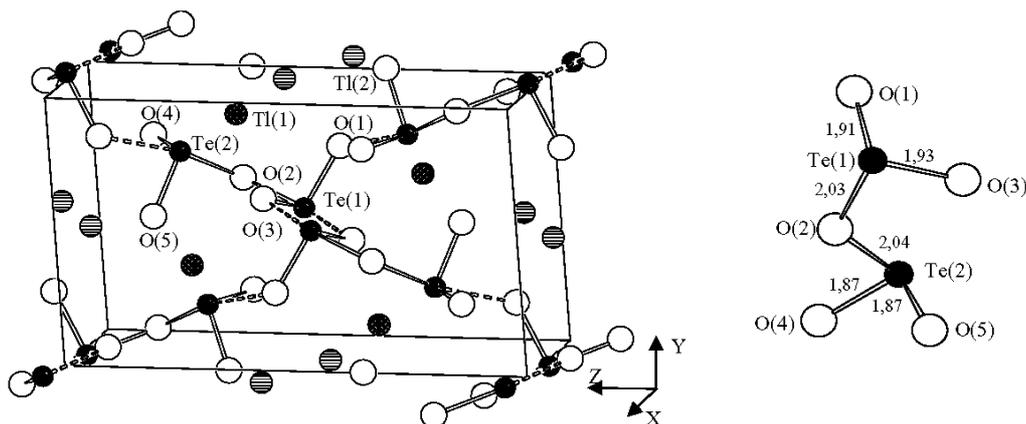


fig.34. Représentation de la structure de la phase cristallisée $\text{Ti}_2\text{Te}_2\text{O}_5-\alpha$.

Par ailleurs, les atomes de thallium possèdent tous un environnement de type disphénoïde, mais il est possible de dégager deux environnements disphénoïdes distordus différents. Ces polyèdres forment des chaînes infinies, dont la direction générale est parallèle à la direction $[-1 \ 1 \ 1]$, et ils sont reliés entre eux en associant alternativement un sommet et une face.

L'anion complexe annoncé par la formule générale est le diortho-anion $[\text{Te}_2\text{O}_5]^{2-}$. Suivant la formule $(n-k)\text{TeO}_2+k[\text{TeO}_3]^{2-} \rightarrow [\text{Te}_n\text{O}_m]^{2k-}$ nous avons $n=2$ et $k=1$ soit $n>k$. Donc pour cette structure toutes les entités TeO_2 n'ont pas été transformées en ortho-anions. Le réseau de la phase cristallisée $\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5-\alpha$ est construit à partir des briques élémentaires TeO_2 et $[\text{TeO}_3]^{2-}$, lesquelles se trouvent en égale quantité. Cependant, les atomes d'oxygène apportés par le modificateur (Tl_2O) ne parviennent pas à choisir entre deux atomes de tellure et se retrouvent piégés dans un puit de potentiel équidistant des deux entités TeO_2 dont les distances de liaisons Te-O sont différentes (fig.34.).

d) Phase cristallisée $\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5-\beta$.

La phase $\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5-\beta$ cristallise dans un système monoclinique de groupe d'espace $\text{P2}_1/\text{c}$ (C_{2h}^5) avec les paramètres de maille suivants : $a=11,291(6)\text{\AA}$, $b=5,293(3)\text{\AA}$, $c=22,58(1)\text{\AA}$, $\beta=90,39(5)^\circ$ et $Z=8$ [147]. Cependant seules les positions des atomes de tellure et de thallium ont pu être déterminées avec précision. Ainsi, à l'heure actuelle, la structure de la phase cristallisée métastable $\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5-\beta$ n'est pas résolue. Néanmoins, il nous semble que le réseau de cette phase doit être construit à partir des mêmes briques élémentaires que la phase stable $\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5-\alpha$.

e) Phase cristallisée $\text{Tl}_2\text{Te}_3\text{O}_7$.

La phase $\text{Tl}_2\text{Te}_3\text{O}_7$ (fig.35.) cristallise dans un système triclinique de groupe d'espace P-1 (C_i^1) avec les paramètres de maille suivants : $a=6,839(1)\text{\AA}$, $b=7,432(1)\text{\AA}$, $c=9,920(2)\text{\AA}$, $\alpha=92,00(3)^\circ$, $\beta=108,95(3)^\circ$, $\gamma=112,85(3)^\circ$ et $Z=2$ [157]. Tous les atomes sont situés dans les positions générales $2i$. Trois environnements différents sont observés pour l'atome de tellure : l'atome de tellure noté Te(2) est entouré de trois atomes d'oxygène dans un environnement de type pyramide trigonale alors que les deux autres, notés Te(1) et Te(3), ont un environnement de type disphénoïde distordu. Les polyèdres formés autour de Te(3) sont reliés à ceux formés

autour de Te(1) et de Te(2) par un sommet et sont reliés entre eux par une arête. Si nous excluons les distances les plus longues (2,15 et 2,22Å), représentées en pointillé fig.35., l'anion complexe $[\text{Te}_3\text{O}_7]^{2-}$ apparaît. Un tel anion est constitué de trois pyramides trigonales non régulières (fig.35.), liées entre elles par un sommet via des ponts simples Te-O-Te asymétriques, toutefois ces anions ne sont pas strictement isolés, ils forment des interactions électrostatiques avec deux de leurs voisins. Dans cette structure chaque atome de thallium est entouré de quatre atomes d'oxygène.

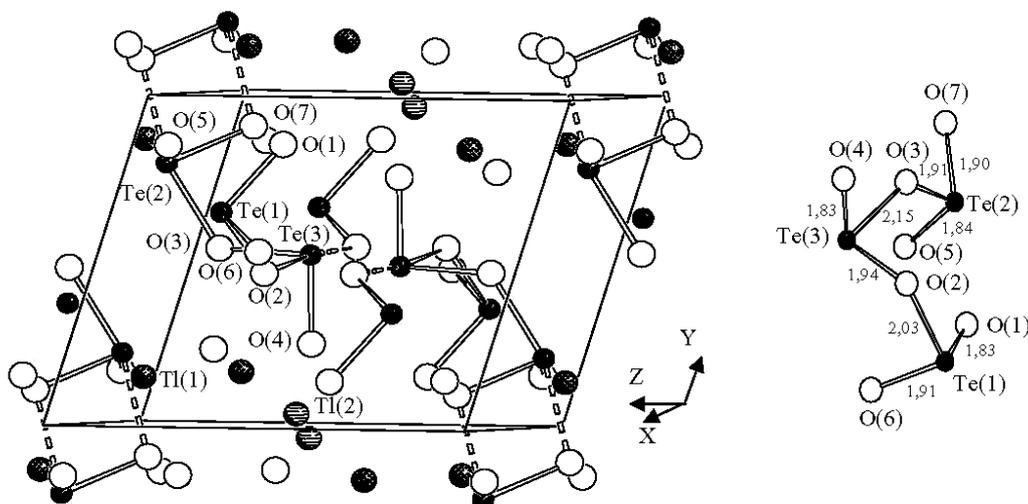


fig.35. Représentation de la structure de la phase cristallisée $\text{Tl}_2\text{Te}_3\text{O}_7$.

L'anion complexe annoncé par la formule générale est l'anion $[\text{Te}_3\text{O}_7]^{2-}$. Suivant la formule $(n-k)\text{TeO}_2+k[\text{TeO}_3]^{2-} \rightarrow [\text{Te}_n\text{O}_m]^{2k-}$, nous avons $n=3$ et $k=1$ soit $n>k$. Donc pour cette structure toutes les entités TeO_2 n'ont pas été transformées en ortho-anions. Le réseau de la phase cristallisée $\text{Tl}_2\text{Te}_3\text{O}_7$ est construit à partir des briques élémentaires TeO_2 et $[\text{TeO}_3]^{2-}$, et nous devons avoir deux fois plus d'entités TeO_2 que d'ortho-anions $[\text{TeO}_3]^{2-}$. Nous retrouvons bien cela avec la présence de deux atomes de tellure possédant un environnement de type entité TeO_2 et d'un atome de tellure possédant un environnement de type pyramide trigonale.

2. Spectres vibrationnels.

a) Spectres expérimentaux.

(i) *Spectres de diffusion Raman.*

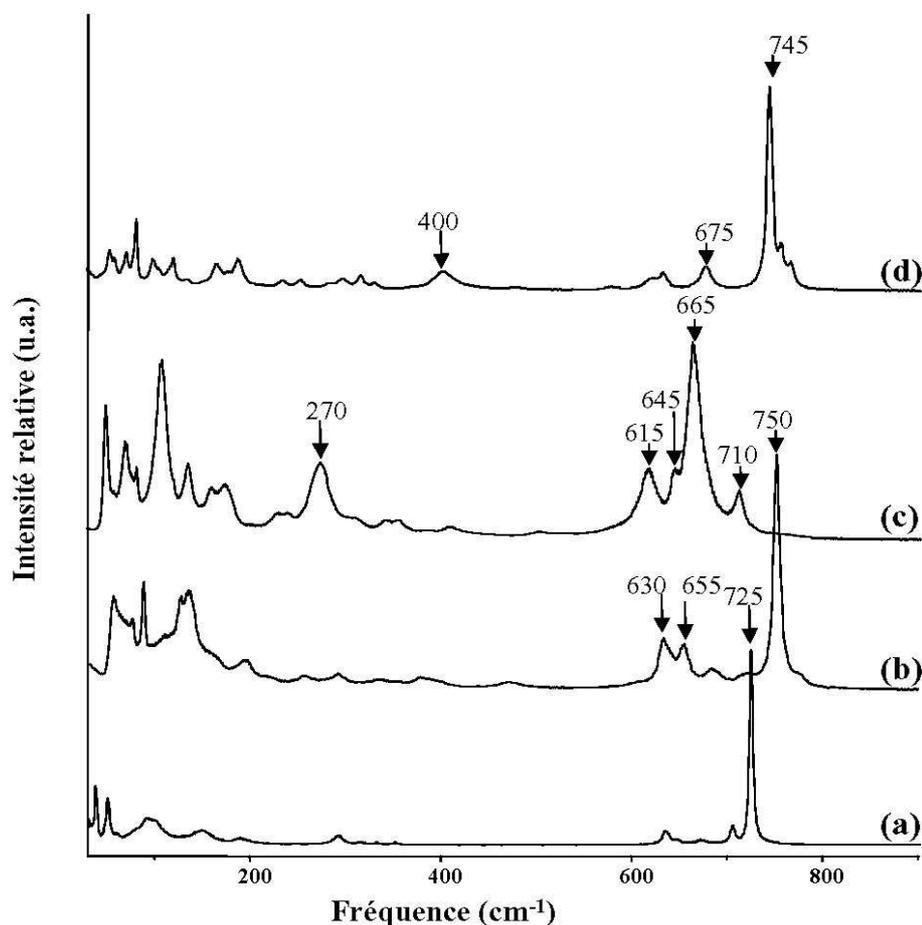


fig.36. (a) Spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée Tl_2TeO_3 .

(b) Spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée métastable $Tl_2Te_2O_5-\beta$.

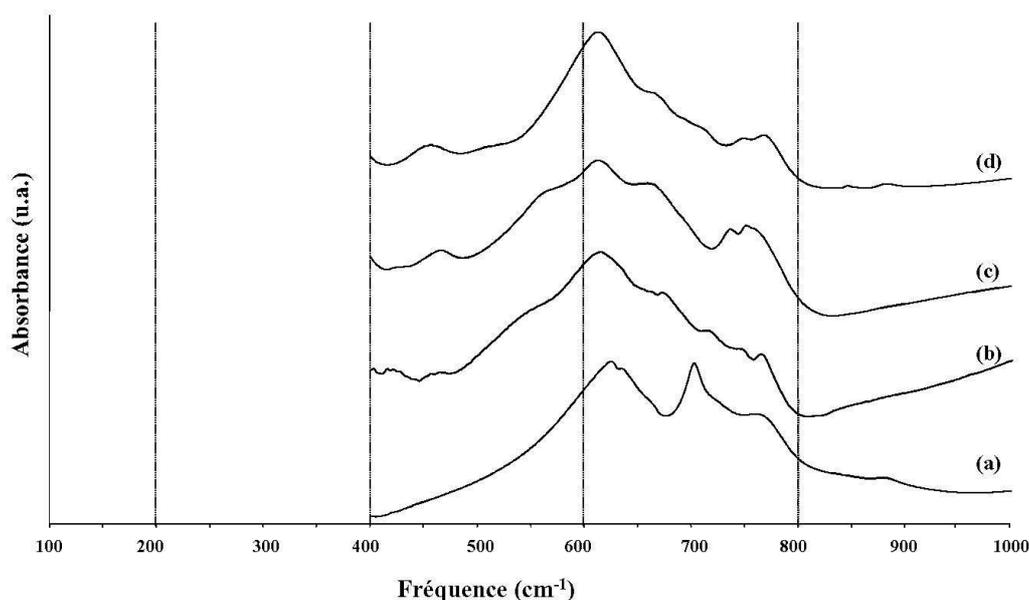
(c) Spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée $Tl_2Te_2O_5-\alpha$.

(d) Spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée $Tl_2Te_3O_7$.

Les spectres expérimentaux de diffusion Raman des phases cristallisées du système Tl_2O-TeO_2 présentés (fig.36.) [158] s'étendent de 50 à 900 cm^{-1} . Ils sont tous caractérisés dans la partie haute (600-800 cm^{-1}) par la présence d'une bande intense qui est traditionnellement attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons Te-O. Plus généralement dans cette zone les bandes de vibration correspondent aux mouvements des atomes d'oxygène

alors que dans la région la plus basse du spectre ($<200\text{cm}^{-1}$) les vibrations correspondent aux mouvements des atomes de tellure et de thallium qui sont plus lourds que les atomes d'oxygène. Par contre dans la région intermédiaire la situation est plus difficile à évaluer. Pour interpréter cette zone et pour approfondir l'étude des deux autres nous avons modélisé les spectres de ces phases cristallisés.

(ii) *Spectres d'absorption infrarouge.*



**fig.37. (a)Spectre d'absorption infrarouge de la phase cristallisée Tl_2TeO_3 .
 (b)Spectre d'absorption infrarouge de la phase cristallisée $\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{-}\beta$.
 (c)Spectre d'absorption infrarouge de la phase cristallisée $\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{-}\alpha$.
 (d)Spectre d'absorption infrarouge de la phase cristallisée $\text{Tl}_2\text{Te}_3\text{O}_7$.**

Les spectres expérimentaux d'absorption infrarouge présentés (fig.37.) s'étendent de 400 à 1000cm^{-1} . Le spectre d'absorption infrarouge de la phase cristallisée Tl_2TeO_3 est dominé par deux bandes situées à 625cm^{-1} , accompagnées de deux épaulements à 634 et 665cm^{-1} , et à 703cm^{-1} , accompagnée d'un épaulement à 720cm^{-1} . Deux autres maxima relatifs sont observés à 761 et à 880cm^{-1} , ce dernier étant de très faible intensité. L'absorption décroît de façon régulière depuis la bande intense située à 625cm^{-1} jusqu'à 400cm^{-1} .

Le spectre d'absorption infrarouge de la phase cristallisée $\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{-}\beta$ est dominé par une bande intense située à 614cm^{-1} , accompagnée de deux épaulements à 652 et 700cm^{-1} .

Nous observons aussi trois bandes moins intenses à 725, 761 et 778 cm^{-1} , ainsi que deux bandes de faible intensité à 423 et à 471 cm^{-1} .

Le spectre d'absorption infrarouge de la phase cristallisée $\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{-}\alpha$ est proche de celui de la phase cristallisée $\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{-}\beta$. Il est dominé par une bande intense située à 614 cm^{-1} , accompagnée de trois épaulements à 663, 691 et 713 cm^{-1} . Nous observons aussi un doublet à 749 et 769 cm^{-1} , puis deux bandes de faible intensité à 846 et 885 cm^{-1} . Cette fois-ci l'absorption ne décroît pas de façon régulière depuis la bande intense située à 614 cm^{-1} jusqu'à 400 cm^{-1} car il existe encore deux bandes à 509 et 457 cm^{-1} , la dernière étant relativement intense.

Enfin, le spectre d'absorption infrarouge de la phase cristallisée $\text{Tl}_2\text{Te}_3\text{O}_7$ possède les mêmes caractéristiques générales que le spectre d'absorption infrarouge de la phase cristallisée $\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{-}\alpha$. Ce spectre est aussi dominé par une bande intense située à 613 cm^{-1} , accompagnée d'un épaulement à 660 cm^{-1} , ce spectre présente aussi un doublet à 737 et 752 cm^{-1} de même qu'une bande moins intense à 466 cm^{-1} . Par contre, dans le spectre d'absorption infrarouge de la phase cristallisée $\text{Tl}_2\text{Te}_3\text{O}_7$ la bande dominante possède un épaulement à 571 cm^{-1} qui ne connaît pas d'équivalent dans le spectre d'absorption infrarouge de la phase cristallisée $\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{-}\alpha$ et les bandes de faible intensité situées au-delà de 800 cm^{-1} ne se retrouvent plus dans le cas présent.

b) Modélisation des spectres vibrationnels [158].

(i) *Modélisation des spectres vibrationnels de la phase cristallisée Tl_2TeO_3 .*

La maille cristalline de la phase Tl_2TeO_3 (Orthorhombique : Pbna , D_{2h}^4 , $Z=8$) contient huit unités Tl_2TeO_3 soit 48 atomes. 144 branches de phonons sont donc attendues. Elles sont réparties uniformément entre les huit représentations irréductibles du groupe D_{2h} et $\Gamma=18A_g+18B_{1g}+18B_{2g}+18B_{3g}+18A_u+18B_{1u}+18B_{2u}+18B_{3u}$, y compris les trois modes acoustiques ($B_{1u}+B_{2u}+B_{3u}$). La théorie des groupes prévoit soixante douze vibrations actives en Raman ($18A_g+18B_{1g}+18B_{2g}+18B_{3g}$) et cinquante et une vibrations actives en infrarouge ($17B_{1u}+17B_{2u}+17B_{3u}$).

La modélisation des spectres vibrationnels de la phase cristallisée Tl_2TeO_3 reproduit correctement l'absence de bande de vibration dans la région $350-600\text{cm}^{-1}$. Ceci implique l'absence de pont Te-O-Te dans la structure de la phase cristallisée Tl_2TeO_3 . Cette structure est donc de type îlot et elle comporte huit ortho-anions isolés et seize cations Tl^+ . Nous allons donc retrouver les six mouvements de vibration caractéristiques de la pyramide TeO_3 (du groupe C_{3v}) dans les spectres vibrationnels de la phase cristallisée Tl_2TeO_3 , soit, en raison du nombre de pyramides TeO_3 dans une maille du réseau cristallin, quarante huit vibrations. Compte tenu des distances entre chaque ortho-anion, les interactions entre eux sont négligeables devant leurs interactions internes.

Mais intéressons nous plutôt au spectre de diffusion Raman de cette phase. Il comporte donc 72 modes de vibration dont quarante huit en dessous de 200cm^{-1} et aucun entre 350 et 600cm^{-1} . Au-dessus de 600cm^{-1} , dans l'intervalle $600-750\text{cm}^{-1}$, se trouvent douze vibrations d'élongation des liaisons Te-O. En fait, bien que dans cette structure les pyramides soient de symétrie C_1 , ces vibrations correspondent aux mouvements d'élongation de la pyramide TeO_3 dans le groupe C_{3v} . Ainsi, la bande la plus intense à 725cm^{-1} est attribuée au mouvement de pulsation en phase de toutes les pyramides isolées (mode A_g). De la même façon, les douze bandes de vibration situées dans la région $200-350\text{cm}^{-1}$ sont reliées aux mouvements de déformation de ces pyramides. Les liaisons Tl-O les plus courtes ($2,5-2,7\text{Å}$) contribuent essentiellement aux bandes de vibration, toutes situées dans la région $120-200\text{cm}^{-1}$, alors que la partie la plus basse du spectre est dominée par la contribution des interactions interpyramidales O-O faibles.

L'attribution des bandes de vibration du spectre d'absorption infrarouge est similaire sauf qu'il n'y a plus que quarante cinq bandes de vibration en dessous de 200cm^{-1} et que les mouvements vont être antisymétriques par rapport au centre d'inversion alors qu'ils sont symétriques dans le spectre de diffusion Raman.

(ii) *Modélisation des spectres vibrationnels de la phase cristallisée $Tl_2Te_2O_5-\alpha$.*

La maille cristalline de la phase $Tl_2Te_2O_5-\alpha$ (Monoclinique : $P2_1/c$, C_{2h}^5 , $Z=4$) contient quatre unités $Tl_2Te_2O_5$ soit trente six atomes. Cent huit branches de phonons sont donc attendues, elles sont réparties uniformément entre les quatre représentations irréductibles du groupe C_{2h} et $\Gamma=27A_g+27B_g+27A_u+27B_u$, y compris trois modes acoustiques (A_u+2B_u). La

théorie des groupes prévoit cinquante quatre vibrations actives en Raman ($27A_g+27B_g$) et cinquante et une vibrations actives en infrarouge ($26A_u+25B_u$).

Le spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée $Tl_2Te_2O_5-\alpha$ doit contenir moins de bandes que celui de la phase cristallisée Tl_2TeO_3 et pourtant nous observons sur le spectre de la phase cristallisée $Tl_2Te_2O_5-\alpha$ plus de bandes que sur celui de la phase cristallisée Tl_2TeO_3 (fig.35.) en raison d'une organisation à courte distance moins régulière.

Les huit bandes de vibration calculées dans la partie haute du spectre ($600-720cm^{-1}$) sont attribuées à des combinaisons des mouvements d'élongations des liaisons Te-O terminales des diortho-anions $[Te_2O_5]^{2-}$. La bande la plus intense, observée à $664cm^{-1}$, correspond au mouvement d'élongation synchrone de toutes les liaisons terminales. Par contre, d'aucuns pourront voir dans ces mouvements des similitudes avec ceux de la molécule TeO_2 isolée, déformés toutefois, ce qui confirmerait que l'atome d'oxygène pontant se partage entre deux entités TeO_2 dans cette structure pour choir dans un puit de potentiel équidistant des dites entités. La plus intense de ces bandes située à $664cm^{-1}$, et calculée à $635cm^{-1}$, correspond au mouvement d'élongation synchrone, mais d'amplitude différente, de ces quatre liaisons Te-O. A quelque chose près, elle est située à la même fréquence que la bande de vibration attribuée au mouvement d'élongation des entités TeO_2 dans la phase cristallisée paratellurite.

Au contraire des spectres vibrationnels de la phase cristallisée Tl_2TeO_3 , des bandes de vibration sont observées et calculées dans la région $350-600cm^{-1}$. La bande située autour de $500cm^{-1}$, calculée à $518cm^{-1}$, est attribuée au mouvement de vibration asymétrique du pont du diortho-anion. Cette bande est exceptionnellement faible alors que son homologue symétrique, située à $273cm^{-1}$ et calculée à $282cm^{-1}$, est beaucoup plus intense. La bande située à $410cm^{-1}$, calculée à $442cm^{-1}$, est attribuée au mouvement de vibration symétrique du double pont entre deux diortho-anions. Elle est située à une fréquence légèrement plus basse que la bande de vibration analogue du spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée tellurite.

Les bandes de vibrations situées au dessus de $200cm^{-1}$ sont attribuées à des mouvements de déformation des angles Te-O-Te et celles situées en dessous sont comme précédemment attribuées aux mouvements des atomes lourds (tellure et thallium).

(iii) *Modélisation des spectres vibrationnels de la phase cristallisée $Tl_2Te_2O_5-\beta$.*

Malheureusement, comme la phase cristallisée $Tl_2Te_2O_5-\beta$ n'est pas structuralement bien déterminée, il ne nous est pas possible de réaliser la modélisation des spectres vibrationnels de cette structure. Une analyse sérieuse des bandes de vibration de cette structure est donc impossible. Néanmoins, il paraît évident que la bande intense située à 751cm^{-1} indique la présence de liaisons Te-O plus courtes que dans les autres structures cristallisées de tellurite de thallium et que la structure de la phase cristallisée $Tl_2Te_2O_5-\beta$ diffère de celle de la phase cristallisée $Tl_2Te_2O_5-\alpha$.

(iv) *Modélisation des spectres vibrationnels de la phase cristallisée $Tl_2Te_3O_7$.*

La maille cristalline de la phase $Tl_2Te_3O_7$ (Triclinique : P-1, C_i^1 , $Z=2$) contient deux unités $Tl_2Te_3O_7$ soit vingt quatre atomes. Soixante douze branches de phonons sont donc attendues, elles sont réparties uniformément entre les deux représentations irréductibles du groupe C_i et $\Gamma=36A_g+36A_u$, y compris trois modes acoustiques ($3A_u$). La théorie des groupes prévoit trente six vibrations actives en Raman ($36A_g$) et trente trois vibrations actives en infrarouge ($33A_u$).

La partie haute du spectre ($600-800\text{cm}^{-1}$) est attribuée à des mouvements d'élongation de certaines liaisons Te-O de l'anion complexe $[Te_3O_7]^{2-}$. Dans cet anion nous observons cinq liaisons terminales (comprises entre $1,830$ et $1,910\text{\AA}$) et quatre liaisons pontantes, lesquelles forment des ponts asymétriques ($1,921-2,08\text{\AA}$ et $1,943-2,032\text{\AA}$). Les calculs de modélisation montrent que les bandes situées dans la plus haute région du spectre, entre 740 et 770cm^{-1} (fig.35.), sont dues aux sept liaisons les plus courtes (les cinq terminales et deux pontantes). La bande la plus intense de cette région, de fréquence 744cm^{-1} , est attribuée au mouvement d'élongation synchrone de ces liaisons avec des amplitudes différentes. En ne prenant en compte que les liaisons les plus courtes, nous avons un mouvement de pulsation d'une pyramide trigonale TeO_3 et d'élongation symétrique de deux entités TeO_2 .

De la même façon que pour la phase cristallisée $Tl_2Te_2O_5-\alpha$, les bandes de vibrations de la région $400-600\text{cm}^{-1}$ sont associées aux mouvements des ponts Te-O-Te intra-anion complexe et les vibrations de plus basse fréquence aux mouvements de déformation de ces anions complexes et aux mouvements des cations lourds Tl^+ .

(v) *Interprétation générale des spectres de diffusion Raman des phases cristallisées des tellurites de thallium.*

Les spectres de diffusion Raman des phases cristallisées des tellurites de thallium reproduisent les mêmes caractéristiques générales. A savoir que dans la région $600-800\text{cm}^{-1}$ se trouvent des vibrations associées à des mouvements d'élongation des liaisons terminales, lesquelles sont les plus courtes ($<1,95\text{\AA}$) des anions complexes décrits auparavant. La bande la plus intense de cette région correspond au mouvement d'élongation synchrone de ces liaisons.

Les vibrations associées aux mouvements des ponts Te-O-Te sont attendues dans la région $400-600\text{cm}^{-1}$. Dans cette région les intensités des bandes de vibration sont faibles, indiquant que les interactions entre les briques élémentaires constituant les structures sont de type électrostatique. Par ailleurs, seule la vibration symétrique des ponts Te-O-Te des diortho-anions $[\text{Te}_2\text{O}_5]^{2-}$ est observée, elle est associée à une bande intense à 272cm^{-1} . Dans les tellurites de thallium, il y a plutôt condensation des briques élémentaires que polymérisation, c'est à dire que ces briques élémentaires forment entre elles des contacts électrostatiques et non pas des liaisons à caractère covalent..

B. Etude structurale des verres du système $\text{Tl}_2\text{O}-\text{TeO}_2$.

Le domaine vitreux du système $\text{Tl}_2\text{O}-\text{TeO}_2$ est étendu par ultratrempe de 0 à 50% en mole de Tl_2O . Il englobe donc l'ensemble des phases cristallisées mises en évidence. Il sera donc possible d'effectuer une comparaison entre les spectres de diffusion Raman des phases cristallisées du système et des verres de même composition pour essayer de déterminer l'arrangement atomique à courte distance de ces verres. Un mécanisme du processus de cristallisation des verres de ce système est proposé, il s'appuie sur l'existence de fragments structuraux communs à toutes les compositions, et leurs spectres de diffusion Raman ont été décrits en fonction de ceux de composition $x=0$ et $x=0,50$. A partir de ces résultats expérimentaux, l'existence d'une immiscibilité des fragments structuraux rencontrés dans les verres est discutée.

1. Spectres de diffusion Raman.

a) Spectres de diffusion Raman des verres du système $x\text{Tl}_2\text{O}-(1-x)\text{TeO}_2$.

Des verres de différentes compositions ($x=0, 0,07, 0,11, 0,14, 0,18, 0,21, 0,25, 0,29, 0,33$ et $0,50$ mole de Tl_2O) ont été élaborés et leurs spectres de diffusions Raman enregistrés (fig.38.). Les verres de ce système avaient déjà été étudiés précédemment par Sekiya et al. [115] et Dexpert-Ghys et al. [119]. L'évolution des spectres de diffusion Raman de ces verres en fonction de la composition observée est représentative de celle des spectres de diffusion Raman des verres de matériaux à base d'oxyde de tellure.

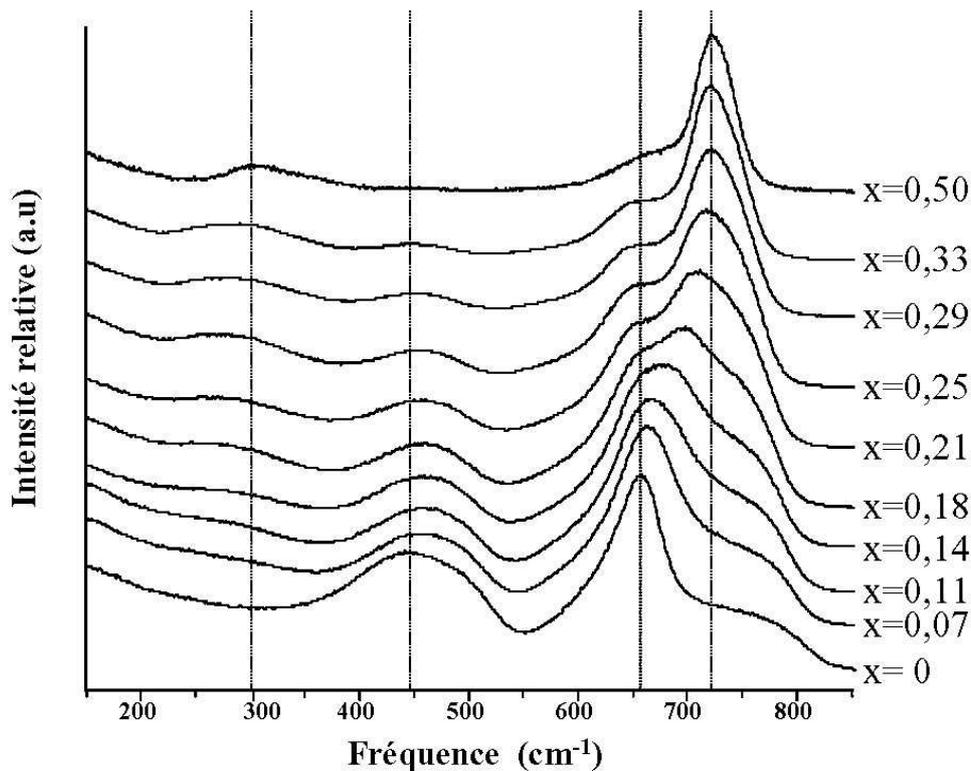


fig.38. Spectres de diffusion Raman des verres du systèmes $x\text{Tl}_2\text{O}-(1-x)\text{TeO}_2$.

Au dessus de 550 cm^{-1} , ces spectres de diffusion Raman comportent systématiquement une bande intense. La fréquence de cette bande intense varie avec la composition du verre entre 650 et 720 cm^{-1} . Elle est toujours accompagnée d'au moins un épaulement à 656 et/ou à 760 cm^{-1} selon sa fréquence.

Au dessous de 550cm^{-1} , le spectre de diffusion Raman de composition $x=0$ comporte une bande large et relativement intense centrée sur 450cm^{-1} qui va en s'atténuant au fur et à mesure de l'ajout de Tl_2O . Dans cette région se trouve aussi une bande large centrée sur 300cm^{-1} qui à l'inverse va en s'amplifiant avec l'ajout de Tl_2O . A cette dernière est adjointe une bande à 270cm^{-1} présente pour les compositions $0,18 \leq x \leq 0,33$ et absente pour le verre de composition $x=0,50$.

Les modifications observées dans les spectres de diffusion Raman des verres du système $x\text{Tl}_2\text{O}-(1-x)\text{TeO}_2$ s'effectuent progressivement avec les changements de composition et ainsi chaque spectre possède des similitudes avec ceux des verres de compositions voisines.

D'une manière générale les études précédentes [115, 119] s'accordent pour assigner les bandes à 450 , 650 et 760cm^{-1} aux vibrations de groupements TeO_4 et celles à 310 , 656 et 720cm^{-1} aux vibrations d'entité TeO_3 . L'évolution de ces spectres de diffusion Raman est interprétée par une transformation progressive des groupements TeO_4 en groupements TeO_3 isolés via des entités TeO_{3+1} avec l'ajout de thallium.

Dans les spectres de diffusion Raman des phases cristallisées, les bandes situées dans la région $600-800\text{cm}^{-1}$ sont généralement attribuées à des mouvements d'élongation des liaisons Te-O terminales. Toutefois leurs positions varient grandement et elles ne peuvent être considérées comme caractéristiques des anions complexes présents dans la structure. En effet si nous observons les spectres de diffusion Raman des phases cristallisée M_2TeO_3 ($\text{M}=\text{Li}$, Na , K , Rb , Cs et Tl) [115], qui sont censées ne contenir que des ortho-anions $[\text{TeO}_3]^{2-}$, nous observons de grandes disparités dans leur spectre.

La bande intense et large centrée sur 450cm^{-1} est une bande inhérente au verre du dioxyde de tellure pur. Elle est attribuée à des mouvements de vibration symétrique des ponts Te-O-Te qui pour justifier l'intensité de cette bande doivent être relativement symétrique. Par contre la bande large et peu intense centrée sur 300cm^{-1} doit être reliée au mouvement de déformation symétrique des ortho-anions $[\text{TeO}_3]^{2-}$. La fréquence de cette bande varie peu dans les spectres des phases cristallisées alors que celle relative aux mouvements d'élongation est sensible à la nature du modificateur de réseau.

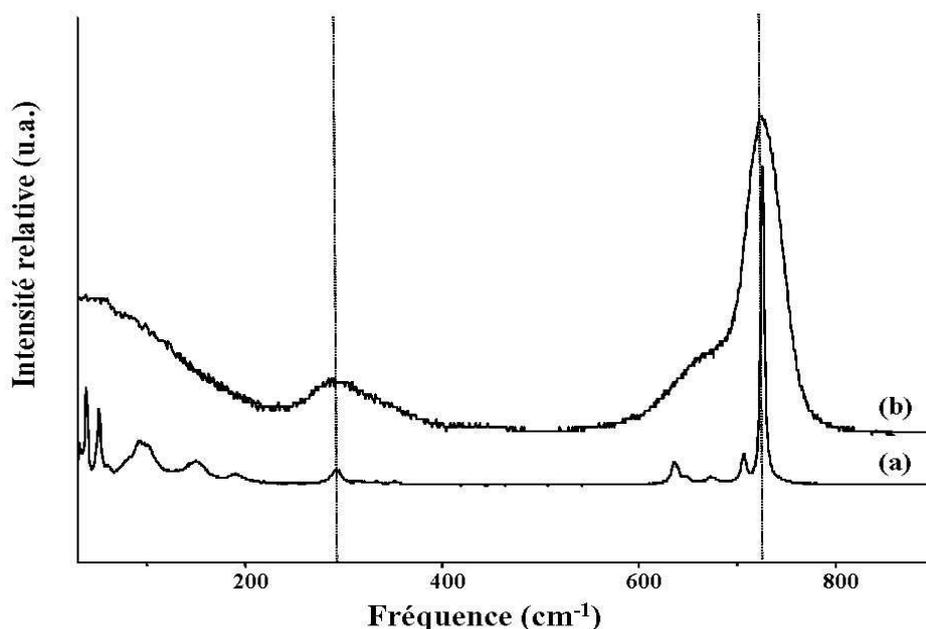
Afin de déterminer quels anions complexes peuvent exister dans les verres des tellurites de thallium, nous allons procéder à la comparaison des spectres de diffusion Raman

des phases cristallisées et des verres de même composition avant d'analyser la cristallisation de ces verres.

b) Détermination de modèles structuraux pour les verres du systèmes $x\text{Tl}_2\text{O}-(1-x)\text{TeO}_2$.

(i) *comparaison des spectres de diffusion Raman des phases cristallisées du système $\text{Tl}_2\text{O}-\text{TeO}_2$ et des verres de même composition.*

Comme nous l'avons dit en introduction, il est généralement admis que, lorsque le spectre de diffusion Raman d'un verre constitue l'enveloppe du spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée de même composition que le verre, cette phase cristallisée peut servir de modèle structural au verre. A la composition $x=0$, nous observons le spectre de diffusion Raman du verre de dioxyde de tellure pur, lequel a déjà été discuté auparavant (première partie, chapitre II). Ensuite, nous avons comparé les spectres de diffusion Raman des verres de composition $x=0,25$, $0,33$ et $0,50$ mole de Tl_2O respectivement au spectre de diffusion Raman des phases cristallisées $\text{Tl}_2\text{Te}_3\text{O}_7$, $\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ (α et β) et Tl_2TeO_3 .

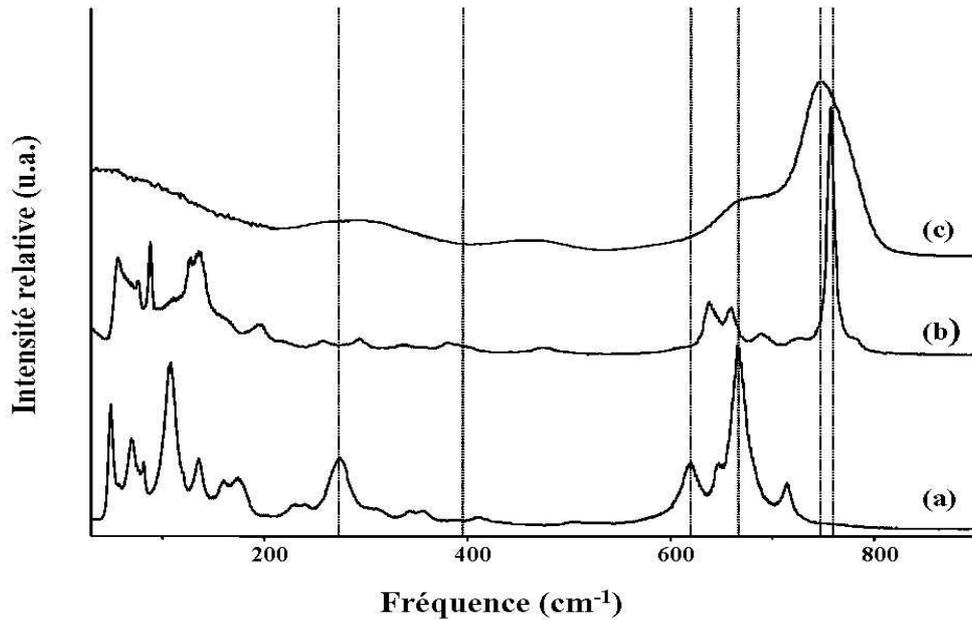


**fig.39. (a) Spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée Tl_2TeO_3 .
(b) Spectre de diffusion Raman du verre de composition $x=0,50$.**

La correspondance entre le spectre de diffusion Raman du verre de composition $x=0,50$ et celui de la phase cristallisée Tl_2TeO_3 (fig.39.) est bien visible. En effet, les caractéristiques principales du spectre de diffusion Raman de l'orthotellurite de thallium Tl_2TeO_3 se retrouve dans celui du verre de composition $x=0,50$. La bande dominante de la partie haute du spectre ($600-750\text{cm}^{-1}$) est située dans les deux spectres à 725cm^{-1} , elle est associée au mouvement d'élongation totalement symétrique des ortho-anions $[\text{TeO}_3]^{2-}$. Les bandes de plus faible intensité situées en dessous de cette bande dans le spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée peuvent expliquer l'épaule de la bande principale du spectre du verre. Les deux spectres ne possèdent pas de bande de vibration dans la région $400-600\text{cm}^{-1}$, caractéristique de l'absence de ponts Te-O-Te. La bande de vibration située à 295cm^{-1} dans le spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée correspond à la bande large centrée sur 300cm^{-1} du spectre de diffusion Raman du verre de composition $x=0,50$. Cette bande est rappelons-le associée au mouvement de déformation angulaire symétrique de l'ortho-anion.

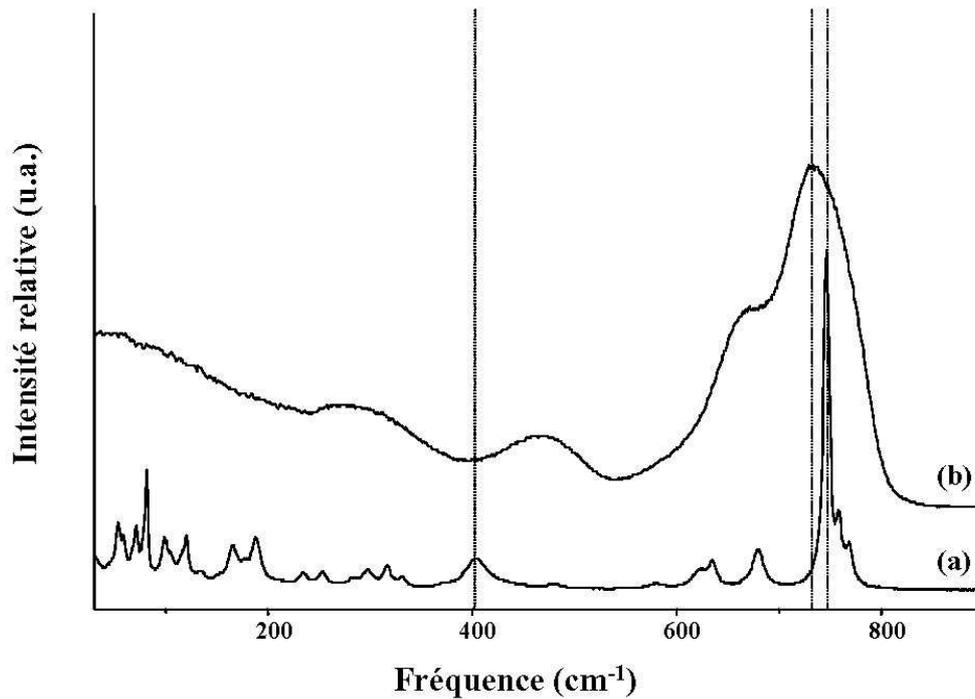
La phase cristallisée va donc pouvoir servir de modèle structural au verre de composition $x=0,50$. La structure de ce verre repose donc sur des ortho-anions isolés tels que dans la structure de la phase cristallisée avec vraisemblablement un abaissement de la symétrie de ces anions pour justifier l'élargissement des bandes de vibration dans le spectre de diffusion Raman du verre. Nous retrouvons les mêmes fragments structuraux dans le verre que dans la phase cristallisée de même composition.

Maintenant, si nous comparons le spectre de diffusion Raman du verre de composition $x=0,33$ et celui de la phase cristallisée $\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5-\alpha$ (fig.40.), il apparaît clairement que les caractéristiques principales des deux spectres sont différentes. En effet, les bandes dominantes de ces spectres ne se correspondent pas et la bande du spectre de la phase cristallisée attribuée à la vibration symétrique des ponts Te-O-Te des diortho-anions n'a pas d'équivalent d'intensité comparable dans le spectre du verre. Les diortho-anions $[\text{Te}_2\text{O}_5]^{2-}$ observés dans la structure de la phase cristallisée $\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5-\alpha$ n'existent donc pas dans la structure du verre.



**fig.40. (a) Spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée $Tl_2Te_2O_5-\alpha$.
 (b) Spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée $Tl_2Te_2O_5-\beta$.
 (c) Spectre de diffusion Raman du verre de composition $x=0,33$.**

Toutefois, à cette composition, un autre candidat à ce rôle est envisageable : la phase métastable. Cette fois la situation devient plus ambiguë. Ainsi, Les deux spectres semblent se ressembler mais la correspondance n'est pas parfaite. En effet, il y a bien une bande intense dans la partie haute des deux spectres mais pas à la même fréquence (751cm^{-1} pour le spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée $Tl_2Te_2O_5-\beta$ et 725cm^{-1} pour le spectre de diffusion Raman du verre de composition $x=0,33$). Si les bandes larges de la partie basse ($200-500\text{cm}^{-1}$) du spectre de diffusion Raman du verre de composition $x=0,33$ trouvent des analogues dans le spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée métastable, la bande située à 390cm^{-1} dans ce dernier n'a pas d'analogue dans le spectre de diffusion Raman du verre de composition $x=0,33$. Donc, même si la structure de la phase métastable se rapproche davantage de celle du verre que la structure de la phase stable, elle ne peut servir de modèle structural à ce verre. Par ailleurs, la comparaison des spectres de diffusion Raman de la phase cristallisée $Tl_2Te_2O_3$ et du verre de composition $x=0,33$ suggère que les ortho-anions $[TeO_3]^{2-}$ existent dans la structure de ce verre. De plus, la présence de la bande large vers 450cm^{-1} révèle la présence de ponts Te-O-Te dans la structure de ce verre en plus d'ortho-anions malgré l'absence de diortho-anions.



**fig.41. (a) Spectre de diffusion Raman du verre de composition $x=0,25$.
 (b) Spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée $Tl_2Te_3O_7$.**

Lorsque nous comparons le spectre de diffusion Raman du verre de composition $x=0,25$ et celui de la phase cristallisée $Tl_2Te_3O_7$ (fig.41.), nous observons la même situation que lorsque nous comparons le spectre de diffusion Raman du verre de composition $x=0,33$ et celui de la phase cristallisée $Tl_2Te_2O_5-\beta$: au premier abord les deux spectres semblent se correspondre, mais cette correspondance n'est pas satisfaisante dans la région $400-550\text{cm}^{-1}$. La structure de la phase cristallisée $Tl_2Te_3O_7$ ne peut servir de modèle structural au verre de composition $x=0,25$.

(ii) *Combinaison des spectres de diffusion Raman des verres faiblement dopés et à forte teneur en Tl_2O .*

En reprenant l'idée comme quoi le spectre de diffusion Raman du verre de composition $x=0,33$ ressemble à celui de composition $x=0,50$ auquel auraient été ajoutées les bandes spécifiques du verre de dioxyde de tellure pur, nous avons reproduit l'ensemble des spectres de diffusion Raman des verres de tellurite de thallium comme une combinaison des spectres de diffusion Raman des verres faiblement dopés et à forte teneur en Tl_2O . En effet,

par superposition des spectres de diffusion Raman des verres de composition $x=0$ et $x=0,50$, il est possible d'obtenir tous ceux de compositions intermédiaires. Les réseaux des verres du système $x\text{Ti}_2\text{O}-(1-x)\text{TeO}_2$ peuvent donc être construits à partir des éléments structuraux des verres de composition $x=0$ et $x=0,50$. Ainsi, la structure de ces verres repose sur deux types de fragments structuraux : les ortho-anions $[\text{TeO}_3]^{2-}$ et les molécules TeO_2 polymérisées, vraisemblablement sous forme de chaîne comme dans $\text{TeO}_2-\gamma$.

Toutefois dans une telle approche le spectre de diffusion Raman du verre de composition $x=0,18$ pose problème : il n'y a pas de bande de vibration à 690cm^{-1} ni dans le spectre de diffusion Raman de composition $x=0,50$ ni dans celui de composition $x=0$. Quelle est donc l'origine de cette bande qui n'a pas d'équivalent dans les spectres de diffusion Raman des autres verres ?

En fait cette bande n'est pas associable à un oscillateur unique et n'est donc pas une bande caractéristique des éléments structuraux présents dans ce verre. En effet, le spectre de diffusion du verre de composition $x=0,18$ peut être décrit comme une combinaison de ceux des verres de composition $x=0,14$ et $x=0,21$, lesquels peuvent eux-même être décrits comme une combinaison de ceux des verres de composition $x=0$ et $x=0,50$. Donc en réalité, la structure de ce verre ne se différencie pas de celle des autres. Si son spectre de diffusion Raman apparaît au premier abord différent c'est uniquement parce que les contributions des oscillateurs de ceux des verres de composition $x=0$ et $x=0,50$ sont équivalentes. Il en résulte que le maximum de la bande dominante de ce spectre possède une fréquence intermédiaire à celles des oscillateurs utilisés pour décrire les spectres des verres de composition $x=0$ et $x=0,50$.

Ainsi, pour reproduire tous les spectres de diffusion Raman des verres du système $x\text{Ti}_2\text{O}-(1-x)\text{TeO}_2$ nous les avons décrits à l'aide des oscillateurs présents dans ceux des verres de compositions limites du domaine vitreux (fig.42.). Effectivement seuls les oscillateurs de la région $600-800\text{cm}^{-1}$ seront combinés, les autres sont isolés.

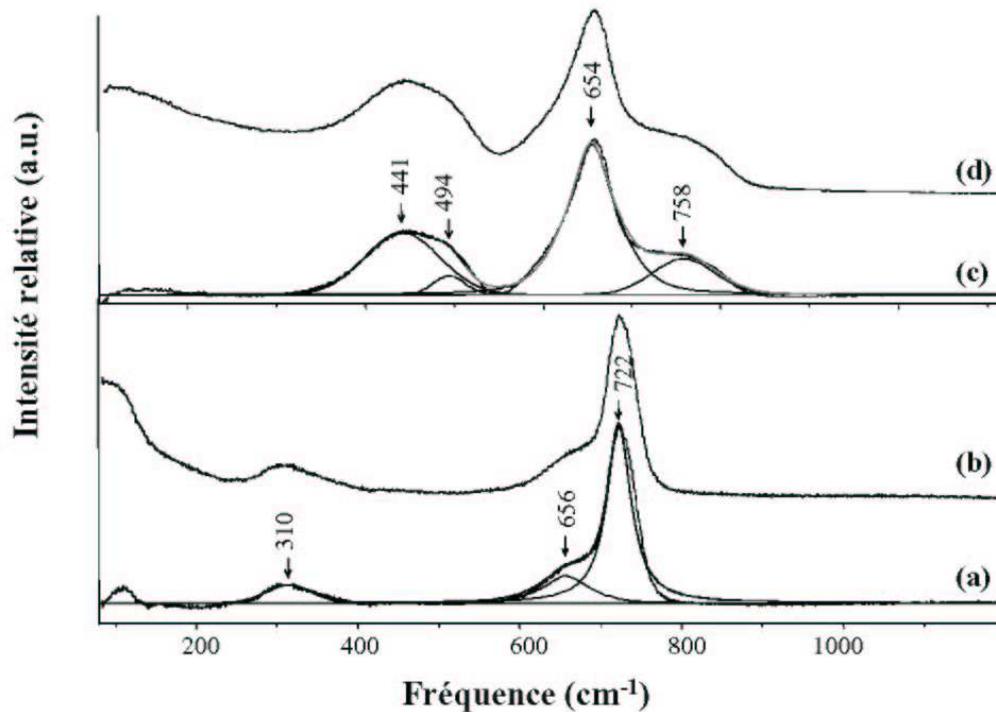


fig.42. (a) Décomposition du spectre de diffusion Raman du verre de composition $x=0,50$ en oscillateur gaussien.

(b) Spectre de diffusion Raman du verre de composition $x=0,50$.

(c) Décomposition du spectre de diffusion Raman du verre de composition $x=0$ en oscillateur gaussien.

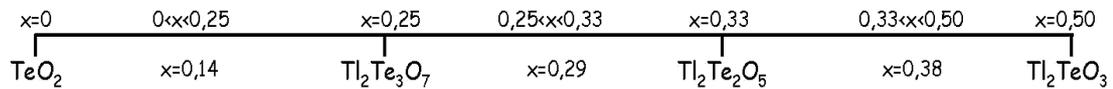
(d) Spectre de diffusion Raman du verre de composition $x=0$.

Ainsi, lors de l'ajout de Tl_2O les entités TeO_2 jusqu'alors polymérisées vont peu à peu acquérir un atome d'oxygène supplémentaire ce qui va conduire à la rupture de ces polymères et à la formation d'ortho-anions $[TeO_3]^{2-}$. Par ailleurs, comme les spectres de diffusion Raman ne révèlent pas la présence d'anions complexes autres que les ortho-anions dans les verres, nous pouvons supposer que ces ortho-anions sont isolés comme dans la phase cristallisée Tl_2TeO_3 .

2. Effets de température.

Nous avons suivi la recristallisation de plusieurs échantillons vitreux du système $xTl_2O-(1-x)TeO_2$ ($x=0, 0,14, 0,25, 0,29, 0,33, 0,38$ et $0,50$ mole de Tl_2O) par spectrométrie de diffusion Raman (schéma ci-dessous). Quatre de ces verres correspondent aux compositions

des phases cristallisées de ce système : TeO_2 - α , β et γ ($x=0$), $\text{Tl}_2\text{Te}_3\text{O}_7$ ($x=0,25$), $\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ - α et β ($x=0,33$) et Tl_2TeO_3 ($x=0,50$) et trois à des compositions intermédiaires ($x=0,14$, $0,29$ et $0,38$) soit une par domaine définie dans le diagramme de phase.



a) Verres de mêmes compositions que les phases cristallisées.

Le verre de composition $x=0,50$ cristallise à environ 150°C pour donner la phase cristallisée Tl_2TeO_3 sans passer par un intermédiaire (fig.43.). Ceci confirme bien l'hypothèse comme quoi la structure du verre de composition $x=0,50$ repose sur des pyramides trigonales isolées comme celle de la phase cristallisée Tl_2TeO_3 .

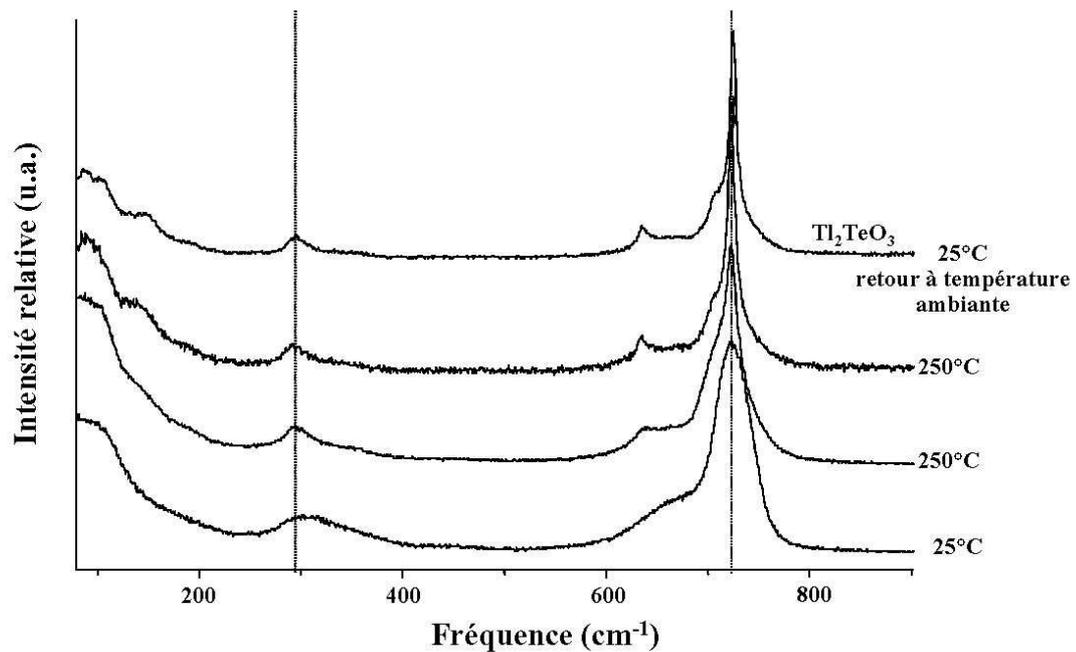


fig.43. Evolution du spectre de diffusion Raman du verre de composition $x=0,50$ en fonction de la température.

Dans le cas du verre de composition $x=0,33$ (fig.44.), nous voyons apparaître à environ 140°C la phase métastable $\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ - β (bande à 750cm^{-1}) suivie très rapidement de la phase stable $\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ - α (bandes à 272 et 663cm^{-1}) toujours aux environs de 140°C . Le

développement du réseau cristallisé de cette phase est terminé à 160°C, température à partir de laquelle il n'existe plus ni phase métastable ni réseau vitreux. Le dernier spectre enregistré après retour à température ambiante de l'échantillon est bien celui de la phase stable $\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{-}\alpha$.

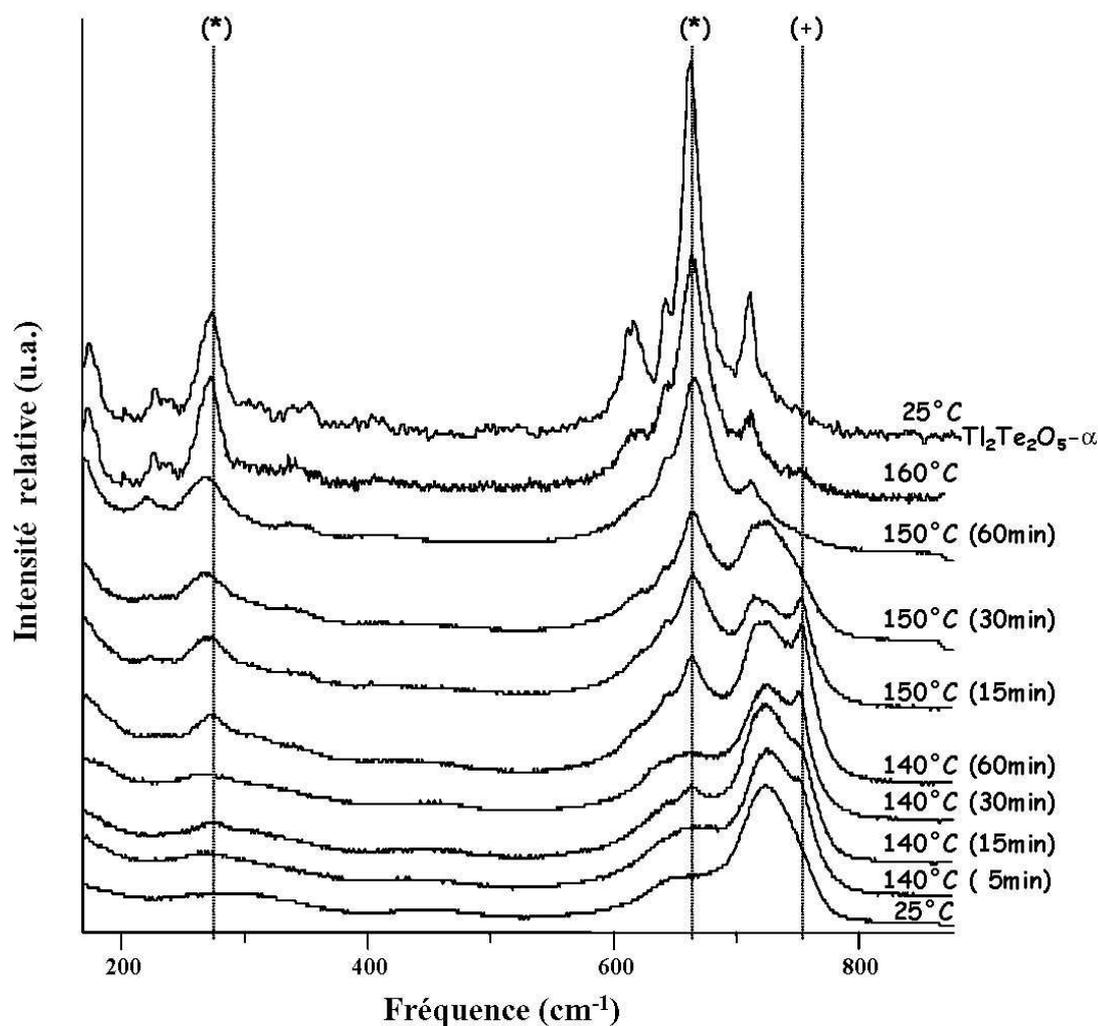


fig.44. Evolution du spectre de diffusion Raman du verre de composition $x=0,33$ en fonction de la température. Bandes caractéristiques de (+) $\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{-}\beta$ et (*) $\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{-}\alpha$.

Dans le cas du verre de composition $x=0,25$ (fig.45.), nous voyons apparaître à environ 150°C les bandes caractéristiques des spectres de diffusion Raman de la phase cristallisée métastable $\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{-}\beta$ (bande à 750cm^{-1}) et de la phase cristallisée stable

$\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{-}\alpha$ (bandes à 273, 663 et 710cm^{-1}). La phase cristallisée métastable disparaît ensuite et aux alentours de 220°C il ne reste plus que de la phase cristallisée stable $\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{-}\alpha$ et du verre, puis à environ 260°C la phase cristallisée $\text{Tl}_2\text{Te}_3\text{O}_7$ de même composition que le verre se forme avec disparition de la phase cristallisée $\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{-}\alpha$.

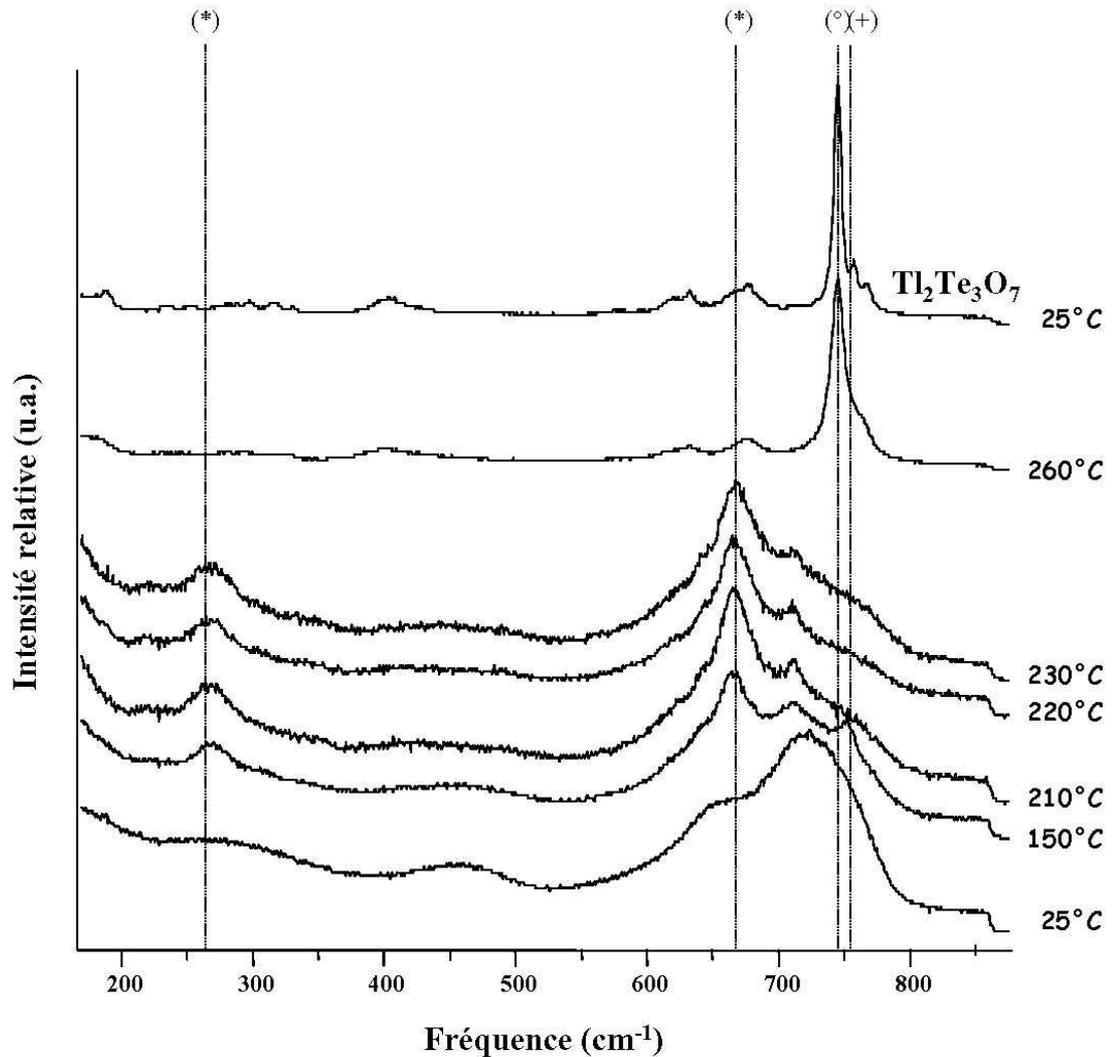


fig.45. Evolution du spectre de diffusion Raman du verre de composition $x=0,25$ en fonction de la température. Bandes caractéristiques de (+) $\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{-}\beta$ (*) $\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{-}\alpha$ et (°) $\text{Tl}_2\text{Te}_3\text{O}_7$.

La cristallisation du verre de dioxyde de tellure pur a déjà été discutée mais pour mémoire rappelons que la phase cristallisée métastable $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ se forme la première vers

200°C suivie par la phase cristallisée paratellurite vers 250°C. Et à partir de 300°C, seule la phase cristallisée paratellurite est observée.

b) Verres de compositions intermédiaires.

Le spectre de diffusion Raman du verre de composition $x=0,38$ se rapproche de celui du verre de composition $x=0,50$ mais la bande caractéristique du verre de dioxyde de tellure pur centrée sur 450cm^{-1} existe aussi dans ce spectre. A 130°C , cette bande disparaît avec l'apparition des phases cristallisées $\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{-}\alpha$, Tl_2TeO_3 et $\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{-}\beta$. Cette dernière disparaît à son tour pour laisser place au mélange attendu $\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{-}\alpha + \text{Tl}_2\text{TeO}_3$ (fig.46.).

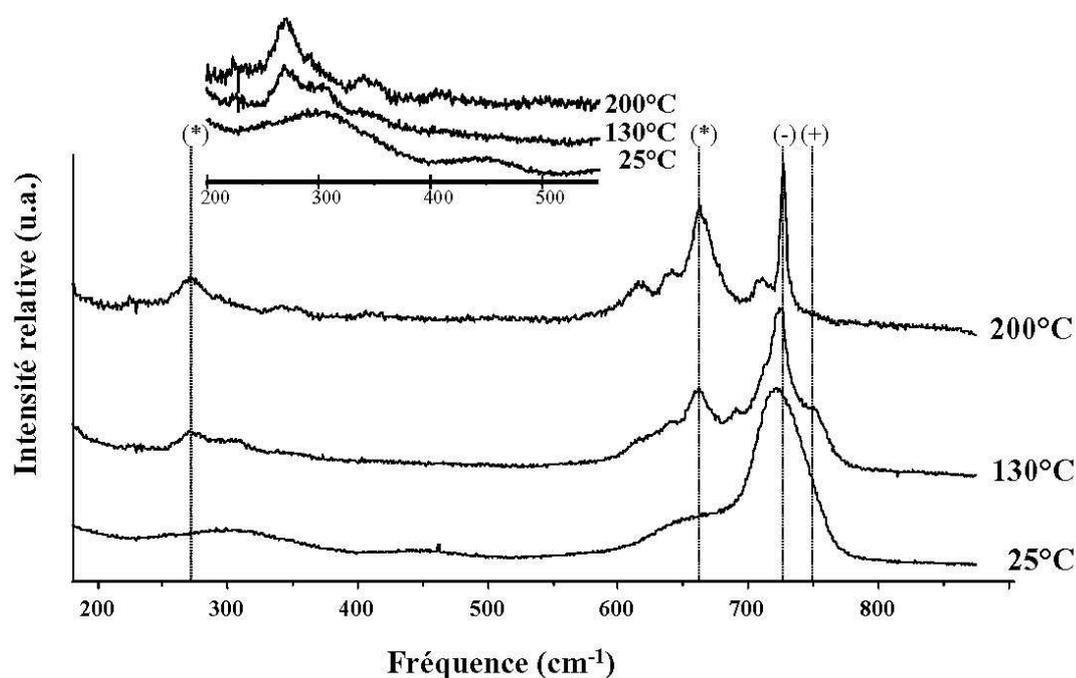


fig.46. Evolution du spectre de diffusion Raman du verre de composition $x=0,38$ en fonction de la température. Bandes caractéristiques de (-) Tl_2TeO_3 (+) $\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{-}\beta$ et (*) $\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{-}\alpha$.

Pour le spectre de diffusion Raman du verre de composition $x=0,29$, la phase métastable $\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{-}\beta$ cristallise la première à 180°C , elle disparaît ensuite vers 300°C au profit de la phase cristallisée $\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{-}\alpha$. Le mélange attendu, $\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{-}\alpha + \text{Tl}_2\text{Te}_3\text{O}_7$, est obtenu à 330°C (fig.47.).

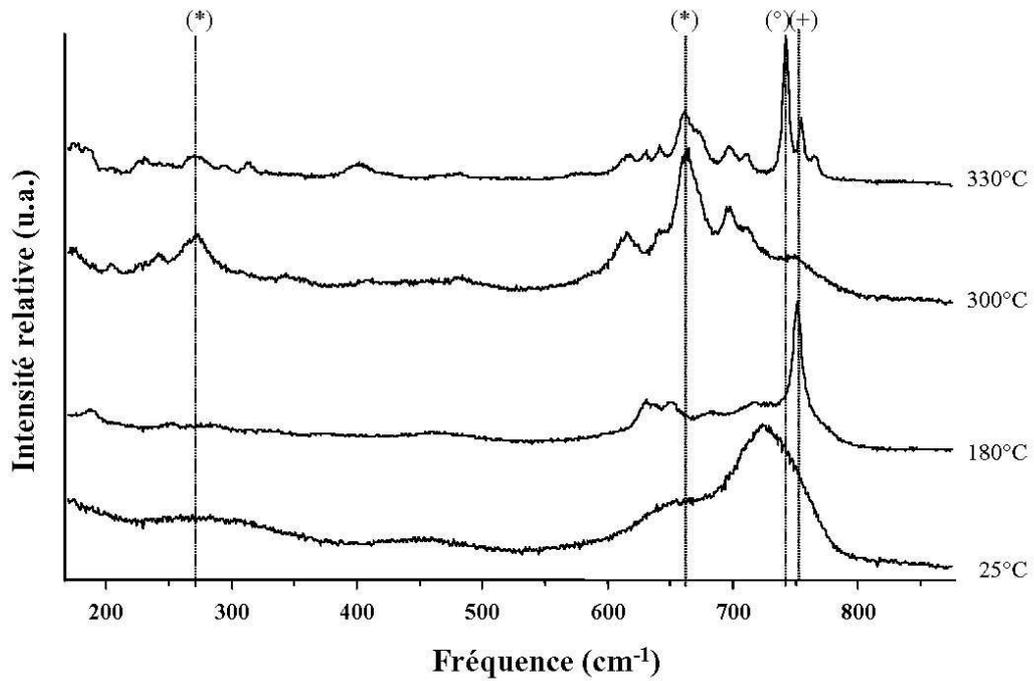


fig.47. Evolution du spectre de diffusion Raman du verre de composition $x=0,29$ en fonction de la température. Bandes caractéristiques de (+) $Tl_2Te_2O_5-\beta$ (*) $Tl_2Te_2O_5-\alpha$ et (°) $Tl_2Te_3O_7$.

Le spectre de diffusion Raman du verre de composition $x=0,14$ est dominé par les caractéristiques principales des verres de tellurites riches en dioxyde de tellure soit une bande large et relativement intense entre 400 et 500cm^{-1} et une bande intense dans la région 600 à 800cm^{-1} dont le maximum est à environ 660cm^{-1} . Cependant, à 250°C la situation change de façon drastique. La phase $TeO_2-\gamma$ cristallise et surtout les caractéristiques du verre de dioxyde de tellure pur disparaissent totalement pour laisser place à celles du verre de composition $x=0,50$. Ainsi, la bande intense de la région $600-800\text{cm}^{-1}$ voit son maximum se déplacer de 660cm^{-1} jusqu'à 725cm^{-1} , comme si la composition du verre avait été modifiée. Ensuite, à 265°C , nous voyons apparaître les phases cristallisées paratellurite et $Tl_2Te_2O_5-\alpha$ alors que la phase cristallisée $TeO_2-\gamma$ est en train de disparaître et qu'il n'y a plus trace de verre. A 300°C , nous obtenons un mélange des phases paratellurite et $Tl_2Te_3O_7$ qui est le mélange attendu à cette composition (fig.48.).

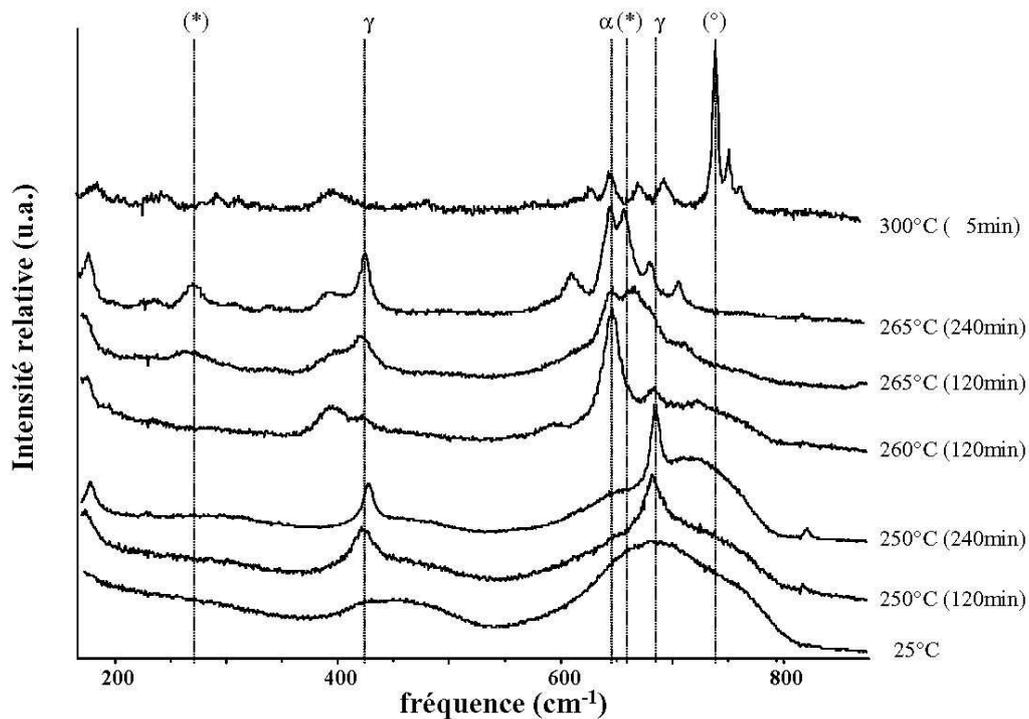


fig.48. Evolution du spectre de diffusion Raman du verre de composition $x=0,14$ en fonction de la température. Bandes caractéristiques de γ TeO_2 - γ , α TeO_2 - α , (*) $\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ - α et (°) $\text{Tl}_2\text{Te}_3\text{O}_7$.

c) Processus de cristallisation des verres du système $x\text{Tl}_2\text{O}-(1-x)\text{TeO}_2$.

Nous avons avancé l'idée que les spectres de diffusion Raman des verres des tellurites de thallium peuvent être décrits comme une combinaison des spectres de diffusion Raman des verres faiblement dopés et à forte teneur en Tl_2O et que donc les réseaux vitreux sont construits à partir d'ortho-anions et de molécules TeO_2 polymérisées. A partir de cette considération, nous allons expliquer le processus de cristallisation des verres du système $x\text{Tl}_2\text{O}-(1-x)\text{TeO}_2$.

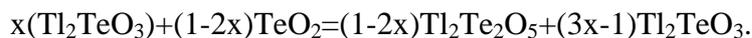
Il paraît évident que les cations Tl^+ vont se trouver à proximité des ortho-anions $[\text{TeO}_3]^{2-}$. Donc, dans un verre de composition x donnée nous allons rencontrer $x(\text{Tl}_2\text{TeO}_3)$ et $(1-2x)\text{TeO}_2$ dans ce verre. Pour $x=0$ et $x=0,50$, la situation est triviale : une seule des deux phases peut exister dans chacun de ces deux verres et au cours de la cristallisation soit le réseau de la phase cristallisée Tl_2TeO_3 soit celui d'une des variétés polymorphiques du dioxyde de tellure (d'abord γ et ensuite paratellurite) se forme.

Dans tous les autres cas, $0 < x < 0,50$, les deux entités, $[\text{TeO}_3]^{2-}$ et TeO_2 , vont coexister initialement dans la matrice vitreuse. Lors de la cristallisation, dès que le facteur entropique devient suffisant pour les mélanger, ces deux entités réagissent pour former soit la phase métastable $\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{-}\beta$ soit la phase stable $\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{-}\alpha$ comme suit :



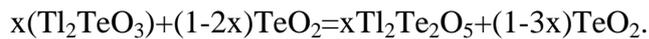
bien évidemment le bilan de la réaction dépend de la composition du verre.

Si $x > 1-2x$, ($x > 0,33$), le réactif en défaut est la molécule TeO_2 et le système évoluera ainsi :



L'évolution du spectre de diffusion Raman du verre de composition $x=0,38$ en fonction de la température est représentative de ce mécanisme (fig.46.).

Si $x < 1-2x$ ($x < 0,33$), le réactif en défaut est maintenant Tl_2TeO_3 , la réaction deviendra :

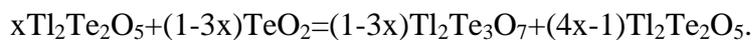


Dans cette situation la réaction peut se poursuivre, les diortho-anions peuvent se combiner avec des molécules TeO_2 pour former la phase $\text{Tl}_2\text{Te}_3\text{O}_7$:



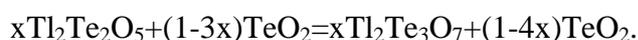
De nouveau deux cas de figure vont se présenter en fonction de la composition du verre.

Si $1-3x < x < 1-2x$ ($0,25 < x < 0,33$), l'excès de TeO_2 de la réaction précédente se combine avec les diortho-anions $[\text{Te}_2\text{O}_5]^{2-}$ nouvellement apparus pour former les ions $[\text{Te}_3\text{O}_7]^{2-}$. Mais il ne reste pas suffisamment de TeO_2 pour transformer tous les diortho-anions en ions $[\text{Te}_3\text{O}_7]^{2-}$. La quantité formée de cette dernière phase va correspondre à la quantité de TeO_2 participant à la réaction :



L'évolution du spectre de diffusion Raman du verre de composition $x=0,29$ en fonction de la température est représentative de ce mécanisme (fig.47.).

Si $x < 1-3x$ ($x < 0,25$), l'excès de TeO_2 de la réaction précédente se combine avec les diortho-anions $[\text{Te}_2\text{O}_5]^{2-}$ pour former les ions $[\text{Te}_3\text{O}_7]^{2-}$. Mais cette fois les molécules TeO_2 sont encore en excès, la quantité de $\text{Tl}_2\text{Te}_3\text{O}_7$ formée va donc correspondre à la quantité de TeO_2 participant à la réaction :



L'évolution du spectre de diffusion Raman du verre de composition $x=0,14$ en fonction de la température est représentative de ce mécanisme (fig.48.).

Au travers de ces équations, le mécanisme de cristallisation des verres du système $x\text{Tl}_2\text{O}-(1-x)\text{TeO}_2$ est explicité. Les compositions des différentes phases cristallisées définissent les limites de leur domaine d'emploi. Il est possible de décrire le processus de cristallisation des verres de même composition que les phases cristallisées au moyen de ces équations, dans ce cas elles seront totales et tous les réactifs seront consommés.

Par ailleurs, nous retrouvons bien les fragments structuraux escomptés pour décrire le réseau vitreux et nous pouvons envisager une répartition anisotrope de ces fragments au sein des diverses régions du verre. En effet, pour les compositions riches en dioxyde de tellure la première phase à cristalliser est la phase $\text{TeO}_2-\gamma$, et pour les compositions riches en Tl_2O la première phase à cristalliser est la phase Tl_2TeO_3 , or si les fragments structuraux étaient répartis de façon statistique dans le verre rien ne s'opposerait à la formation des ortho-anions en tout début de réaction.

3. Discussion sur la structure des verres de tellurite de thallium.

A la vue des résultats expérimentaux précédents nous pouvons envisager la question de l'immiscibilité dans les verres de tellurite de thallium. Bien que ce comportement ait déjà été signalé pour certains verres de tellurites [159], l'existence de ce phénomène n'a que trop rarement été débattue lors des études menées sur la structure des verres de tellure alors que la séparation de phase est fréquemment observée pour les oxydes vitreux classiques comme les verres de silicates et qu'elle a stimulé de nombreuses recherches.

Malgré tout, le mécanisme microscopique de la séparation de phase est loin d'avoir été totalement élucidé. Seuls les aspects thermodynamiques de la genèse de ce phénomène semblent correctement appréhendés. De fait, il existe une condition sine qua non à l'immiscibilité de deux phases : elle ne sera observée que si elle implique une réduction de l'énergie potentielle E du système global couplée à un abaissement de son entropie S . Ceci entraîne une diminution du rôle de l'entropie dans l'énergie libre du système global : $F=E-TS$. En conséquence les différentes phases présentes dans le verre ne deviendront miscibles que si,

avec l'élévation de la température, le facteur entropique devient suffisamment important pour rendre plus favorable l'homogénéisation du verre.

Dans le cas des verres de tellurite de thallium, une telle étude n'a jamais été effectuée mais les spectres de diffusion Raman de ces verres présentent des caractéristiques pouvant être associées à l'immiscibilité. Son mécanisme dans ces verres présenterait en plus un certain attrait scientifique en raison de sa spécificité. En effet, nous avons établi que le réseau vitreux des tellurites de thallium est construit à partir de deux types de briques élémentaires : des ortho-anions $[\text{TeO}_3]^{2-}$ et des molécules TeO_2 polymérisées. Or comment peuvent s'arranger ces unités structurales dans les verres ?

Si nous considérons qu'un verre est en réalité un liquide haute température figé à température ambiante nous devons nous tourner vers l'organisation particulière de l'état liquide, dans lequel les entités chargées vont coexister avec les molécules polaires neutres. Plusieurs types d'interactions sont alors possibles :

- des interactions charge-charge (=monopôle-monopôle) entre les entités chargées (interactions coulombiennes).
- des interactions monopôle-dipôle entre les entités chargées et les molécules neutres polaires.
- des interactions dipôle-dipôle entre les molécules neutres polaires (interactions de Van der Waals).

Habituellement, les interactions charge-charge entre les ortho-anions et les cations sont plus fortes que les interactions monopôle-dipôle. Il semble donc que la formation d'agrégats d'entités chargées d'une part et de molécules neutres d'autre part favorise la minimisation de l'énergie. En conséquence, si ceci est vérifié, lors de la trempe du liquide haute température de tels agrégats seraient figés dans le verre et induiraient la séparation de phase.

La présence d'une immiscibilité dans les verres de tellurite de thallium est compatible avec le processus de cristallisation des verres que nous avons décrit mais aussi avec l'évolution des spectres de diffusion Raman des verres avec leur composition. La présence d'une bande de vibration à 270cm^{-1} est aussi explicable par la séparation de phase. En effet, la présence de cette bande, laquelle est attribuée au mouvement de vibration symétrique des

ponts Te-O-Te analogues à ceux présents dans les diortho-anions $[\text{Te}_2\text{O}_5]^{2-}$, est due à l'existence possible de tels ponts aux interfaces entre les phases.

Si l'immiscibilité dans les verres de tellurite de thallium est vérifiable, alors, comme les spectres de diffusion Raman de ces verres sont représentatifs de l'ensemble de ceux des verres de tellurite, l'immiscibilité devra être discutée comme une généralité pour les verres de tellurite. Néanmoins, pour que les spectres de diffusion Raman des verres de tellurite de thallium soient reproductibles comme ils le sont, il faut que la taille des domaines de chaque phase soit très inférieure à celle de la sonde (de l'ordre du micromètre cube) et que ces domaines soient réparties de façon statistique dans le volume du verre.

III. Phases de composition $M_nTe_3O_8$.

Les phases cristallisées de formule générale $M_nTe_3O_8$ ($n=1$ ou 2) sont représentatives de la grande diversité de structures qui existent dans les matériaux à base d'oxyde de tellure. Ainsi, la structure des phases cristallisées MTe_3O_8 ($M=Ti, Zr, Sn$ et Hf) [153] est différente de celle des phases cristallisées de type spiroffite ($M_2Te_3O_8$ avec $M=Zn, Mg, Cu, Ni...$) [145, 148, 149], elle même différente de celle de la phase cristallisée $Pb_2Te_3O_8$ [150].

L'origine de cette diversité de structure trouve sa source dans la force du cation du modificateur de réseau par rapport à celle de l'atome de tellure (IV). En effet, l'introduction d'un cation de valence plus faible (II) que celle de l'atome de tellure dans le réseau entraîne des modifications dans l'environnement de l'atome de tellure et conduit à l'apparition d'anions complexes alors que l'ajout d'un cation de même valence ne provoque pas de modification de cet environnement. Néanmoins, chose très surprenante, des phases isostructurales qui devraient posséder les mêmes caractéristiques principales présentent des spectres vibrationnels dissemblables. L'influence du modificateur de réseau sur la structure de la phase cristallisée et l'origine des différences spectrales observées sera discutée à partir des données expérimentales.

Les domaines vitreux des systèmes $MO-TeO_2$ ($M=Pb$ et Zn) et MO_2-TeO_2 ($M=Ti$) ont été déterminés [160-162]. Les phases cristallisées $M_2Te_3O_8$ et $TiTe_3O_8$ appartiennent aux domaines de compositions vitreuses et les spectres Raman des verres de ces matériaux en fonction de la composition ont été enregistrés [160, 162, 163]. Les évolutions de ces spectres en fonction de la composition ne présentent pas de différence majeure avec celle des verres du système $xTi_2O-(1-x)TeO_2$, aussi nous ne reviendrons donc pas sur une analyse structurale qui conduirait aux mêmes conclusions. De fait, seul le spectre de diffusion Raman du verre de composition $0,25TiO_2-0,75TeO_2$ sera discuté car il présente un comportement différent de celui des verres du système $xTi_2O-(1-x)TeO_2$ [80].

A. n=1 (M=Ti, Zr, Hf et Sn).

Les phases TiTe_3O_8 , ZrTe_3O_8 , HfTe_3O_8 et SnTe_3O_8 sont isotypes [153]. Le cation du modificateur possède la même valence que l'atome de tellure (IV) et nous ne voyons jamais apparaître d'ortho-anion $[\text{TeO}_3]^{2-}$ dans ces structures. Par ailleurs, nous attendons, du fait de l'isostructuralité de ces phases, des spectres de diffusion Raman identiques. Or, à première vue, ceux-ci sont très différents les uns des autres [80, 164], toutefois une observation plus poussée de ces spectres permet d'interpréter ces différences sans remettre en cause le caractère isotype de ces phases. De plus, afin de préciser l'environnement des atomes de tellure nous avons redéterminé les structures des phases cristallisées TiTe_3O_8 et ZrTe_3O_8 . Pour compléter cette étude sur les cations forts, le verre de composition $0,25\text{TiO}_2-0,75\text{TeO}_2$ sera discuté.

1. Structure des phases MTe_3O_8 .

a) TiTe_3O_8 .

TiTe_3O_8 est le seul composé cristallin du système $\text{TiO}_2\text{-TeO}_2$. Il est difficile de former la phase pure TiTe_3O_8 par réaction à l'état solide entre TiO_2 et TeO_2 à cause de la vaporisation de TeO_2 qui a lieu rapidement à haute température. Ainsi, peu d'études furent consacrées à la formation de cette phase. Bayer [165] a chauffé des mélanges de TiO_2 et de TeO_2 pendant vingt heures entre 600°C et 700°C dans la région riche en TeO_2 et a montré que TiTe_3O_8 cristallisait dans une maille primitive cubique ($a=10,96\pm 0,01\text{\AA}$).

Par la suite Galy et Meunier [153] ont à leur tour déterminé la structure de la phase cristallisée TiTe_3O_8 . Cette phase est obtenue par chauffage, à 700°C pendant douze heures, d'un mélange de poudres de TiO_2 et TeO_2 dans les proportions stœchiométriques un pour trois. Un second traitement thermique identique au précédent est nécessaire pour obtenir la phase pure. Cette phase cristallise dans le groupe d'espace $Ia-3$, cubique, avec le paramètre de maille $a=10,956\pm 0,003\text{\AA}$. En 1970, les mêmes auteurs ont réalisé [166] la substitution couplée du cation métallique par des cations A^{3+} et B^{5+} . Ces systèmes présentent des propriétés paramagnétiques de type Curie-Weiss très proche d'une loi de Curie. Plus récemment, Yamaguchi et al. [167] ont signalé l'existence d'une phase TiTe_3O_8 métastable

hexagonale ($a=10,764\pm 0,002\text{\AA}$ et $c=5,142\pm 0,002\text{\AA}$) et étudié la substitution des atomes de titane par des atomes de zirconium dans le système $\text{TiTe}_3\text{O}_8\text{-ZrTe}_3\text{O}_8$ [168].

Comme les calculs de modélisation des spectres de diffusion Raman nécessitent une bonne précision sur les coordonnées atomiques, nous avons réaffiné sur monocristal la phase cubique TiTe_3O_8 .

Température	20(2)°C
Longueur d'onde	0,71073Å
Système cristallin	cubique
Groupe d'espace	Ia-3 (n°206)
Paramètres de maille	$a=10,956(1)\text{\AA}$
Volume	$1315,1(2)\text{\AA}^3$
Z	8
Densité calculée	$5,644\text{g.cm}^{-3}$
Densité expérimentale	$5,60(5)\text{g.cm}^{-3}$
Coefficient d'absorption	$14,356\text{mm}^{-1}$
F(000)	1936
Dimensions du cristal	$0,16\times 0,22\times 0,21\text{mm}^3$
Domaine angulaire (2θ)	$8,34^\circ$ à $34,83^\circ$
Limites d'enregistrements	$-17\leq h\leq 17$; $-17\leq k\leq 14$; $-17\leq l\leq 17$
Nombre de réflexions mesurées	9619
Nombre de réflexions indépendantes	475 [R(int)=0,0443]
Méthodes d'affinement	moindres carrés sur F^2
Donnés/restrictions/paramètres	475/0/21
Facteur de véracité sur F^2	1,489
R[$I>\sigma 2(I)$]	$R_1=0,0136$; $wR_2=0,0346$
R(l'ensemble des données)	$R_1=0,0136$; $wR_2=0,0346$
Coefficient d'extinction	$0,0044(1)$
Densité électronique résiduelle	$1,214$ et $-1,045\text{e.}\text{\AA}^{-3}$

tableau-13 Conditions d'enregistrement des données et d'affinement de la structure de TiTe_3O_8 .

Des monocristaux ont été obtenus après chauffage à 900°C durant 12 heures, dans un tube en or scellé, d'un mélange stœchiométrique de TiO₂ et TeO₂, suivi d'un refroidissement lent (0,5°C/h) jusqu'à 700°C (palier de 12h à cette température) et d'un refroidissement jusqu'à 500°C à une vitesse de 1°C/h. Un monocristal de couleur jaune-orangé, sous forme de plaquette prismatique, de taille 0,16×0,22×0,22mm³ a été sélectionné et monté sur le porte échantillon d'un diffractomètre automatique à 4 cercles Nonius Kappa CCD utilisant la raie K_α du molybdène. Les conditions d'enregistrement des intensités des taches de diffraction sont reportées dans le tableau 13. Ces intensités sont corrigées des effets d'absorption par une méthode numérique utilisant l'indexation des faces du cristal (programme NUMABS) [34].

Les atomes de tellure et de titane sont localisés par la méthode directe en utilisant le programme SHELXTL-PC [35], respectivement dans les positions 8b et 24d du groupe d'espace Ia-3. Une synthèse de fourier différence permet ensuite de localiser les atomes d'oxygène dans les sites 16c (O(1)) et 48e (O(2)). L'affinement par moindres carrés sur F², des coordonnées atomiques et des coefficients d'agitation thermique anisotrope (programme SHELXTL-97 [35]) conduit aux facteurs de fiabilité R₁=0,014 et WR₂=0,035 pour 475 réflexions indépendantes.

Atomes	site	x	y	z	U _{eq} (Å ² ×10 ³)
Te	24d	0	0,25	0,0391(1)	7(1)
Ti	8b	0,25	0,25	0,25	6(1)
O(1)	16c	0,0765(2)	0,0765(2)	0,0765(2)	8(1)
O(2)	48e	0,1181(2)	0,3122(2)	0,1475(2)	12(1)

tableau-14 Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotrope équivalente de TiTe₃O₈ (les incertitudes sont données entre parenthèses).

Atomes	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Te	6(1)	10(1)	5(1)	0	0	-1(1)
Ti	6(1)	6(1)	6(1)	0(1)	0(1)	0(1)
O(1)	8(1)	8(1)	8(1)	1(1)	1(1)	1(1)
O(2)	11(1)	10(1)	15(1)	-1(1)	-7(1)	1(1)

tableau-15 Coefficients d'agitation thermique anisotrope (Å²×10³) de TiTe₃O₈ (les incertitudes sont données entre parenthèses).

Les coordonnées atomiques affinées et les coefficients d'agitation thermique anisotrope sont regroupés respectivement aux tableaux 14 et 15. Les principales distances interatomiques et principaux angles de liaisons sont consignés au tableau 16.

Te-O(1) (x2)	2,1176(6)Å
Te-O(2) (x2)	1,883(2)Å
Ti-O(2) (x6)	1,953(2)Å
O(2)-Te-O(2)1	101,8(1)°
O(2)-Te-O(1)	86,1(1)°
O(2)1-Te-O(1)	79,93(6)°
O(2)-Te-O(1)1	79,93(6)°
O(2)1-Te-O(1)1	86,1(1)°
O(1)-Te-O(1)1	157,7(1)
O(2)2-Ti-O(2)3	91,89(7)°
O(2)2-Ti-O(2)	91,89(7)°
O(2)3-Ti-O(2)	91,89(7)°
O(2)2-Ti-O(2)4	88,11(7)°
O(2)3-Ti-O(2)4	180,0(1)°
O(2)-Ti-O(2)4	88,11(7)°
O(2)2-Ti-O(2)5	180,0(1)°
O(2)3-Ti-O(2)5	88,11(7)°
O(2)-Ti-O(2)5	88,11(7)°
O(2)4-Ti-O(2)5	91,89(7)°
O(2)2-Ti-O(2)6	88,11(7)°
O(2)3-Ti-O(2)6	88,11(7)°
O(2)-Ti-O(2)6	180,0(1)°
O(2)4-Ti-O(2)6	91,89(7)°
O(2)5-Ti-O(2)6	91,89(7)°

tableau-16 Principales distances interatomiques (Å), angles (°) dans TiTe_3O_8 (les incertitudes sont données entre parenthèses).

Une projection de cette structure selon le plan (010) est présentée (fig.49.). Cette structure décrit un réseau fluorine déformé de paramètre de maille $a/2$. Les polyèdres observés sont (fig.50.) :

- pour les atomes de tellure un disphénoïde TeO_4 avec deux distances équatoriales $\text{Te-O}(2)=1,883(2)\text{Å}$ et deux distances axiales $\text{Te-O}(1)=2,1176(6)\text{Å}$ (valence électrostatique de liaison de 3,94 pour l'atome de tellure, au lieu de 4,18 dans la solution proposée précédemment par Galy [153]).
- pour les atomes de titane un octaèdre TiO_6 régulier avec six distances $\text{Ti-O}(2)=1,953(2)\text{Å}$ (valence électrostatique de liaison de 4,13 pour l'atome de titane).

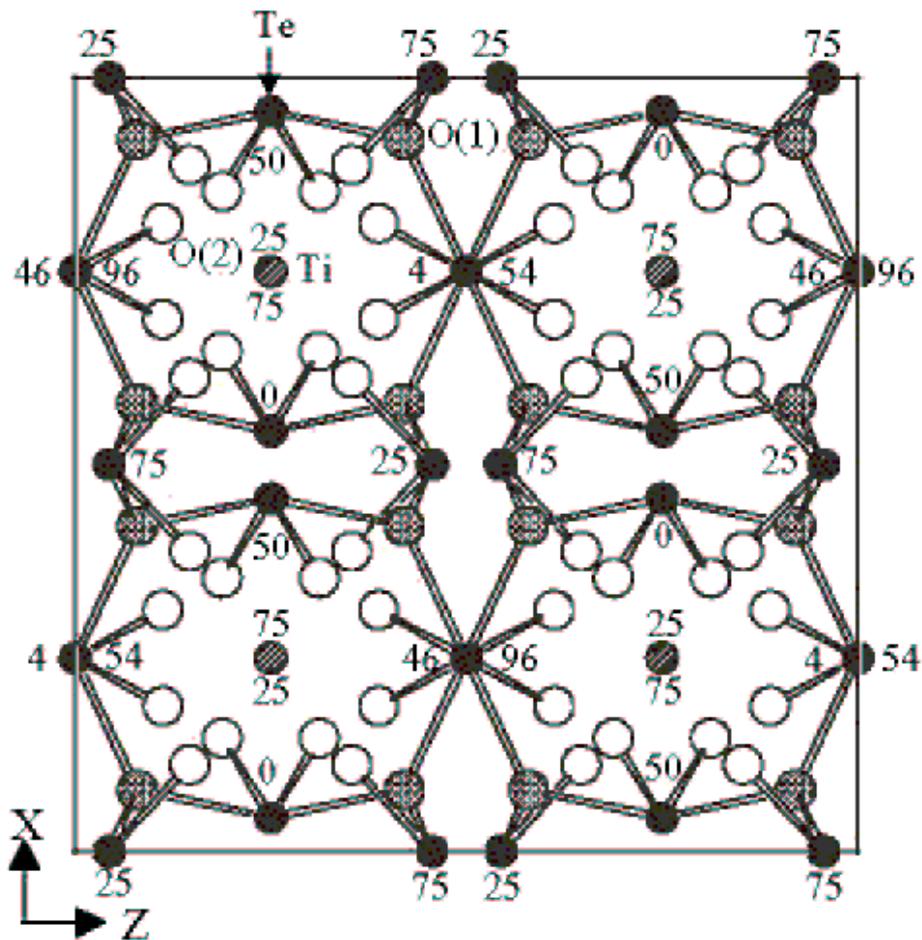


fig.49. Projection selon le plan (010) de la structure de TiTe_3O_8 .
(les valeurs indiquées représentent les cotes relatives en % suivant Y)

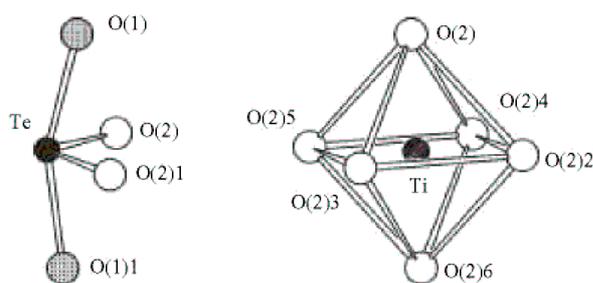


fig.50. Polyèdres de coordination du tellure et du titane rencontrés dans la structure de TiTe_3O_8 .

L'enchaînement des polyèdres de tellure par des sommets constitue un réseau tridimensionnel au sein duquel viennent s'insérer les octaèdres de titane dans de longs tunnels parallèles à l'axe OX assurant ainsi la cohésion du réseau.

b) ZrTe_3O_8 .

ZrTe_3O_8 est le seul composé cristallin du système ZrO_2 - TeO_2 . Il est isotype à TiTe_3O_8 et pour les mêmes raisons est difficile à obtenir pur par réaction à l'état solide. Agarwala et al. [169] l'ont obtenu par chauffage de ZrO_2 et de tellure dans l'air pendant 48h à 750°C. Les auteurs donnent les paramètres de maille de cette phase cristallisée ($a=7,985 \text{ \AA}$, $c=5,589 \text{ \AA}$, $c/a=0,7$) mais ne précisent pas le groupe d'espace. Ensuite, Bayer [165] puis Sorrell [170], en étudiant la réaction entre ZrO_2 et TeO_2 , ont suggéré que la seule phase cristallisée de ce système est ZrTe_3O_8 (cubique : $a=11,32\text{\AA}$).

Enfin, Galy et Meunier [153] ont résolu à partir des données du diagramme de diffraction des rayons X sur poudre la structure de la phase cristallisée ZrTe_3O_8 . L'atome de zirconium présente une coordinence octaédrique avec une distance $d=2,02(2) \text{ \AA}$ et l'atome de tellure, un environnement classique de type disphénoïde ($d(\text{Te-O}_2)=1,96(2)\text{\AA}(\times 2)$ et $d(\text{Te-O}_1)=2,16(2)\text{\AA}(\times 2)$), avec la paire libre E dirigée vers le cinquième sommet d'une bipyramide trigonale TeO_4E . Ces environnements conduisent à des valeurs de valence de liaison respectives de 4,72 pour l'atome de zirconium et de 3,32 pour l'atome de tellure. Ces deux résultats peu satisfaisants nous ont conduits à réaffiner la structure de la phase cristallisée ZrTe_3O_8 .

Des monocristaux de taille suffisante ont été obtenus après chauffage à 1100°C durant 18 heures, dans un tube en platine scellé, d'un mélange stœchiométrique de ZrO_2 et TeO_2 , suivi d'un refroidissement lent (1°C/h) jusqu'à 1000°C avec un palier intermédiaire de 10h à 1050°C. Le mélange est ensuite refroidi jusqu'à 600°C à une vitesse de 5°C/h puis trempé à l'air. Un monocristal de couleur jaune –orangé, en forme de plaquette prismatique, de taille $0,184 \times 0,20 \times 0,22 \text{ mm}^3$ a été isolé et monté sur le porte échantillon d'un diffractomètre automatique à 4 cercles Nonius Kappa CCD utilisant la raie $\text{K}\alpha$ du molybdène. Les conditions d'enregistrement des intensités des taches de diffraction sont reportées tableau-17. Ces intensités sont corrigées des effets d'absorption par une méthode numérique utilisant l'indexation des faces du cristal (programme NUMABS) [34].

Les atomes de tellure et de zirconium sont d'abord localisés par la méthode directe en utilisant le programme SHELXTL-PC [35], respectivement dans les positions 8b et 24d du groupe d'espace Ia-3. Puis une synthèse de fourier différence permet de localiser les deux positions anioniques respectivement dans les sites 16c (O(1)) et 48e (O(2)). L'affinement par

moindre carrés sur F^2 , des coordonnées atomiques et des coefficients d'agitation thermique anisotrope (programme SHELXTL-97 [35]) conduit aux facteurs de reliabilité $R_1=0,024$ et $WR_2=0,049$ pour 531 réflexions indépendantes.

Température	20(2)°C
Longueur d'onde	0,71073Å
Système cristallin	cubique
Groupe d'espace	Ia-3 (n°206)
Paramètres de maille	a=11,308(1)Å
Volume	1446,0(2)Å ³
Z	8
Densité calculée	5,531g.cm ⁻³
Densité expérimentale	5,50(5)g.cm ⁻³
Coefficient d'absorption	13,395m ⁻¹
F(000)	2080
Dimensions du cristal	0,18×0,20×0,22 mm ³
Domaine angulaire (2θ)	4,41° à 34,81°
Limites d'enregistrements	-18 ≤h≤17 ; -15≤k≤18 ; -18 ≤l≤ 17
Nombre de réflexions mesurées	10052
Nombre de réflexions indépendantes	531 [R(int)=0,058]
Méthodes d'affinement	moindres carrés sur F^2
Donnés/restrictions/paramètres	531/0/21
Facteur de véracité sur F^2	1,126
R[$I>\sigma_2(I)$]	$R_1=0,0244$; $wR_2=0,0486$
R(l'ensemble des données)	$R_1=0,0267$; $wR_2=0,0492$
Coefficient d'extinction	0,0026(1)
Densité électronique résiduelle	1,641 et -2,404e.Å ⁻³

tableau-17 Conditions d'enregistrement des données et d'affinement de la structure de $ZrTe_3O_8$.

Les coordonnées atomiques affinées et les coefficients d'agitation thermique anisotrope sont regroupés respectivement tableau-18 et tableau-19. Les principales distances interatomiques et principaux angles de liaisons sont consignées tableau-20.

Atomes	site	x	y	z	$U_{eq} (\text{\AA}^2 \times 10^3)$
Te	24d	0	0,25	0,0436(1)	20(1)
Zr	8b	0,25	0,25	0,25	7(1)
O(1)	16c	0,0793(2)	0,0793(2)	0,0793(2)	13(1)
O(2)	48e	0,1120(2)	0,3121(2)	0,1465(2)	17(1)

tableau-18 Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotrope équivalente de $ZrTe_3O_8$ (les incertitudes sont données entre parenthèses).

Atomes	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Te	11(1)	41(1)	7(1)	0	0	-12(1)
Zr	7(1)	7(1)	7(1)	-1(1)	-1(1)	-1(1)
O(1)	13(1)	13(1)	13(1)	2(1)	2(1)	2(1)
O(2)	15(1)	14(1)	22(1)	-3(1)	-10(1)	1(1)

tableau-19 Coefficients d'agitation thermique anisotrope ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) de $ZrTe_3O_8$ (les incertitudes sont données entre parenthèses).

Te-O(1) (x2)	2,1664(7) Å
Te-O(2) (x2)	1,858(2) Å
Zr-O(2) (x6)	2,073(2) Å
O(2)-Te-O(2)1	102,4(2)°
O(2)-Te-O(1)	86,4(1)°
O(2)1-Te-O(1)	80,12(8)°
O(2)-Te-O(1)1	80,12(8)°
O(2)1-Te-O(1)1	86,4(1)°
O(1)-Te-O(1)1	158,5(1)
O(2)2-Zr-O(2)3	91,2(1)°
O(2)2-Zr-O(2)	91,2(1)°
O(2)3-Zr-O(2)	91,2(1)°
O(2)2-Zr-O(2)4	88,8(1)°
O(2)3-Zr-O(2)4	180,00(9)°
O(2)-Zr-O(2)4	88,8(1)°
O(2)2-Zr-O(2)5	180,00(9)°
O(2)3-Zr-O(2)5	88,8(1)°
O(2)-Zr-O(2)5	88,8(1)°
O(2)4-Zr-O(2)5	91,2(1)°
O(2)2-Zr-O(2)6	88,8(1)°
O(2)3-Zr-O(2)6	88,8(1)°
O(2)-Zr-O(2)6	180,00(9)°
O(2)4-Zr-O(2)6	91,2(1)°
O(2)5-Zr-O(2)6	91,2(1)°

tableau-20 Principales distances interatomiques (Å), angles (°) dans $ZrTe_3O_8$ (les incertitudes sont données entre parenthèses).

Une projection de cette structure selon le plan (010) est présentée à la figure 51. Cette structure décrit un réseau fluorine déformé de paramètre de maille $a/2$. Les polyèdres observés sont présentées (fig.52.) :

- Les atomes de tellure sont entourés de quatre atomes d'oxygène constituant un disphénoïde conventionnel avec deux distances équatoriales $Te-O(2)=1,858(2)\text{Å}$ et deux distances axiales $Te-O(1)=2,1664(7)\text{Å}$ (valence électrostatique de liaison de 3,96 pour l'atome de tellure).
- Les atomes de zirconium sont entourés par six atomes d'oxygène constituant un octaèdre régulier avec une distance $Zr-O(2)=2,073(2)\text{Å}$ (valence électrostatique de liaison de 4,06 pour l'atome de zirconium).

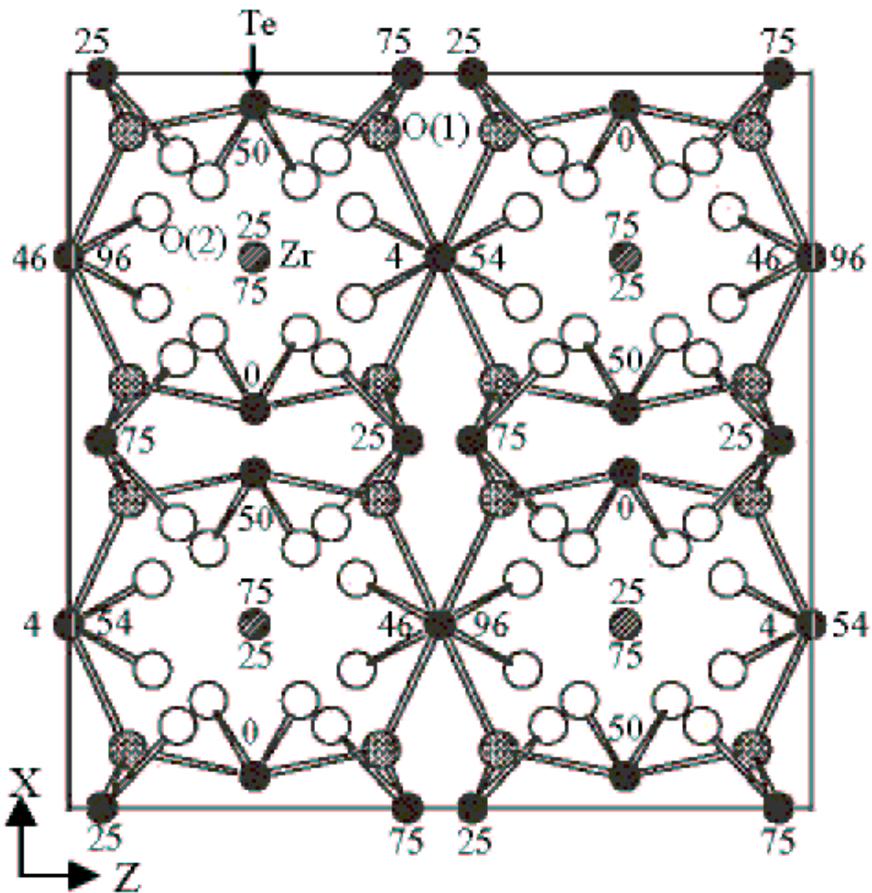


fig.51. Projection selon le plan (010) de la structure de $ZrTe_3O_8$.
 (les valeurs indiquées représentent les cotes relatives en % suivant Y)

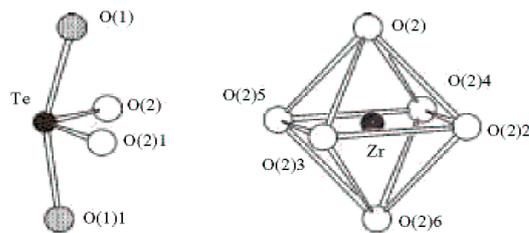


fig.52. Polyèdres de coordination du tellure et du zirconium rencontrés dans la structure de $ZrTe_3O_8$.

L'enchaînement des disphénoïdes de tellure, par sommets, constituent un réseau tridimensionnel au sein duquel s'insèrent les octaèdres de zirconium dans de longs tunnels parallèles à l'axe OX, assurant ainsi la cohésion du réseau

c) HfTe_3O_8 et SnTe_3O_8 .

Les phases HfTe_3O_8 et SnTe_3O_8 sont isostructurales à TiTe_3O_8 et à ZrTe_3O_8 [153]. Contrairement à ces deux dernières, il ne nous a pas semblé nécessaire de redéterminer la structure des phases HfTe_3O_8 et SnTe_3O_8 résolues par Galy et Meunier [153]. Elles cristallisent dans la symétrie cubique (groupe d'espace Ia-3) avec les paramètres de maille suivants : $a_{\text{HfTe}_3\text{O}_8} = 11,291(3) \text{ \AA}$ et $a_{\text{SnTe}_3\text{O}_8} = 11,144(3) \text{ \AA}$.

2. Spectres de diffusion Raman des phases MTe_3O_8 .

Les spectres diffusion Raman des phases cristallisées TiTe_3O_8 [81], SnTe_3O_8 [164] et ZrTe_3O_8 [164] sont présentés fig.53., celui de la phase cristallisée HfTe_3O_8 n'est pas présenté ici mais il est identique à celui de la phase cristallisée ZrTe_3O_8 [164].

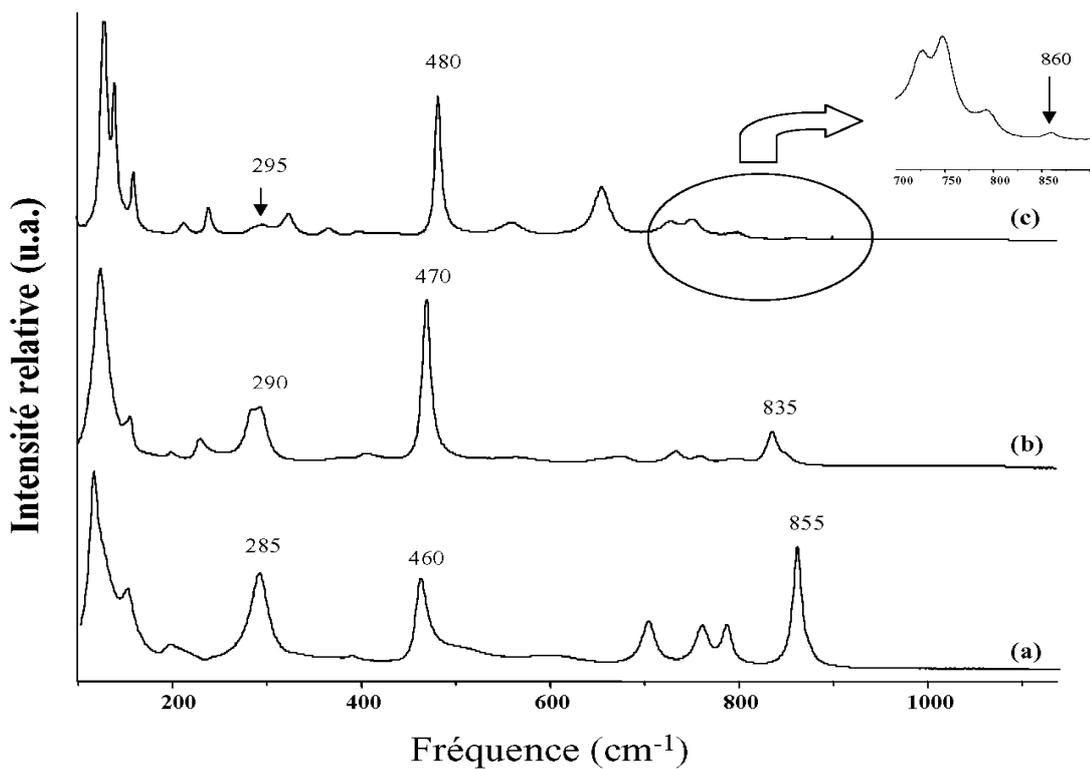


fig.53. (a) Spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée ZrTe_3O_8 .

(b) Spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée SnTe_3O_8 .

(c) Spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée TiTe_3O_8 .

Le spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée TiTe_3O_8 (fig.53.c) est caractérisé par une bande très intense à environ 480cm^{-1} . Au-dessus de cette bande nous en observons six de moindre intensité dont celle à 651cm^{-1} qui est relativement intense et celle à 859cm^{-1} qui est très faible.

Le spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée SnTe_3O_8 (fig.53.b) est aussi caractérisé par une bande très intense mais à environ 470cm^{-1} . Par contre, nous voyons apparaître une bande à 835cm^{-1} accompagné d'un épaulement à 853cm^{-1} et la bande à 651cm^{-1} observé dans le spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée TiTe_3O_8 est cette fois presque invisible. De plus, une autre bande double d'intensité notable apparaît aussi autour de 290cm^{-1} , à respectivement 283 et 293cm^{-1} , alors que nous ne l'avons pas remarqué dans le spectre de la phase cristallisée TiTe_3O_8 .

Le spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée ZrTe_3O_8 (fig.53.a) est dominé par une bande située à 855cm^{-1} . Deux autres bandes fortes, de même intensité, sont observées à 285 et à 460cm^{-1} . Nous observons également trois bandes moins importantes d'intensité semblable à 701 , 757 et 783cm^{-1} . De plus, la basse région (en dessous de 200cm^{-1}) de ce spectre ressemble à la basse région du spectre de la phase cristallisée SnTe_3O_8 .

A priori les spectres de diffusion Raman de ces phases cristallisées sont différents or ces phases sont isotypes. Maintenant si nous regardons plus en détail les fréquences de vibration de ces spectres nous observons une grande similitude entre celles des spectres de diffusion Raman des phase cristallisées TiTe_3O_8 et ZrTe_3O_8 . Celles de la phase cristallisée SnTe_3O_8 leurs ressemblent moins en raison vraisemblablement de l'appartenance de l'étain à une famille différente (IVA) du tableau de Mendeleïev de celle du titane et du zirconium (IVB). Ainsi, dans chaque partie des spectres de diffusion Raman nous observons les mêmes bandes de vibration quelque peu décalées mais surtout avec des intensités très différentes.

Pour déterminer l'origine des différences d'intensité des bandes entre les spectres de diffusion Raman des phases cristallisées TiTe_3O_8 et ZrTe_3O_8 , nous avons procédé à la modélisation des spectres vibrationnels des phases cristallisées MTe_3O_8 . Afin d'éviter des répétitions nous ne présenterons que les résultats de la phase cristallisée TiTe_3O_8 .

La bande intense observée à 480cm^{-1} et calculée à 493cm^{-1} est attribuée au mouvement de vibration symétrique des ponts Te-O-Ti. Tandis que celle observée à 859cm^{-1} et calculée à

837cm^{-1} est attribuée au mouvement de vibration antisymétrique des ponts Te-O-Ti. L'attribution de ces deux bandes est la même quel que soit le cation considéré (Ti, Zr ou Sn), or les intensités de ces bandes fluctuent beaucoup avec la nature du cation.

L'intensité d'un signal Raman provient des variations de la polarisabilité électronique d'un système atomique dues au déplacement atomique lié à ses propres modes de vibration. Sous l'effet d'un champ E appliqué, la polarisabilité $P=\alpha E$ va varier en fonction des variations du tenseur de polarisabilité α . C'est à dire que l'intensité du signal Raman dépend de la variation du volume du nuage électronique et plus celle-ci est importante plus le signal résultant sera intense. Donc l'intensité de la bande de vibration due au mouvement de vibration symétrique des ponts X-O-X est d'autant plus importante que les ponts sont symétriques. Par contre celle de la bande de vibration due au mouvement de vibration antisymétrique des ponts X-O-X sera d'autant plus faible que les ponts sont symétriques. A l'inverse, plus les ponts sont asymétriques plus la bande attribuée au mouvement de vibration antisymétrique des ponts X-O-X est intense.

Les spectres de diffusion Raman du quartz- α et de la berlinite, $\text{AlPO}_4\text{-}\alpha$, illustrent clairement cet état des choses [171-173]. La structure du quartz- α est construite à partir de tétraèdres SiO_4 reliés entre eux par mise en commun de leurs sommets. Dans cette structure il n'y a pas de liaisons terminales Si-O, seulement des ponts symétriques Si-O-Si. Le spectre de diffusion Raman présente une bande très intense vers 460cm^{-1} attribuée au mouvement de vibration symétrique des ponts Si-O-Si alors que celle attribuée au mouvement de vibration asymétrique de ces ponts, vers 1080cm^{-1} , est quasi nulle.

La structure de $\text{AlPO}_4\text{-}\alpha$ est construite sur des polyèdres PO_5 et AlO_3 reliés par mise en commun de leurs sommets, un polyèdre PO_5 n'étant relié qu'à des polyèdres AlO_3 et inversement. Les ponts Al(III)-O-P(V) ainsi constitués sont donc asymétriques. En conséquence, l'intensité de la bande de vibration attribuée au mouvement de vibration antisymétrique des ponts Al-O-P est relativement importante même si le spectre de diffusion Raman de cette phase cristallisée est aussi dominé par la bande de vibration attribuée au mouvement de vibration symétrique des ponts Al-O-P.

Dans les spectres de diffusion Raman des phases cristallisées MTe_3O_8 , les intensités des bandes de vibration attribuées aux mouvements de vibration symétriques et

antisymétriques des ponts Te-O-M varient en fonction du cation M=Ti, Zr ou Sn. Le spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée TiTe_3O_8 est caractérisé par une bande très intense vers 480cm^{-1} alors que la bande à 859cm^{-1} est très faible, voire nulle. C'est donc que les liaisons Te-O et Ti-O sont chimiquement équivalents et les ponts Te-O-Ti chimiquement symétriques. Si tel est le cas alors la réseau cristallin de cette phase repose sur la répétition dans les trois direction de l'espace d'un cation complexe $[\text{TiTe}_3\text{O}_6]^{2+}$.

Par contre, le spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée ZrTe_3O_8 est lui dominé par une bande intense à 857cm^{-1} , attribuée au mouvement de vibration antisymétrique des ponts Te-O-Zr. Pour cette phase, la bande attribuée au mouvement de vibration symétrique des ponts Te-O-Zr est moins intense que celle attribuée au mouvement antisymétrique de ces ponts. C'est donc que ces ponts sont chimiquement très asymétriques et que les liaisons formant ces ponts (Te-O et Zr-O) sont chimiquement très différentes. Cette fois nous ne sommes pas en présence d'un réseau covalent comme précédemment mais plutôt d'un réseau quasi-moléculaire qui repose sur des interactions de type monopôle-dipôle entre d'une part TeO_2 et Zr^{4+} et d'autre part TeO_2 et O^{2-} .

Dans le cas de la phase cristallisée SnTe_3O_8 nous sommes dans une situation intermédiaire. Les ponts Te-O-Sn ne sont pas chimiquement aussi symétrique que les ponts Te-O-Ti, mais ils ne sont pas non plus autant asymétriques que les ponts Te-O-Zr.

Dans les phases cristallisées de type MTe_3O_8 , les atomes de titane sont donc plus à même de conserver leurs atomes d'oxygène que les atomes d'étain ou de zirconium. De fait, ces atomes possèdent le plus petit rayon atomique. Les atomes d'étain sont plus gros que les atomes de zirconium mais leur rayon cationique est moindre ce qui fait qu'ils attirent davantage les électrons des atomes d'oxygène ce qui justifie que les ponts Te-O-Sn soient moins asymétriques que les ponts Te-O-Zr.

3. Spectre de diffusion Raman du verre de composition $0,25\text{TiO}_2-0,75\text{TeO}_2$.

Le spectre de diffusion Raman du verre de composition $0,25\text{TiO}_2-0,75\text{TeO}_2$ a été antérieurement présenté par Sabadel [80]. Il définit le dioxyde de titane comme un stabilisateur de réseau ou modificateur intermédiaire parce que cet oxyde n'entraîne pas de

modification dans l'environnement du dioxyde de tellure. D'ailleurs, Cuevas et al. [174] ont introduit une faible proportion de TiO_2 (5%) dans des verres du système $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ pour augmenter le domaine vitreux et évoquent le caractère stabilisateur de cet oxyde.

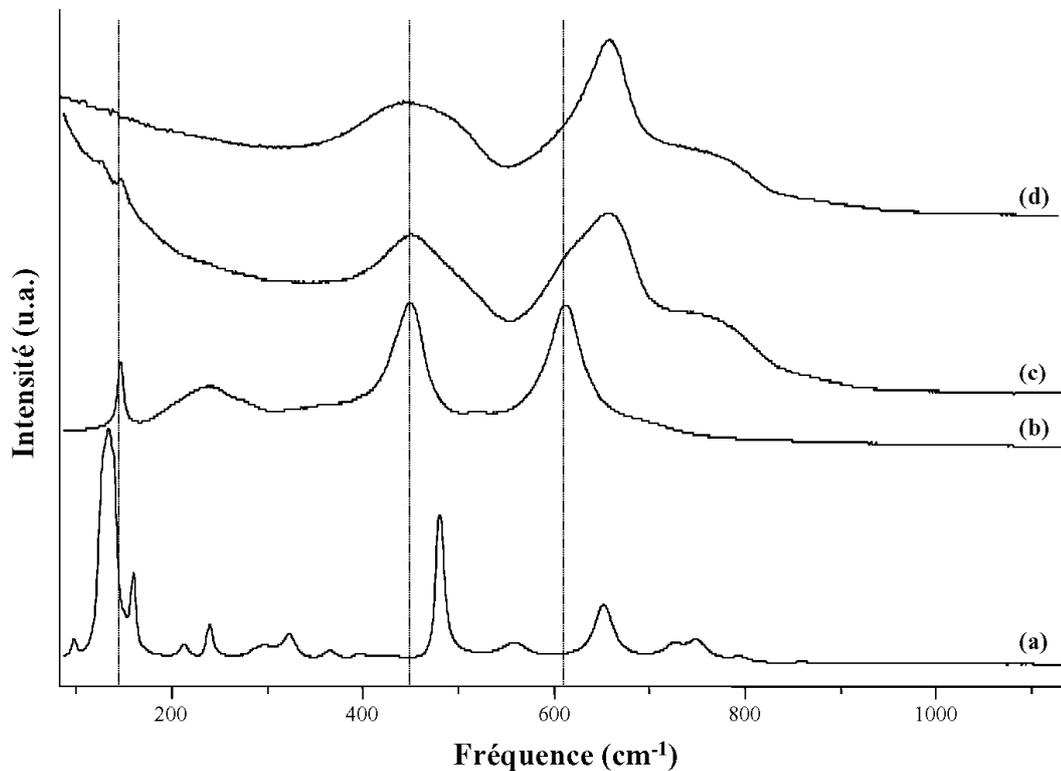


fig.54. (a) Spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée TiTe_3O_8 .
(b) Spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée TiO_2 rutile.
(c) Spectre de diffusion Raman du verre de composition $0,25\text{TiO}_2\text{-}0,75\text{TeO}_2$.
(d) Spectre de diffusion Raman du verre de dioxyde de tellure.

Le spectre de diffusion Raman du verre de composition $0,25\text{TiO}_2\text{-}0,75\text{TeO}_2$ (fig.54.c) n'est pas dominé par une bande de vibration vers 480cm^{-1} comme celui de la phase cristallisée TiTe_3O_8 (fig.54.a), mais par une bande de fréquence 655cm^{-1} comme dans le spectre de diffusion Raman du verre de dioxyde de tellure. Cette bande est dans le spectre en question accompagnée d'un épaulement vers 613cm^{-1} qui n'existe pas dans le spectre du verre de dioxyde de tellure (fig.54.d.). De plus la bande large située dans la région $400\text{-}500\text{cm}^{-1}$ est différente dans les spectres des deux verres : l'oscillateur à 496cm^{-1} semble avoir disparu dans le spectre du verre de composition $0,25\text{TiO}_2\text{-}0,75\text{TeO}_2$. Une autre bande beaucoup plus faible

mais aussi plus fine est observée à 143cm^{-1} . De fait, le spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée TiO_2 rutile (fig.54.b) contient une bande à cette fréquence de même qu'à la fréquence de l'épaule à 613cm^{-1} , la dernière bande importante de ce spectre possède une fréquence de 443cm^{-1} ce qui peut expliquer la déformation de la bande large et intense de la région $400\text{-}500\text{cm}^{-1}$ dans le spectre de diffusion Raman du verre de composition $0,25\text{TiO}_2\text{-}0,75\text{TeO}_2$.

Il apparaît donc que les atomes de tellure et de titane conservent leur environnement propre. Comme dans la structure de la phase cristallisée de même composition le modificateur de réseau ne modifie pas l'environnement du formateur. Ceci est vrai pour l'ensemble du domaine vitreux du système $x\text{TiO}_2\text{-(1-x)TeO}_2$ [80]. Par ailleurs, il semblerait que les ponts Te-O-Ti symétriques qui existaient dans la structure de la phase cristallisée TiTe_3O_8 n'existent pas dans le verre de même composition. Il est vraisemblable que nous soyons en présence d'une immiscibilité de TiO_2 , lequel formerait des cristallites de rutile, dans la matrice vitreuse du dioxyde de tellure.

B. $n=2$ (M= Zn, Mg, ... et M=Pb).

1. Structures des phases cristallisées $\text{M}_2\text{Te}_3\text{O}_8$.

a) Structures de type Spiroffite.

Il existe de nombreuses phases qui cristallisent suivant une structure de type Spiroffite $\text{M}_2\text{Te}_3\text{O}_8$ (M=Zn, Mg, Mn, Co, Ni, Cu..) [148, 149]. Au cours de ce travail nous nous intéresserons à la phase $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$, le système $x\text{ZnO}\text{-(1-x)TeO}_2$ ayant été très souvent étudié [79, 86, 92, 96, 97, 100, 113, 117, 118, 130, 142, 148, 175-182].

Hanke [183] a déterminé les paramètres de maille et les positions atomiques de la phase $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$, toutefois les longueurs de liaison Te-O sont anormalement courtes. Ensuite, Feger et al. [148] ont précisé les paramètres de maille et les positions atomiques de cette phase ainsi que celles de quatre autres structures isotopes ($\text{M}_2\text{Te}_3\text{O}_8$, M=Mn, Cu, Ni et Co). La phase $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$ cristallise dans un système monoclinique de groupe d'espace $C12/c1$ (C_{2h}^6) avec les paramètres de maille suivants : $a=12,681(2)\text{Å}$, $b=5,200(2)\text{Å}$, $c=11,786(2)$, $\beta=99,60(1)^\circ$ et $Z=4$ (fig.54.) [148] (fig.55.).

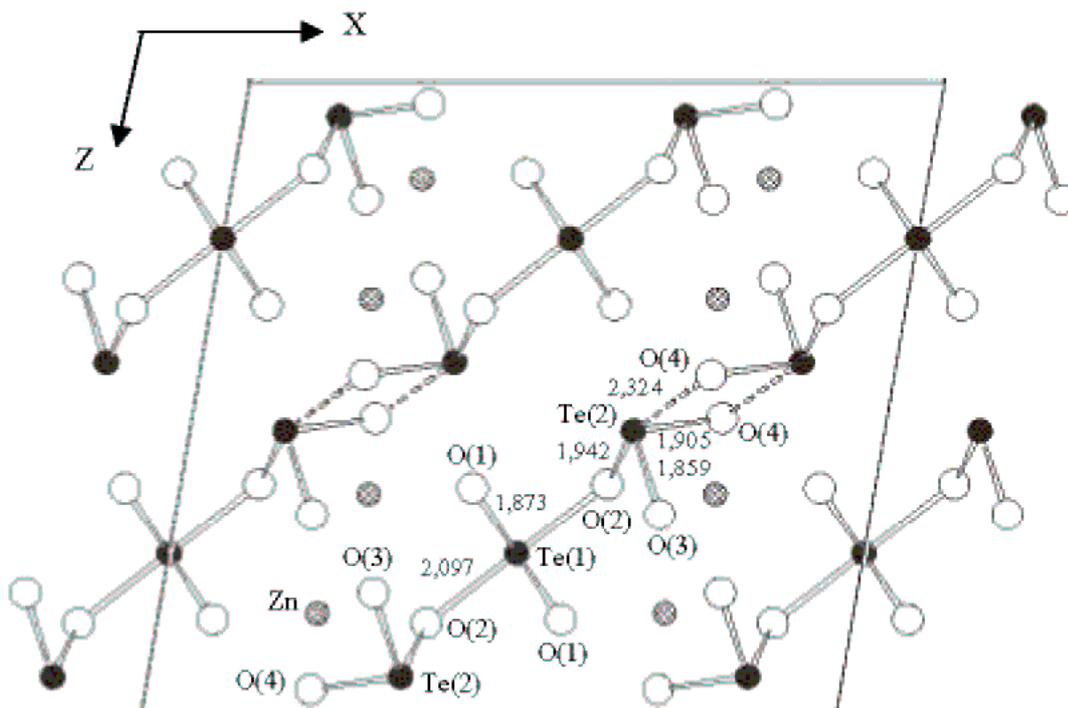


fig.55. Projection de la structure de la phase cristallisée de type Spiroffite $Zn_2Te_3O_8$ dans le plan XOZ.

Dans cette structure, les anions complexes $[Te_3O_8]^{4-}$ sont formés à partir de deux ortho-anions $[TeO_3]^{2-}$, lesquels apportent la charge, et d'une molécule TeO_2 , laquelle se positionne entre les deux ortho-anions. Ces anions complexes s'organisent en chaînes parallèles séparées les unes des autres par les cations Zn^{2+} , à l'intérieur desquelles deux ortho-anions consécutifs s'arrangent de manière à opposer leur moment dipolaire. Des ponts doubles très asymétriques (1,91-2,32Å) sont alors formés donnant ainsi des anions complexes $[Te_2O_6]^{4-}$. Les atomes de zinc sont eux entourés de six atomes d'oxygène au sein d'un octaèdre déformé.

b) Structure de la phase $Pb_2Te_3O_8$.

Originellement la structure de la phase cristallisée $Pb_2Te_3O_8$ a été déterminée par J.C. Dewan et al. dans le groupe d'espace $Amam$ [83]. Cependant, la présence de distances de liaison tellure-oxygène anormalement courtes a poussé J.C. Champarnaud-Mesjard et al. à réaffiner cette structure. La phase $PbTe_3O_8$ orthorhombique cristallise dans le groupe d'espace

Cmcm (D_{2h}^{17}) avec les paramètres de phase suivant : $a=19,522(4)\text{\AA}$, $b=7,121(1)\text{\AA}$, $c=18,813(4)\text{\AA}$ et $Z=12$ (fig.55.) [150] (fig.56.).

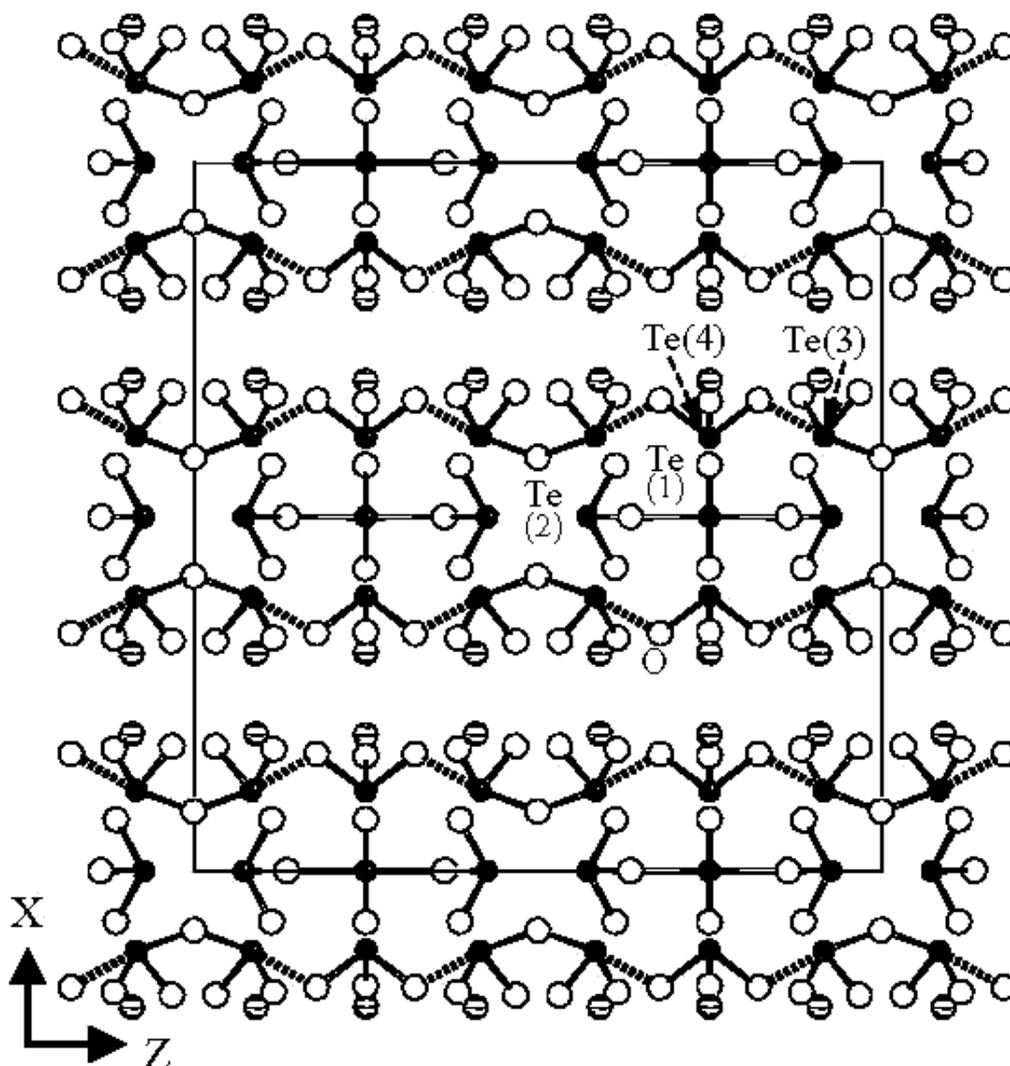


fig.56. Projection de la structure de la phase cristallisée $Pb_2Te_3O_8$ dans le plan XOZ.

Cette structure s'organise en feuillets d'anions complexes de différentes sortes séparés par les cations Pb^{2+} . Nous observons des ortho-anions et des diortho-anions de symétrie C_{2v} . Ces deux anions s'associent par sommets via des liaisons longues ($2,34\text{\AA}$) pour former des chaînes parallèles infinies dans la direction $[0\ 0\ 1]$ (fig.57.a). Des anions complexes $[Te_3O_8]^{4-}$ isolés, constitués de deux ortho-anions et d'une molécule TeO_2 , viennent se placer entre les chaînes précédentes (fig.57.b).

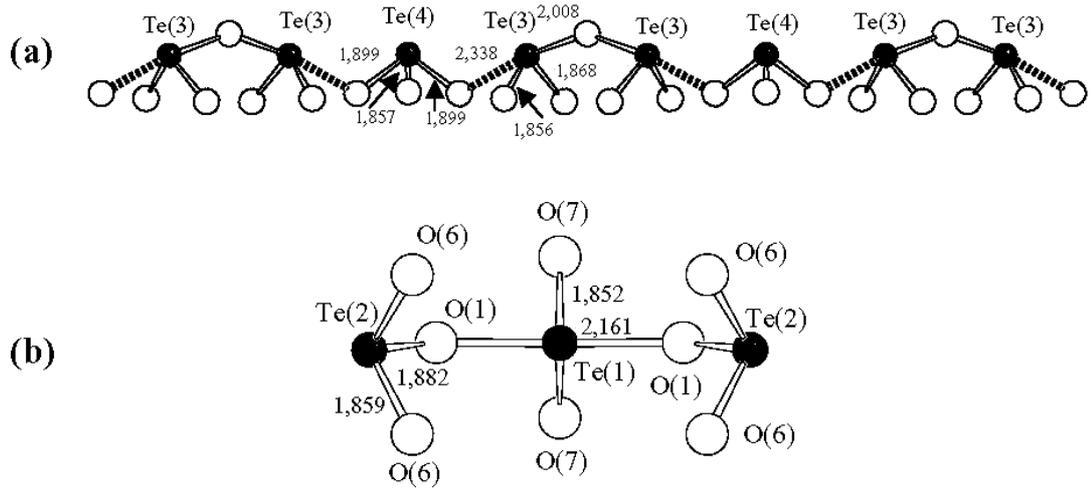
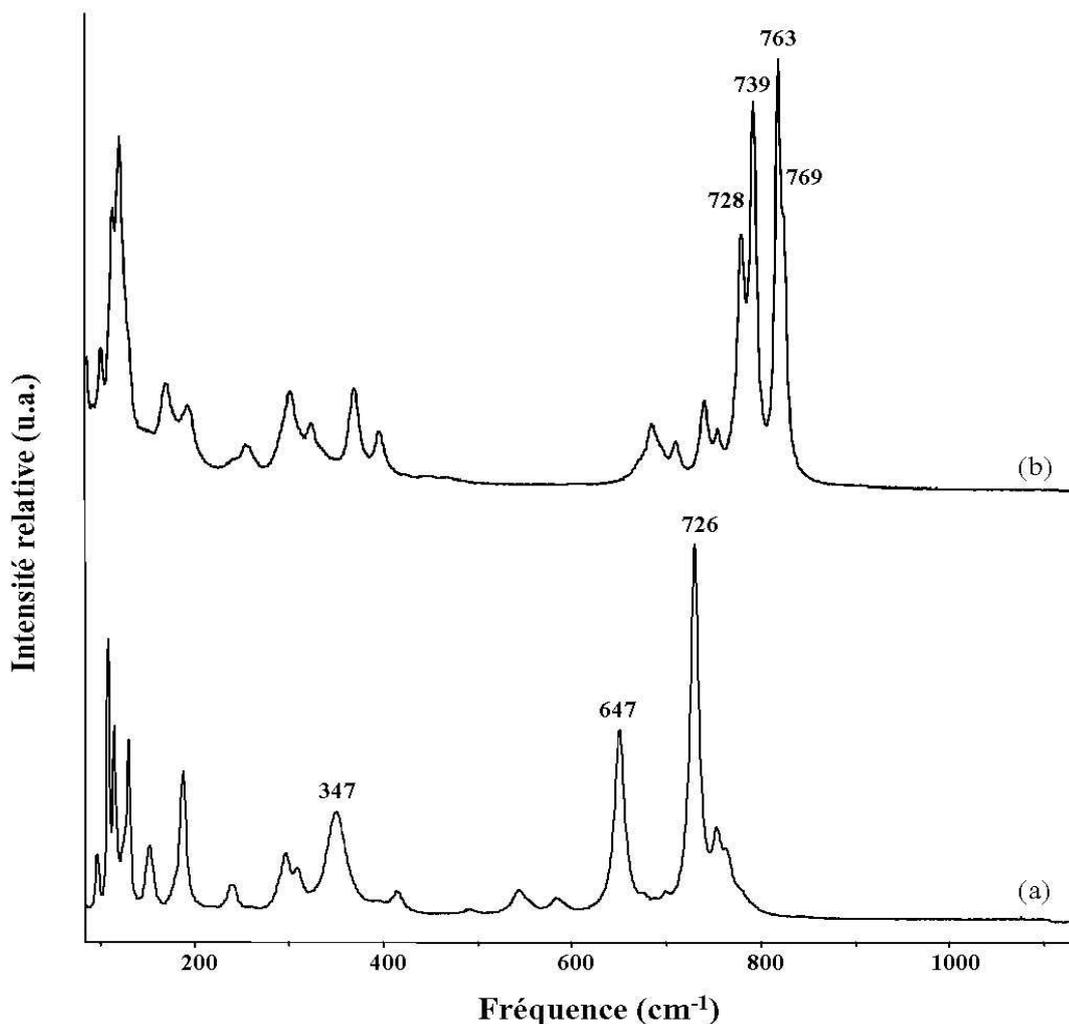


fig.57. Anions complexes présent dans la structure de la phase cristallisée $\text{Pb}_2\text{Te}_3\text{O}_8$:
(a)Ortho-anions $[\text{TeO}_3]^{2-}$ et diortho-anions $[\text{Te}_2\text{O}_5]^{2-}$ associés en chaînes infinies.
(b)Anions complexes $[\text{Te}_3\text{O}_8]^{4-}$.

2. Spectres de diffusion Raman.

Les spectres de diffusion Raman des phases cristallisées $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$ [86, 92] et $\text{Pb}_2\text{Te}_3\text{O}_8$ sont présentés ci-dessous (fig.58.). Le spectre de la phase cristallisée $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$ est identique à ceux proposés par Sekiya et al. [92] pour cette même phase et pour la phase cristallisée isotype $\text{Mg}_2\text{Te}_3\text{O}_8$.

Le spectre de la phase cristallisée $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$ (fig.58.a) est dominé par une bande intense à 726cm^{-1} , laquelle est attribuée au mouvement d'élongation symétrique de la molécule TeO_2 en phase avec l'élongation de la liaison la plus courte des pyramides trigonales ($1,87\text{Å}$). En fait, cette vibration correspond au mouvement d'élongation en phase des liaisons terminales des anions complexes $[\text{Te}_3\text{O}_8]^{4-}$, ces liaisons possèdent des longueurs voisines. A 647cm^{-1} apparaît une autre bande intense qui est attribuée aux ortho-anions et plus particulièrement aux mouvements d'élongation des deux liaisons Te-O non-pontantes ($1,87$ et $1,91\text{Å}$). La présence de bandes de vibration dans la région 400 à 600cm^{-1} traduit l'existence de ponts dans la structure de la phase cristallisée $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$.



**fig.58. (a) Spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée $Zn_2Te_3O_8$.
 (b) Spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée $Pb_2Te_3O_8$.**

Le spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée $Pb_2Te_3O_8$ (fig.58.b) est dominé par un quadruplet dont les fréquences sont 728, 739, 763 et 769 cm^{-1} . Chacune de ces fréquences est associée à un mouvement d'élongation de certaines liaisons terminales. La bande de fréquence 769 cm^{-1} est attribuée au mouvement d'élongation symétrique des molécules TeO_2 incluses dans les anions complexes $[Te_3O_8]^{4-}$. Celle de fréquence 764 cm^{-1} est attribuée au mouvement de vibration totalement symétrique des ortho-anions appartenant aux chaînes (fig.56.a), celle de fréquence 739 cm^{-1} au mouvement d'élongation en phase des liaisons terminales des anions complexes $[Te_3O_8]^{4-}$, et enfin celle de fréquence 734 cm^{-1} est attribuée au mouvement d'élongation en phase des liaisons terminales

des diortho-anions. Ainsi, les mouvements de vibration de chaque fragment structural se retrouvent isolés les uns des autres dans le spectre de diffusion Raman. Ceci ajouté à l'absence de bande de vibration dans la région $400-600\text{cm}^{-1}$ semble indiquer que chacun des anions décrits dans la structure est chimiquement isolé des autres. Par contre, nous retrouvons les mouvements de vibration symétrique et antisymétrique des ponts Te-O-Te des anions complexes $[\text{Te}_3\text{O}_8]^{4-}$ respectivement à 345 et à 638cm^{-1} , et le mouvements de vibration symétrique des ponts Te-O-Te des diortho-anions à 280cm^{-1} , soit dans la même région que dans le spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée $\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{-}\alpha$. De plus, contrairement aux cations Zn^{2+} , les cations Pb^{2+} n'influent aucunement sur les bandes de vibration de la région du spectre située au-dessus de 200cm^{-1} .

C. Nature du modificateur et unité structurale.

Les matériaux de formule générale $\text{M}_n\text{Te}_3\text{O}_8$ ($n=1-2$) présentent une grande diversité de structures et l'atome de tellure peut adopter plusieurs types d'environnement selon la nature du modificateur de réseau introduit.

La force du modificateur de réseau va se mesurer par rapport à la capacité de ce dernier à conserver ou à céder ses atomes d'oxygène au formateur de réseau. Ainsi, si le cation introduit est capable de conserver ses atomes d'oxygène se sera un cation fort, l'environnement du formateur ne sera pas modifié et le modificateur sera dit faible. Par contre, si le cation tend à céder facilement ses atomes d'oxygène alors l'environnement du formateur sera modifié, des ortho-anions $[\text{TeO}_3]^{2-}$ apparaîtront, et le modificateur sera un modificateur fort. A quantité équivalente de modificateur, plus il y a de formateur dont l'environnement est modifié plus le modificateur est fort.

Dans les matériaux à base d'oxyde de tellure, ce dernier joue le rôle de formateur de réseau. Lorsqu'un cation de valence (IV) comme Ti^{4+} , Zr^{4+} , Sn^{4+} , Hf^{4+} ... est introduit l'environnement de l'atome de tellure reste inchangé, ces cations sont donc des cations forts et les modificateurs TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 et HfO_2 sont des modificateurs faibles.

Par contre, les cations de valence inférieure à celle de l'atome de tellure comme Zn^{2+} , Pb^{2+} ... vont perdre leurs atomes d'oxygène et l'environnement de l'atome de tellure va se transformer en pyramide trigonale.

La valence du cation du modificateur peut apparemment nous renseigner sur la force de ce modificateur. Néanmoins entre cation de même valence des gradations existent, ceci peut être révélé lors de la détermination de ces structures. En effet, nous avons relevé l'existence de cations de valence IV (Ce^{4+} et Th^{4+}) qui cèdent leurs atomes d'oxygène aux atomes de tellure et se comportent comme des cations faibles [136, 137].

Considérons les structures des phases cristallisées $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$ et $\text{Pb}_2\text{Te}_3\text{O}_8$. Pour la phase cristallisée $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$, il y a formation d'un anion complexe $[\text{Te}_3\text{O}_8]^{4-}$ constitué de deux ortho-anions et d'une molécule TeO_2 . Donc deux atomes de tellure sur trois voient leur environnement se modifier avec l'ajout de ZnO . Il est à noter que cette modification se fait dans les mêmes proportions stœchiométriques que celles du mélange de départ. Par contre, la situation est plus complexe pour la phase cristallisée $\text{Pb}_2\text{Te}_3\text{O}_8$, en effet dans cette structure coexistent des ortho-anions $[\text{TeO}_3]^{2-}$, des diortho-anions $[\text{Te}_2\text{O}_5]^{2-}$ et des anions complexes $[\text{Te}_3\text{O}_8]^{4-}$. C'est à dire que seul un atome de tellure sur six conserve son environnement initial, contre un pour trois dans le cas de l'ajout de ZnO . Donc, PbO est un modificateur de réseau plus fort que ZnO et le cation Pb^{2+} est plus faible que le cation Zn^{2+} .

Cependant, l'analyse de la structure ne permet pas toujours d'effectuer une telle classification. En effet, bien que les phases cristallisées TiTe_3O_8 , SnTe_3O_8 et ZrTe_3O_8 soient isotypes, leurs spectres de diffusion Raman diffèrent. L'interprétation de ces derniers permettra de déterminer une échelle de force entre ces modificateurs faibles. Comme nous l'avons déjà constatés seuls les ponts Te-O-Ti sont chimiquement symétriques, c'est donc que les atomes de titane parviennent à conserver totalement leurs atomes d'oxygène dans leur environnement. A l'inverse les ponts Te-O-Zr sont très asymétriques, les atomes de zirconium ne conservent leurs atomes d'oxygène que partiellement empêchant les atomes de tellure de se les approprier totalement.

La spectrométrie vibrationnelle permet d'appréhender plus finement la classification de la force des modificateurs. Ainsi, la contribution des cations Zn^{2+} aux bandes de vibration au dessus de 200cm^{-1} confirme que ces cations sont plus forts que les cations Pb^{2+} qui n'ont aucune contribution dans ce domaine spectral.

IV. Conclusion.

Les réseaux cristallisés et vitreux des matériaux à base d'oxyde de tellure se construisent autour de deux fragments structuraux différents : la molécule de dioxyde de tellure TeO_2 , et l'ortho-anion $[\text{TeO}_3]^{2-}$. Les ortho-anions apparaissent lors de l'introduction d'un modificateur de réseau dans la matrice de dioxyde de tellure si et seulement si le cation du modificateur est suffisamment faible pour abandonner un ou plusieurs atome(s) d'oxygène aux atomes de tellure.

La nature du modificateur introduit joue un rôle prépondérant dans l'organisation de l'environnement des atomes de tellure. Plus le cation est faible, plus le modificateur est fort et plus le réseau est modifié. A l'inverse, plus le cation est fort, plus le modificateur est faible et moins le réseau est modifié. Au cours du présent travail, nous avons étudié des cations faibles, de valence I (Tl^+) et II (Zn^{2+} et Pb^{2+}), et des cations forts (Ti^{4+} , Zr^{4+} et Sn^{4+}). A partir des données structurales des phases cristallisées, nous avons déterminé une classification de la force de ces cations, laquelle est complétée par l'étude vibrationnelle de ces phases. En effet, grâce à la spectrométrie de diffusion Raman, nous avons établi que la nature chimique des ponts Te-O-M des phases cristallisées MTe_3O_8 (M=Ti, Zr et Sn) change avec le cation introduit. Ce n'est qu'avec le cation le plus petit, Ti^{4+} , que les ponts sont chimiquement symétriques.

Le comportement de ces cations, faibles ou forts, dans les phases vitreuses est identique à celui observé dans les phases cristallisées ; un cation faible modifie grandement la matrice vitreuse de dioxyde de tellure alors qu'un cation fort la modifie peu. Pour étudier ces phases vitreuses nous avons privilégié la spectrométrie vibrationnelle. L'évolution des spectres de diffusion Raman des verres du système $x\text{Tl}_2\text{O}-(1-x)\text{TeO}_2$ en fonction de la composition est représentative de celle des verres contenant comme ajout un cation faible. Nous avons déterminé que l'ensemble de ces spectres peut être décrit à partir d'une combinaison des spectres des verres de composition $x=0$ et $x=50$ et établi leur processus de recristallisation, lequel se fait par additions successives des fragments structuraux TeO_2 et $[\text{TeO}_3]^{2-}$. A l'aide de ces éléments expérimentaux, nous avons émis l'hypothèse de l'existence

d'une immiscibilité dans les verres de ce système, laquelle doit pouvoir être étendue aux autres verres contenant un cation faible. L'une des deux phases immiscibles contiendrait les ortho-anions $[\text{TeO}_3]^{2-}$ isolés, comme dans Ti_2TeO_3 , et l'autre des entités TeO_2 polymérisées, comme dans la phase cristallisée $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$. La présence d'une immiscibilité semble aussi être avérée dans le verre de composition molaire $0,25\text{TiO}_2\text{-}0,75\text{TeO}_2$. En effet, le spectre de diffusion Raman de ce verre présente à la fois les caractéristiques du spectre de la phase cristallisée TiO_2 rutil, preuve que les atomes de titane conservent le même environnement dans le verre que dans cette phase, et les caractéristiques de celui du verre de dioxyde de tellure.

Outre la recherche d'une confirmation expérimentale directe de l'existence d'une immiscibilité dans les verres des matériaux à base d'oxyde de tellure, l'étude structurale et vibrationnelle des matériaux à base d'oxyde de tellure contenant un cation de valence supérieure à celle du tellure (IV) s'affiche comme une continuation logique de ce travail.

Quatrième Partie :
Calculs ab initio :
Simulation de polymères
à base d'oxyde de tellure ;
Propriétés vibrationnelles et
hyperpolarisabilité de ces polymères.

Comme nous l'avons déjà signalé, il existe plusieurs variétés polymorphiques du dioxyde de tellure. Parmi celles-ci la phase cristallisée paratellurite ($\text{TeO}_2\text{-}\alpha$) a été la plus étudiée en raison de ses propriétés diélectriques, piezoélectriques et optiques remarquables [4, 159]. La deuxième variété, la phase cristallisée tellurite ($\text{TeO}_2\text{-}\beta$) ne possède pas de propriétés intéressantes et a donc été beaucoup moins étudiée. Enfin, la troisième variété, $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$, mise en évidence récemment au laboratoire, présente un grand intérêt fondamental comme modèle dans l'étude de l'ordre à courte distance dans le verre de dioxyde de tellure (Deuxième partie, Chap.II.).

Les analyses par diffraction de rayons X et spectrométrie vibrationnelle de ces variétés polymorphiques ont été abondamment présentées dans le but d'étudier le verre de dioxyde de tellure dont les propriétés d'optique non linéaire sont remarquables. En effet, les valeurs de l'indice non linéaire des verres de matériaux à base d'oxyde de tellure sont 10 à 50 fois celles des matériaux à base de silice. La réflexion et le suivi expérimental par spectrométrie de diffusion Raman de ces matériaux ont permis d'apporter des informations sur l'ordre à courte distance dans le verre de dioxyde de tellure.

Afin d'obtenir de plus amples informations, nous avons effectué en parallèle des calculs ab initio sur des polymères de formule $(\text{TeO}_2)_n$, lesquels représentent une autre approche originale de la compréhension de l'organisation à courte distance des matériaux à base d'oxyde de tellure. Par le biais de ces calculs, nous allons envisager tous les polymères $(\text{TeO}_2)_n$ possibles pour un degré de polymérisation n donné. La stabilité de ces polymères sera discutée et leur présence éventuelle dans les matériaux vitreux sera ensuite envisagée.

L'existence de molécules $(\text{TeO}_2)_n$ polymérisées a été signalée en phase gazeuse pour des valeurs de n faibles ($n=2-4$) [68, 69]. Il est possible que de telles entités existent aussi en phase liquide voire en phase vitreuse. A l'heure actuelle, aucune hypothèse sur l'arrangement structural de ces entités n'a été avancée. En effet, en dépit d'une bonne stabilité des molécules de dioxyde de tellure isolées, le mécanisme chimique de leur agglomération diffère du mécanisme de formation d'un cristal moléculaire tel que SO_2 . Ainsi, il est fort probable que dans le cas des molécules de dioxyde de tellure isolées le processus de condensation entraîne la formation de polymères semblables à ceux formés à partir des molécules organiques.

De plus, s'il est possible de déterminer les configurations stables de ces entités, alors la même opération doit pouvoir être menée sur la grande diversité des anions complexes qui existent dans les phases cristallisées des matériaux à base d'oxyde de tellure. Toujours pour remonter à l'organisation à courte distance dans le verre de dioxyde de tellure, les spectres vibrationnels simulés de ces polymères ont été calculés et comparés au spectre expérimental du verre de dioxyde de tellure.

Par ailleurs, l'origine des valeurs anormalement élevées des propriétés d'optique non linéaire des matériaux à base d'oxyde de tellure a souvent été discutée en terme de l'activité stéréochimique de la paire libre $5s^2$ des atomes de tellure [159]. Néanmoins, il semblerait que seule présence de la paire libre ne puisse expliquer ces propriétés remarquables [59]. En effet, l'hyperpolarisabilité (χ^3) de la molécule isolée évaluée au moyen de calcul *ab initio* est très inférieure à celle évaluée pour les polymères $(\text{TeO}_2)_n$ dont nous avons déterminé la structure. De fait, la valeur de l'hyperpolarisabilité augmente fortement (d'un ordre de grandeur) dès la formation du dimère $(\text{TeO}_2)_2$. Il semblerait donc que ce soit la polymérisation des entités TeO_2 qui induise l'apparition de ces valeurs extraordinaires.

I. Etude ab initio de la polymérisation de la molécule de dioxyde de tellure.

L'existence d'entités $(\text{TeO}_2)_n$ polymérisées avec $n=2-4$ a été observée au cours de la vaporisation ou de la sublimation de dioxyde de tellure liquide ou solide [68, 69] sans qu'aucune suggestion ne soit faite sur leurs structures, hormis celle de Muenow et al. [68] sur la structure du dimère. Nous avons envisagé l'existence dans le verre de dioxyde de tellure d'entités $(\text{TeO}_2)_n$ polymérisées de plus haut degré de polymérisation. En effet, partant du principe que de telles entités polymérisées peuvent exister en phase liquide et qu'un verre est équivalent à une phase liquide figée cette hypothèse est parfaitement acceptable.

Dans cette étude, la structure et l'énergie de formation de ces polymères ont été étudiées pour $n=2-6$. Notre étude inclue deux étapes. La première concerne la validité de la méthode de travail choisie avec la simulation des structures des molécules TeO et TeO_2 ainsi que de leur dimère $(\text{TeO})_2$ et $(\text{TeO}_2)_2$. Les énergies de formation, les paramètres structuraux et les fréquences vibrationnelles de ces molécules ont été déterminées expérimentalement ce qui permettra de vérifier la validité de nos résultats théoriques. La seconde et principale étape concerne la simulation proprement dite des polymères $(\text{TeO}_2)_n$ avec $n=3-6$ afin de mettre en évidence l'existence possible de ces polymères et d'étudier leur stabilité. L'optimisation des géométries révèle l'existence de plusieurs isomères stables pour chaque valeur de $n>2$.

Dans le but de comparer les énergies calculées avec les énergies de formation expérimentales, nous avons transformé les énergies calculées en énergies de formation ΔE_f . L'énergie de formation de la molécule Te_nO_m est déduite de l'énergie calculée d'après la réaction suivante

$$\Delta E_f(\text{Te}_n\text{O}_m) = E(\text{Te}_n\text{O}_m) - \frac{n}{2}E(\text{Te}_2) - \frac{m}{2}E(\text{O}_2).$$

Toutes les propriétés moléculaires sont calculées en utilisant les géométries optimisées, y compris pour les molécules Te_2 et O_2 .

A. Simulation des molécules TeO et TeO₂ et de leur dimère.

Cette simulation constitue la première étape de l'étude des polymères au moyen de calculs ab initio. Les paramètres structuraux, les énergies de formation et les fréquences vibrationnelles des molécules TeO et TeO₂ et de leur dimère sont présentés tableau-21.

Molécule	Symétrie	Paramètres	Ab initio	Expérimental	Référence
TeO	C ₈	ΔE	-42,6	-13,4	[68]
		Te-O	1,8876	1,828	[184]
		ω	795	798	
TeO ₂	C _{2v}	ΔE	-341,7	-150	[68]
		Te-O	1,8435	1,84	[185]
		O-Te-O	112,9	112	
		ω (B1, A1, A1)	921, 883, 250	849, 810, 294	[71]
(TeO) ₂	D _{2h}	ΔE	-450	-283,3	
		Te-O	2,046	-	
		O-Te-O, Te-O-Te	80,8, 93,6	100, -	[68]
		ω (Ag, B3u, B2u)?	610, 604, 553,	633, 627, 543,	
		A1g, A1g, B1u)?	530, 249, 152	520, 137, 57	
(TeO ₂) ₂	C _{2h}	ΔE	-1004,7	-581,6	
		Te-O ^p , Te-O ^t	2,035, 1,8183	-	[68]
		O ^t -Te-O ^p , Te-O ^p -Te	104, 101	-	

tableau-21 paramètres structuraux, enthalpies de formation et fréquences vibrationnelles des molécules TeO et TeO₂ et de leur dimère (TeO)₂ et (TeO₂)₂.

Les calculs ab initio prédisent une structure cyclique pour les dimères (TeO)₂ et (TeO₂)₂, confirmant ainsi l'hypothèse formulée par Muenow et al. [68] pour la structure de (TeO₂)₂. La méthode choisie assure une bonne correspondance entre les paramètres structuraux calculés et ceux déterminés expérimentalement pour la molécule de dioxyde de tellure. De même, si nous tenons compte de la surestimation systématique des fréquences

vibrationnelles par les calculs ab initio (environ 10%) [184], les fréquences vibrationnelles calculées sont aussi en bon accord avec l'expérimental.

En dépit d'une considérable surestimation de l'énergie de formation absolue, les calculs reproduisent de façon satisfaisante l'énergie de polymérisation. Ainsi, les énergies des réactions de dimérisation $2\text{TeO} \rightarrow (\text{TeO})_2$ et $2\text{TeO}_2 \rightarrow (\text{TeO}_2)_2$ expérimentales et calculées sont trouvées du même ordre de grandeur, avec cependant un meilleur accord pour la deuxième réaction (tableau-22).

	ΔE calculée	ΔE expérimentale
$2\text{TeO} \rightarrow (\text{TeO})_2$	364,8 kJ.mol ⁻¹	255 kJ.mol ⁻¹
$2\text{TeO}_2 \rightarrow (\text{TeO}_2)_2$	321,3 kJ.mol ⁻¹	285 kJ.mol ⁻¹

tableau-22 Enthalpies de dimérisation des molécules TeO et TeO₂ expérimentales et calculées.

Ces résultats encourageants permettent d'envisager que la simulation de polymères d'ordre plus élevé donnera des résultats vraisemblables et fournira des informations sur l'organisation structurale à courte distance des verres à base d'oxyde de tellure.

B. Simulation de polymères (TeO₂)_n (n=3-6).

Au cours de cette deuxième étape, nous allons nous attacher à déterminer l'ensemble des configurations stables pour chaque degré de polymérisation $n > 2$. Les polymères (TeO₂)₃ et (TeO₂)₄ ont été détectés dans la phase gazeuse par des expériences de spectrométrie de masse [68, 69], et l'enthalpie de formation du polymère (TeO₂)₃ est évaluée à 373 +/- 19 kJ.mol⁻¹. Toutefois, aucune hypothèse sur leur structure n'a été formulée. Nos calculs révèlent l'existence de plusieurs isomères stables de ces polymères. La description de ces polymères et celle de ceux d'ordre $n=5$ et 6 sont présentées ci-après (fig.59-62.). Une analyse comparative de la stabilité de ces structures sera ensuite effectuée.

1. Polymères cycliques à ponts simples.

Comme supposé par Muenow et al [68]., la structure du dimère $(\text{TeO}_2)_2$ est cyclique. Le cycle $\text{Te} \langle \text{O} \rangle \text{Te}$ est plan et deux liaisons terminales $\text{Te}=\text{O}$ sont formées. Les calculs ab initio révèlent l'existence de polymères cycliques, basés sur la répétition du motif $-\text{O} \rangle \text{Te}=\text{O}$, stables pour $n=3$ et 6 (fig.59.).

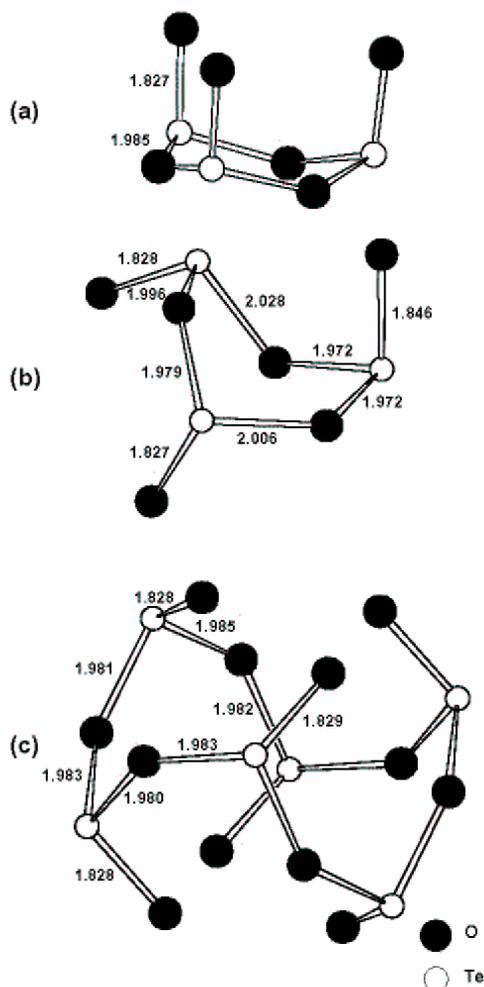


fig.59. Représentation des polymères cycliques stables à ponts simples : (a) configuration C_{3v} du polymère $(\text{TeO}_2)_3$, (b) configuration C_1 du polymère $(\text{TeO}_2)_3$, (c) configuration C_i du polymère $(\text{TeO}_2)_6$.

Les atomes de tellure sont entourés de trois atomes d'oxygène, deux pontants et un terminal. Du fait de la coordination 3 des atomes de tellure, la structure cyclique de ces polymères est basée sur des pyramides trigonales reliées par un sommet commun. Les

positions des atomes d'oxygène non liants (c'est à dire ceux participant aux liaisons terminales) ne sont pas fixées par la configuration cyclique et ainsi les pyramides peuvent tourner pour donner naissance à plusieurs conformères. Des calculs d'ordre de liaison et d'ionicité des liaisons [185] montrent que les liaisons terminales (1,83Å) doivent être assimilées à des doubles liaisons Te=O et non à des liaisons ioniques Te-O⁻. Par ailleurs, à part pour le polymère (TeO₂)₃ de configuration C₁, les ponts Te-O-Te sont symétriques dans les polymères cycliques ; les distances des liaisons Te-O pontantes sont toutes comprises entre 1,97 et 2,03Å. L'ordre de liaison des liaisons terminales est d'environ 1,74 et l'ionicité de ces liaisons est de 42% alors que l'ordre de liaison des liaisons pontantes est proche de 0,88 et l'ionicité de ces liaisons voisine de 79%.

L'optimisation de la géométrie conduit à deux isomères cycliques pour le trimère (n=3). Dans l'un, de symétrie C_{3v}, tous les atomes d'oxygène des liaisons terminales sont situés du même côté du cycle plan. Dans l'autre configuration, de symétrie C₁, deux atomes d'oxygène des liaisons terminales sont situés d'un côté du cycle et le troisième de l'autre côté. D'après nos calculs, l'énergie de l'isomère de symétrie C₁ est inférieure de 13,6 kJ.mol⁻¹ à celle de l'isomère de symétrie C_{3v}. Notons que l'alternance des atomes d'oxygène des liaisons terminales par rapport au cycle, même si elle n'est pas totale pour n=3, permet de minimiser l'encombrement stérique des paires électroniques libres des atomes de tellure.

Ces paires électroniques libres sont à l'origine des déformations de la planéité du cycle et induisent les rotations des pyramides. Ainsi, pour n=4 et 5, les polymères cycliques à ponts simples sont instables. Ce qui est confirmé par la présence de fréquences de vibration imaginaires dans les spectres vibrationnels de ces structures. Quand n devient très grand, voire infini, il est possible de considérer que la molécule cyclique tend vers une chaîne (TeO₂)_∞ analogue aux chaînes hélicoïdales infinies de la structure de la phase cristallisée TeO₂-γ.

2. Polymères en chaîne à ponts doubles.

De même, nous pouvons imaginer que le dimère (TeO₂)₂ est la plus simple représentation des polymères en chaîne à ponts doubles. De tels ponts sont observés notamment dans la structure de la phase cristallisée TeO₂-β. Les calculs confirment l'existence de polymères en chaîne à ponts doubles, montrant une configuration stable pour n=3-6 (fig.60.).

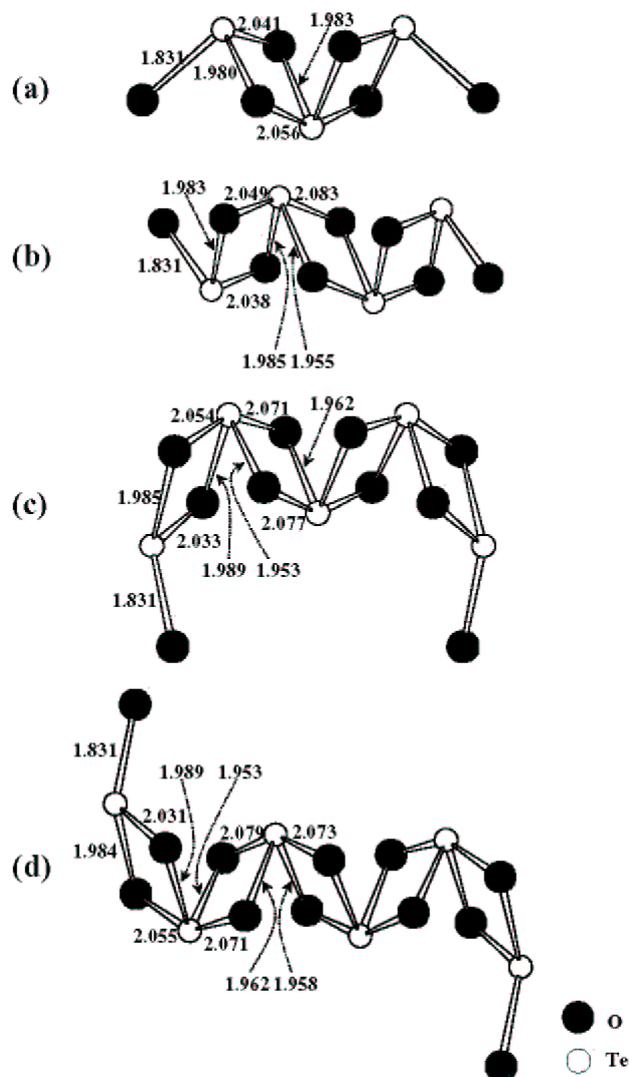


fig.60. Représentation des polymères en chaîne à ponts doubles : (a) configuration C_2 du polymère $(TeO_2)_3$, (b) configuration C_i du polymère $(TeO_2)_4$, (c) configuration C_2 du polymère $(TeO_2)_5$, (d) configuration C_i du polymère $(TeO_2)_6$.

Dans ces molécules, la coordination des atomes de tellure peut être de deux types. Les atomes de tellure situés en bout de chaîne, (soit systématiquement deux atomes de tellure), sont en coordinence 3 comme dans les polymères cycliques à ponts simples (pyramide trigonale). Par contre, les atomes de tellure, dans la chaîne, possèdent une coordinence 4, conduisant à une bipyramide trigonale plus ou moins déformée. On retrouve la structure de base de $TeO_2\text{-}\beta$ avec cependant des distances Te-O beaucoup plus régulières que celles rencontrées dans la phase cristallisée tellurite. En conséquence les ponts $Te\langle^0\rangle Te$ sont beaucoup moins asymétriques. Ils sont constitués d'une liaison plus courte (1,95-1,99Å) et

d'une liaison plus longue (2,03-2,09Å). Dans ces polymères tous les polyèdres (pyramides trigonales et bipyramides trigonales) sont connectées par une arête commune.

3. Polymères cycliques à ponts doubles.

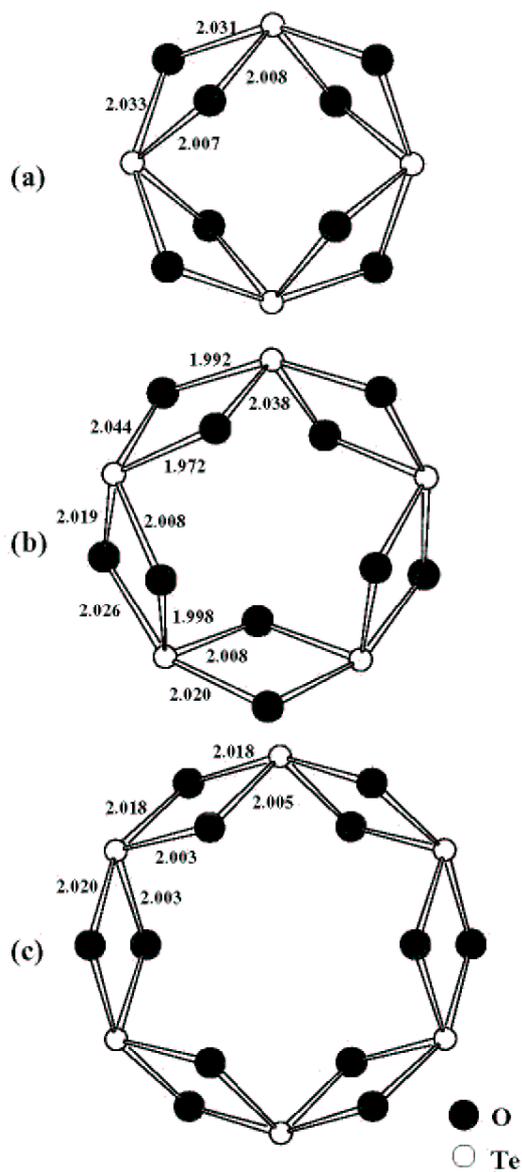


fig.61. Représentation des polymères cycliques à ponts doubles : (a) configuration S_4 du polymère $(TeO_2)_4$, (b) configuration C_S du polymère $(TeO_2)_5$, (c) configuration C_{2h} du polymère $(TeO_2)_6$.

Les rotations des pyramides dans les polymères cycliques à ponts simples peuvent conduire à la formation de polymères cycliques à ponts doubles (fig.61.). Une telle configuration est stable pour $n=4, 5$ et 6 . Ce type de configuration cyclique à ponts doubles est aussi obtenu par la fermeture des polymères en chaîne à ponts doubles.

Les atomes de tellure possèdent alors une coordinence 4 comme pour les atomes de tellure internes des polymères en chaîne à ponts doubles, mais les ponts sont plus symétriques. Les n bipyramides trigonales (TeO_4) connectées par une arête commune constituent le polymère $(\text{TeO}_2)_n$ (fig.60.).

4. Autres polymères.

Ces différents types de liaison que constituent les ponts simples et les ponts doubles se rencontrent expérimentalement dans les structures des variétés polymorphiques du dioxyde de tellure. Dans la structure de la phase cristallisée paratellurite, nous n'observons que des ponts simples, dû probablement à la séparation importante entre les atomes de tellure alors que dans la structure de la phase cristallisée tellurite nous observons des ponts simples et des ponts doubles. A partir de ces constatations nous avons envisagé d'autres structures de polymères qui peuvent comporter des ponts simples et/ou des ponts doubles. Ces polymères qui n'appartiennent à aucune des familles précédentes ont été obtenus par minimisation de l'énergie pour $n=4, 5$ et 6 et sont agencés selon un processus tridimensionnel. Certains de ces polymères sont déduits soit à partir des positions atomiques du réseau paratellurite ($n=4$ et 5) (fig.62.a et fig.62.b) soit à partir des positions atomiques du polymère cyclique à ponts simples instables $(\text{TeO}_2)_5$ (fig.62.c). Dans ces polymères, les polyèdres peuvent être associés par mise en commun d'un sommet (pont simple) ou d'une arête (pont double).

Enfin, un dernier polymère totalement symétrique a aussi été mis en évidence pour $n=6$ (fig.62.d). Il est constitué par un enchaînement de bipyramides trigonales associées par sommet. Par la suite, ces polymères seront appelés "framework".

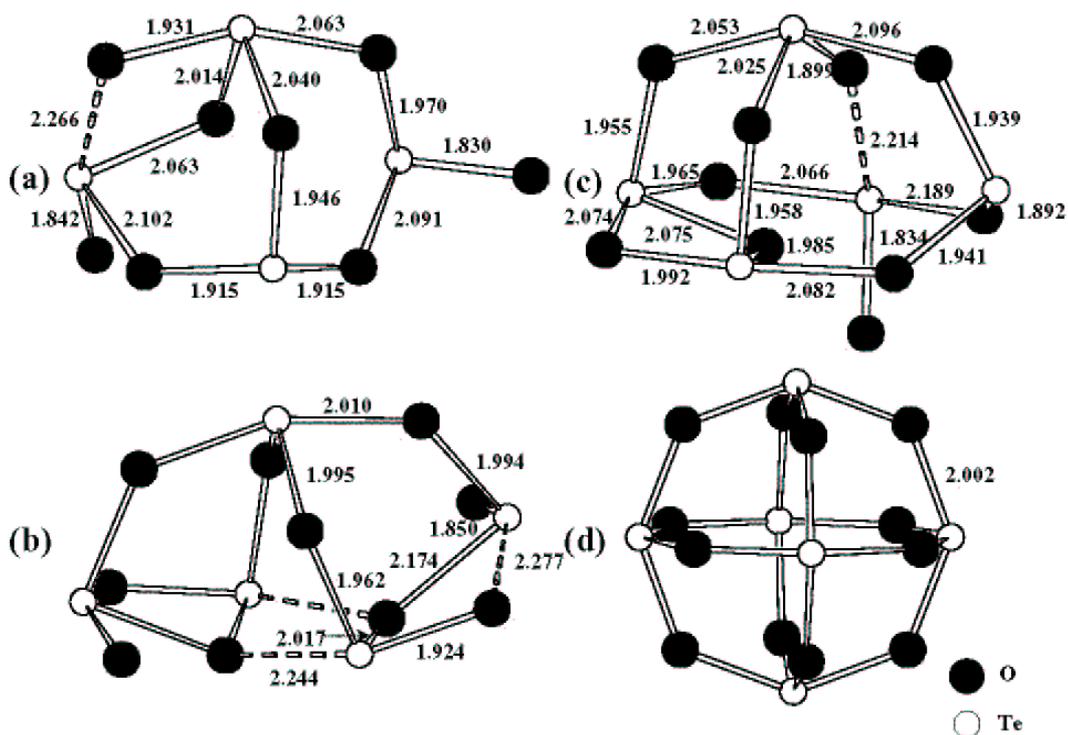


fig.62. Représentation des polymères "framework" : (a) polymère $(\text{TeO}_2)_4$, (b) polymère $(\text{TeO}_2)_5$ comportant une bipyramide trigonale, (c) polymère $(\text{TeO}_2)_5$ comportant trois bipyramides trigonales, (d) polymère $(\text{TeO}_2)_6$.

5. Enthalpies de formation des polymères d'ordre $n=3-6$.

Dans le but de caractériser quantitativement la stabilité relative de chacun de ces polymères, nous avons calculé leur énergie de formation rapportée à une unité structurale (TeO_2). Cette quantité, qui sera appelée par la suite énergie spécifique de formation, est définie par : $\delta E = \frac{1}{n} \Delta E$, où ΔE est l'énergie de formation de la molécule Te_nO_m .

Une autre caractéristique importante de ces polymères est la coordination moyenne des atomes de tellure, ce qui revient au nombre moyen de liaisons de valence par atome de tellure. L'énergie spécifique de formation de tous ces polymères a été calculée en fonction du nombre moyen de liaison par atome de tellure (fig.63.).

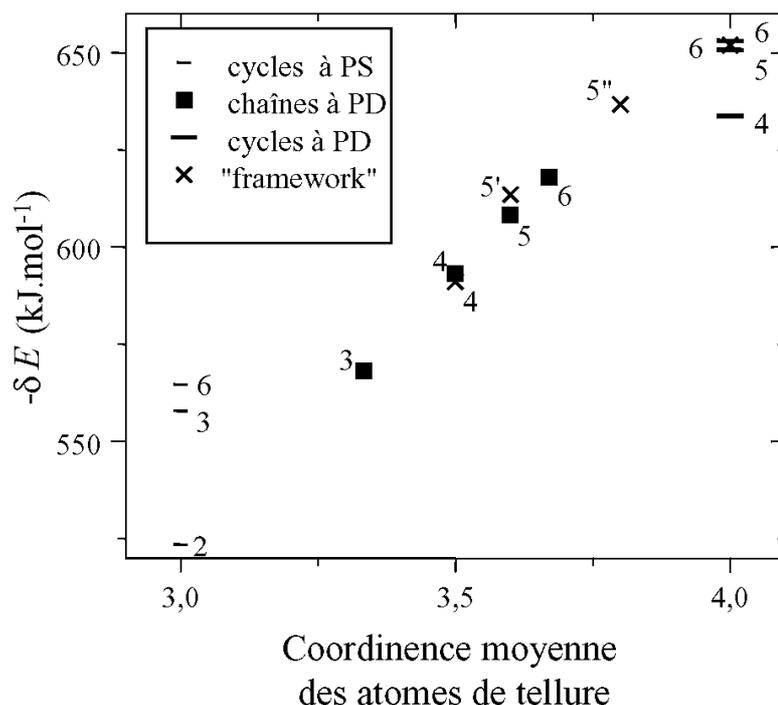
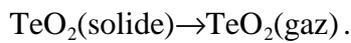


fig.63. Energie spécifique de formation des polymères $(\text{TeO}_2)_n$ en fonction de la coordination moyenne des atomes de tellure. Les abréviations PS (ponts simples) et PD (ponts doubles) sont utilisées dans cette figure. Les énergies spécifiques de formation des polymères présentés fig.56.b et fig.56.c sont marquées respectivement 5' et 5''.

D'une façon générale, l'énergie spécifique de formation diminue avec n et avec l'augmentation du nombre moyen de liaison par atome de tellure. En effet, les polymères les plus stables sont les cycles à ponts doubles qui forment $4n$ liaisons et les moins stables les cycles à ponts simples qui forment $3n$ liaisons. Entre les deux nous retrouvons les chaînes à ponts doubles, lesquelles forment $4n-2$ liaisons, et les autres polymères qui suivent la même évolution. Nous avons pu estimer (fig.63.) la valeur limite δE quand $n \rightarrow \infty$ soit $\lim_{n \rightarrow \infty} \delta E = -650 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Cette valeur correspond à l'énergie spécifique de formation d'un polymère infini. Sur cette figure nous pouvons voir que l'énergie de formation la plus faible est calculée pour les polymères cycliques à doubles ponts et pour les molécules "framework". Toutefois les polymères en chaînes à ponts doubles ne représentent pas de façon satisfaisante la structure locale des verres en raison de leur forte aptitude à se croiser (fig.64.d). Ceci mènerait à la formation d'un réseau bidimensionnel similaire à celui de la phase cristallisée

TeO₂-β. A l'inverse, nous pouvons aisément imaginer que les molécules "framework" peuvent s'agglomérer à l'infini et former un réseau tridimensionnel, constitué de pyramides trigonales et de bipyramides trigonales liées par leurs sommets, comme cela est observé dans le paratellurite. Ainsi quand $n \rightarrow \infty$ le réseau vitreux sera organiser sur la base de ces clusters pour former un réseau tridimensionnel.

Nous pouvons comparer dans ce cristal la valeur δE limite théorique et l'énergie de cohésion expérimentale. Cette dernière énergie peut être rapprochée de l'énergie de sublimation expérimentale d'un cristal de la phase paratellurite associée à l'équation suivante :



Celle-ci a été évaluée à 288,7 et 272,0 kJ.mol⁻¹ respectivement par Muenow [68] et al. et par Lakshmi Narasimhan et al. [69]. Nos calculs conduisent à une valeur comparable : $\delta E(\text{TeO}_2\text{-molécule}) - \delta E(n \rightarrow \infty) = -342 + 650 = 308 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

C. Energies de polymérisation des polymères (TeO₂)_n – aptitude à la polymérisation des molécules de dioxyde de tellure.

1. Energies de polymérisation des polymères (TeO₂)_n.

L'énergie de polymérisation est définie comme l'énergie réduite associée à la réaction : $n\text{TeO}_2 \rightarrow (\text{TeO}_2)_n$, divisée par le nombre n d'entités TeO₂.

Pour le dimère (TeO₂)₂, cette quantité déduite de l'expérience [68] et des valeurs respectives des énergies de formation est égale à -140,2 kJ.mol⁻¹. Pour le trimère (TeO₂)₃, l'énergie de polymérisation est évaluée expérimentalement à -147,8 kJ.mol⁻¹ [69]. Nous venons de voir que l'énergie de formation d'une molécule isolée TeO₂ est égale à -150,6 kJ.mol⁻¹. Ces valeurs indiquent que l'énergie de polymérisation de (TeO₂)_n est du même ordre de grandeur que l'énergie de formation de la molécule isolée. Les calculs ab initio confirment bien ces résultats. En effet, les calculs montrent que les liaisons Te-O formées au cours de la polymérisation sont semblables à celles de la molécule de dioxyde de tellure : les distances Te-O sont comparables, de même que les occupations électroniques des

orbitales moléculaires et les constantes de force. Dans ces polymères, différencier les liaisons intra- et inter-moléculaires devient difficile voire impossible. Ainsi, le mécanisme de solidification des molécules de dioxyde de tellure diffère de celui d'un cristal moléculaire tel que SO_2 . En fait, ce processus ressemble à celui observé pour la polymérisation des molécules organiques comme, par exemple, le polyéthylène.

2. Possibilités de polymérisation des molécules de dioxyde de tellure.

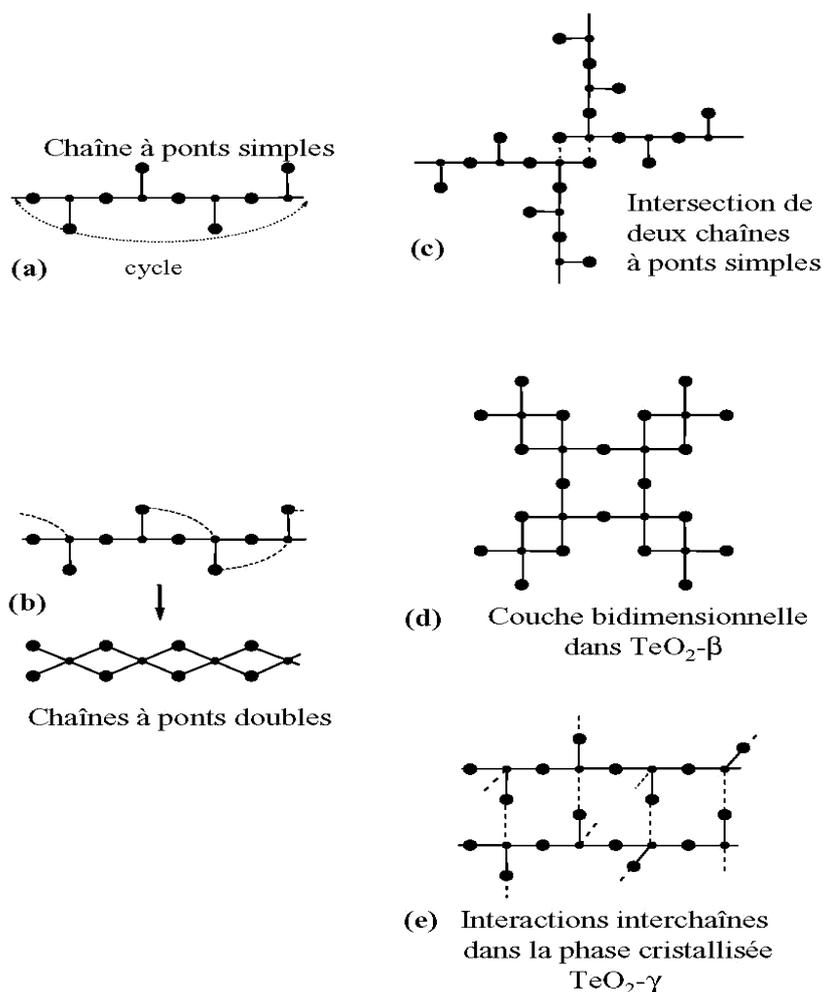


fig.64. Possibilités d'arrangement des sous-unité structurales des polymères $(\text{TeO}_2)_n$:
(a) chaîne linéaire de pyramides trigonales TeO_3 , (b) chaîne linéaire à ponts doubles,
(c) intersection de deux chaînes à ponts simples via un pont double, (d) combinaison
de ponts simples et de ponts doubles, (e) interactions entre deux chaînes à ponts
simples comme dans la phase cristallisée $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$.

Dans les polymères présentés auparavant, les molécules de dioxyde de tellure s'enchaînent de différentes façon. A partir de ces enchaînements, nous pouvons envisager diverses combinaisons d'arrangement des polymères à fort degré de polymérisation n dans le verre (fig.64.).

Prenons les polymères cycliques à ponts simples, ils sont constitués de pyramides trigonales connectées par sommet. Sur la base d'un tel enchaînement nous pouvons envisager l'existence de chaînes infinies de pyramides trigonales équivalentes à des cycles infinis (fig.64.a) ou aux chaînes hélicoïdales infinies de la phase cristallisée $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$. Nous pouvons aussi envisager que des chaînes infinies se forment par la mise en commun d'arête de bipyramides trigonales comme cela est envisagé dans les polymères à ponts doubles en chaînes et cycliques (fig.64.b). De telles chaînes à ponts doubles peuvent se former par rotation des pyramides trigonales des chaînes infinies à ponts simples : les atomes d'oxygène des liaisons terminales se rapprochant d'un autre atome de tellure pour former des ponts doubles, comme dans la phase tellurite $\text{TeO}_2\text{-}\beta$. Suivant ce même mécanisme il est possible d'envisager la formation de ponts simples interchaines (fig.64.e) comme dans la phase cristallisée $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$. Ces interactions interchaînes ($2,20\text{\AA}$) sont plus longues que les liaisons intrachaînes ($1,95\text{--}2,02\text{\AA}$) [7].

La combinaison de ces différentes formes de polymérisation peut conduire à une multiplication des structures $(\text{TeO}_2)_n$ possibles. Par exemple, nous pouvons imaginer l'intersection de deux chaînes à ponts simples, le croisement se faisant par la présence de doubles ponts (fig.64.c), ou encore nous pouvons imaginer l'intersection de chaîne à ponts doubles par l'intermédiaire de ponts simples (fig.64.d). De cette façon le motif est répété périodiquement dans les deux dimensions rappelant la structure en feuillet observée dans la variété tellurite $\text{TeO}_2\text{-}\beta$ [1].

3. Aptitude à la polymérisation des molécules TeO_2 .

La facilité avec laquelle la molécule de dioxyde de tellure peut se polymériser provient de l'aptitude du nuage électronique à se déformer le long de la liaison entraînant ainsi une coordinence variable (2 à 4) autour de l'atome de tellure. Cette propriété, associée à la présence de la paire électronique libre, fait de TeO_2 une entité à part, distincte des autres oxydes formateurs de réseau. Autour de l'atome de tellure, il existe deux polyèdres de base :

la bipyramide trigonale TeO_4 et la pyramide trigonale TeO_3 . Dans les bipyramides trigonales les quatre liaisons sont d'ordre 1 et l'état de valence du tellure est alors considéré comme saturé empêchant la formation d'autres liaisons autour du tellure. Nous retrouvons cette tendance dans la phase cristallisée paratellurite dans laquelle l'atome de tellure essaie de s'entourer de quatre atomes d'oxygène sans vraiment y parvenir et dans le polymère "framework" $(\text{TeO}_2)_6$ (fig.62.d). Ceci permet d'expliquer la faible énergie de formation de ce polymère et sa grande stabilité. A partir de l'analyse des énergies de formation calculées ab initio, nous aboutissons à la conclusion que l'énergie de cohésion du dioxyde de tellure est plus forte pour la phase cristallisée paratellurite que pour la phase cristallisée tellurite, laquelle est plus forte que celle de la phase cristallisée $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$.

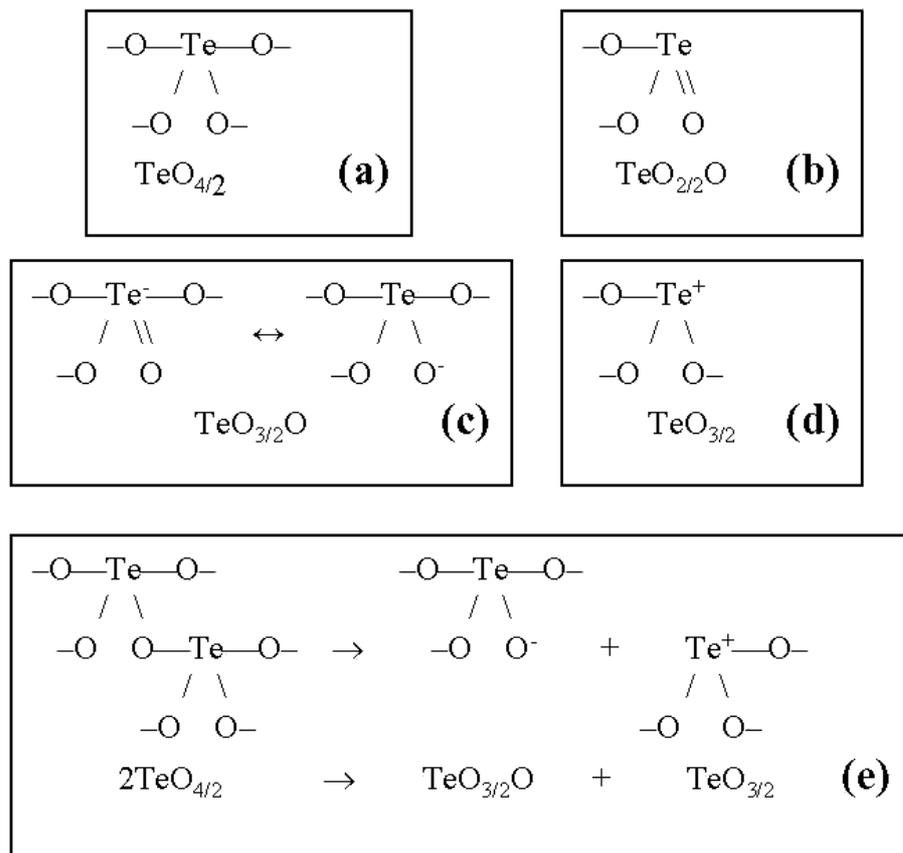


fig.65. Configuration des atomes de tellure dans les polymères $(\text{TeO}_2)_n$:
(a) bipyramide trigonale, (b) pyramide trigonale avec une liaison terminale,
(c) bipyramide trigonale avec une liaison terminale, (d) pyramide trigonale sans
liaison terminale, (e) schéma hypothétique de la rupture des ponts lors du processus
de formation du verre de dioxyde de tellure.

Maintenant, examinons d'un peu plus près les fragments structuraux observés dans ces polymères. Les pyramides trigonales présentes dans tous les polymères cycliques à ponts simples et dans les groupements terminaux des polymères en chaîne à ponts doubles sont représentées schématiquement figure 65.b. Dans ce polyèdre, l'atome de tellure n'est pas saturé rendant ainsi ces unités très actives dans le mécanisme de polymérisation. La présence simultanée de deux groupements insaturés leur permettra de s'unir en transformant les liaisons terminales en liaisons pontantes. Ainsi, nous pourrions être en présence d'unités formant autour du tellure soit trois liaisons pontantes et une liaison terminale (fig.65.c), soit trois liaisons pontantes (fig.65.d).

Nous adopterons la notation présentée par Becker et al. [186] c'est à dire $\text{TeO}_{3/2}\text{O}$ et $\text{TeO}_{3/2}$ respectivement pour les deux possibilités évoquées précédemment. Ces unités sont retrouvées dans les polymères "framework" $(\text{TeO}_2)_4$ et $(\text{TeO}_2)_5$, mais la correspondance entre les liaisons et le nombre d'électrons de valence n'existe plus. En effet, formellement il y a cinq orbitales moléculaires liantes dans l'unité $\text{TeO}_{3/2}\text{O}$ et trois orbitales moléculaires liantes dans l'unité $\text{TeO}_{3/2}$. Puisque l'atome de tellure possède quatre électrons de valence, en excluant ceux de la paire libre, on peut s'attendre à ce qu'un transfert électronique ait lieu entre les deux groupements de façon à restaurer l'équilibre entre d'une part le nombre de liaisons Te-O et d'autre part le nombre d'électrons de valence comme cela est montré figures 64.c et d. Ce transfert est en accord avec la population électronique calculée : la charge de Mulliken de l'atome de tellure dans l'unité $\text{TeO}_{3/2}$ est plus importante que celle de l'unité $\text{TeO}_{3/2}\text{O}$. Toutefois la différence n'excède pas 0,2e, ce qui suggère une délocalisation électronique importante dans la molécule. Notons que ce fragment $\text{TeO}_{3/2}\text{O}$ se trouve dans la structure de phases cristallisées réelles [100, 186]. Les deux fragments en équilibre (fig.64.c) diffèrent par la nature de la liaison Te-O : à gauche, elle a un caractère double, tandis qu'à droite elle a un caractère ionique (simple liaison). En fait les calculs ab initio ne permettent pas de trancher entre ces deux possibilités et nous pouvons penser que dans ce groupe $\text{TeO}_{3/2}\text{O}$ les deux fragments de l'équation (fig.65.c) sont en résonance.

Dans notre étude, les fragments structuraux $\text{TeO}_{3/2}\text{O}$ et $\text{TeO}_{3/2}$ résultent de l'agrégation de molécules de dioxyde de tellure. Ils existent dans les réseaux ni totalement désintégrés ni totalement polymérisés. De même, ces fragments peuvent lors de la désintégration d'une structure "framework" (fig.65.e) et peuvent jouer alors un rôle dans la formation du verre.

Notons qu'à ce jour le fragment $\text{TeO}_{3/2}$ n'avait jamais été cité, probablement parce qu'il n'a jamais été trouvé dans une structure cristallisée de tellurite. Ceci peut s'expliquer car en présence d'un atome d'oxygène venant d'un cation faible le fragment $\text{TeO}_{3/2}$, chargé positivement, se transforme en fragment $\text{TeO}_{3/2}\text{O}$. Les fragments $\text{TeO}_{3/2}$ n'existent pas dans les matériaux tellurites cristallisés mais ils pourraient exister dans le verre de dioxyde de tellure.

II. Simulation des spectres de diffusion Raman

Les spectres Raman de tous les polymères $(\text{TeO}_2)_n$ calculés ont été simulés. Ces simulations permettront de déterminer les zones spectrales dans lesquelles seront rencontrées les fréquences associées aux mouvements de vibration. Les calculs ab initio permettent l'obtention des fréquences et des intensités des différents mouvements de vibration. A chacun de ces mouvements, nous avons associé une fonction gaussienne de 30cm^{-1} de largeur à mi-hauteur et en sommant toutes ces fonction gaussiennes nous avons construit les spectres de diffusion Raman simulé présenté ici. Rappelons que les calculs ab initio surestiment les fréquences vibrationnelles d'environ 10%.

A. Description des spectres simulés.

1. Spectres de diffusion Raman simulés des polymères cycliques à ponts simples.

Les spectres de diffusion Raman simulés des polymères cycliques à ponts simples (fig.66.) sont dominés par une bande intense calculée aux environs de 935cm^{-1} . Cette bande est attribuée au mouvement d'élongation synchrone des liaisons terminales $\text{Te}=\text{O}$. Compte tenu de la surestimation des fréquences due à la méthode, cette bande devrait plutôt posséder une fréquence d'environ 842cm^{-1} . Par la suite les fréquences seront discutées à partir de leur valeur corrigée. Les liaisons terminales étant de même longueur que celles de la molécule de dioxyde de tellure isolée, il est normal de retrouver cette bande dans la même région que celle attribuée au mouvement d'élongation symétrique de cette molécule.

Comme les ponts simples $\text{Te}-\text{O}-\text{Te}$ sont plutôt symétriques, les mouvements de vibration symétrique de ces ponts (vers $350-400\text{cm}^{-1}$) possèdent une plus forte activité Raman que leurs mouvements de vibration asymétriques (vers $670-720\text{cm}^{-1}$). Cependant, pour le polymère $(\text{TeO}_2)_3$ de configuration C_1 , l'asymétrisation des ponts entraîne une élévation des fréquences, jusqu'à environ 470cm^{-1} pour les mouvements de vibration symétrique.

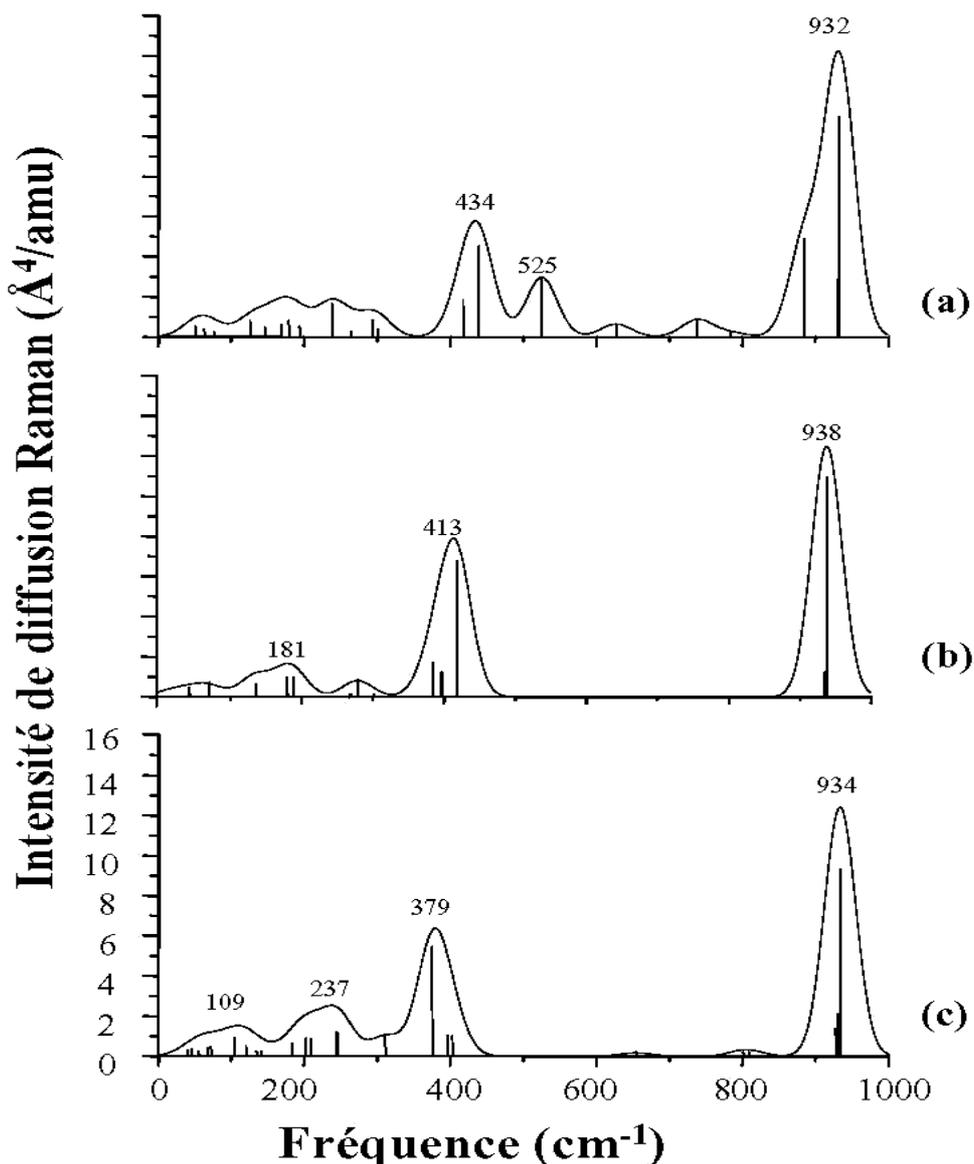


fig.66. Spectres de diffusion Raman simulés : (a)du polymère $(\text{TeO}_2)_3$ de configuration C_1 , (b)du polymère $(\text{TeO}_2)_3$ de configuration C_{3v} , (c) du polymère $(\text{TeO}_2)_6$ de configuration C_i .

2. Spectres de diffusion Raman simulés des polymères en chaîne à ponts doubles.

Les spectres de diffusion Raman simulés des polymères en chaîne à ponts doubles (fig.67.) sont dominés par une bande intense de fréquence voisine de 610cm^{-1} . Cette bande est attribuée au mouvement de vibration synchrone des ponts doubles $\text{Te}\langle\text{O}\rangle\text{Te}$. L'intensité de

cette bande augmente avec l'allongement de la chaîne et dans le même temps la fréquence tend à s'élever (jusqu'à 630cm^{-1}).

Nous retrouvons dans ces spectres la bande d'élongation des liaisons terminales $\text{Te}=\text{O}$ dont l'importance décroît avec l'allongement de la chaîne. De plus des mouvements de vibration asynchrones des ponts doubles sont observés vers 500cm^{-1} .

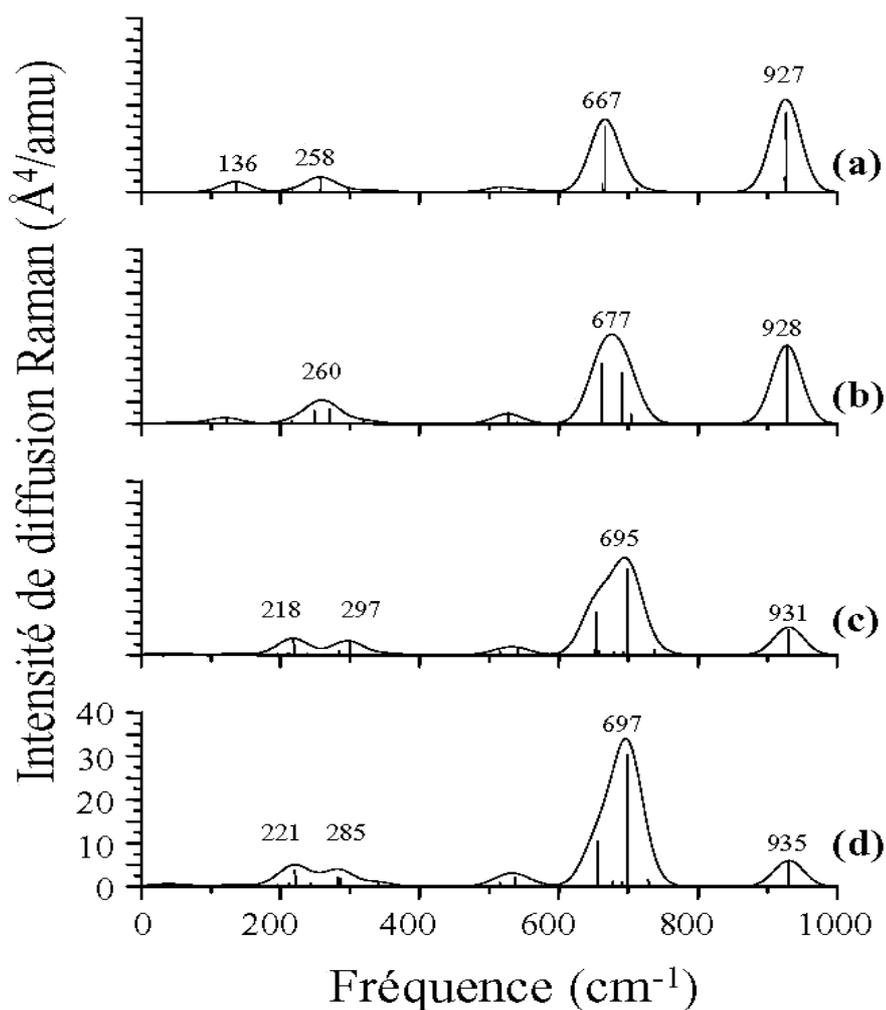


fig.67. Spectres de diffusion Raman simulés des polymères en chaîne à ponts doubles :

(a) $(\text{TeO}_2)_3$, (b) $(\text{TeO}_2)_4$, (c) $(\text{TeO}_2)_5$, (d) $(\text{TeO}_2)_6$.

3. Spectres de diffusion Raman simulés des polymères cycliques à ponts doubles.

Les spectres de diffusion Raman simulés des polymères cycliques et en chaîne à ponts doubles (fig.68.) présentent de grandes similitudes. De fait, ils diffèrent essentiellement par la présence des bandes de vibration attribuées aux liaisons terminales dans les spectres de diffusion Raman simulés des polymères en chaîne à ponts doubles. Pour le reste, l'attribution des bandes de ces spectres est la même, et donc notamment pour la bande intense vers 610cm^{-1} attribuée au mouvement de vibration synchrone des ponts doubles $\text{Te}\langle\text{O}\rangle\text{Te}$.

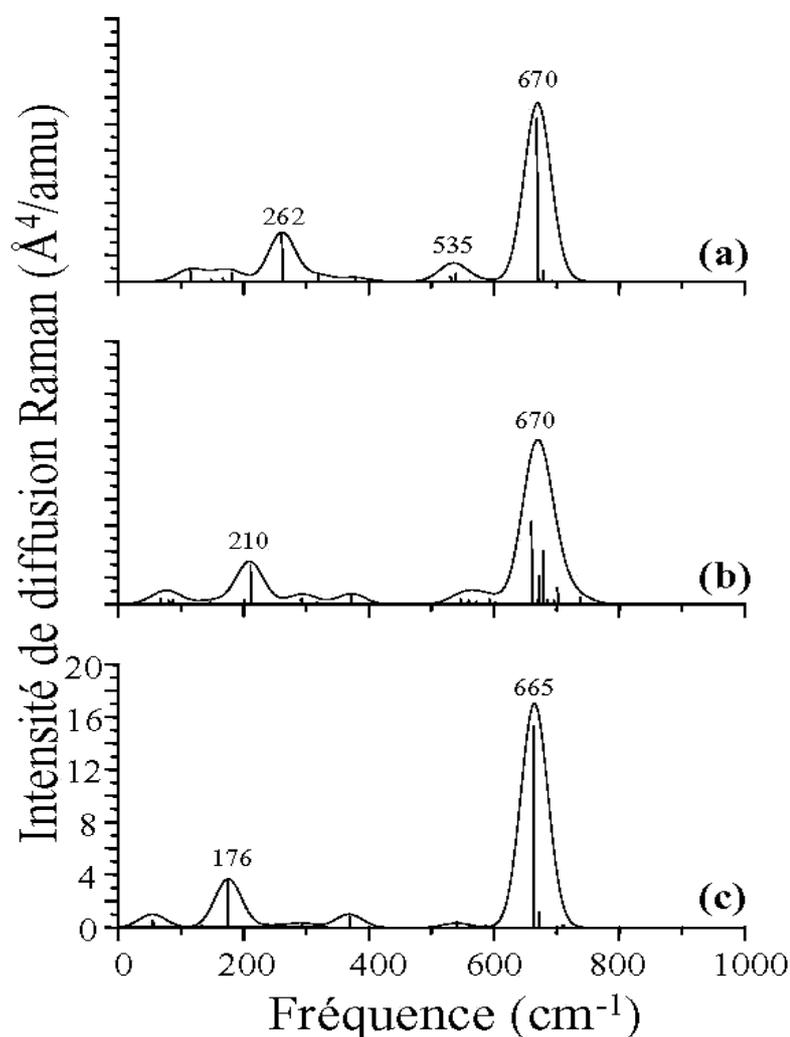


fig.68. Spectres de diffusion Raman simulés des polymères cycliques à ponts doubles :

(a) (TeO₂)₄, (b) (TeO₂)₅, (c) (TeO₂)₆.

4. Spectres de diffusion Raman simulés des polymères "framework".

En raison de leurs structures très diversifiées, les spectres de diffusion Raman des molécules "framework" (fig.69.) sont différents. Néanmoins, les fragments structuraux responsables des vibration dans ces polymères sont identiques : liaisons terminales $\text{Te}=\text{O}$, ponts simples $\text{Te}-\text{O}-\text{Te}$ et ponts doubles $\text{Te}=\text{O}=\text{Te}$. Les fréquences de vibration attribuées à chacun de ces fragments sont voisines de celles relevées dans les autres spectres simulés, mais pas identiques en raison de l'asymétrie des ponts et de la diminution de la longueur des liaisons terminales.

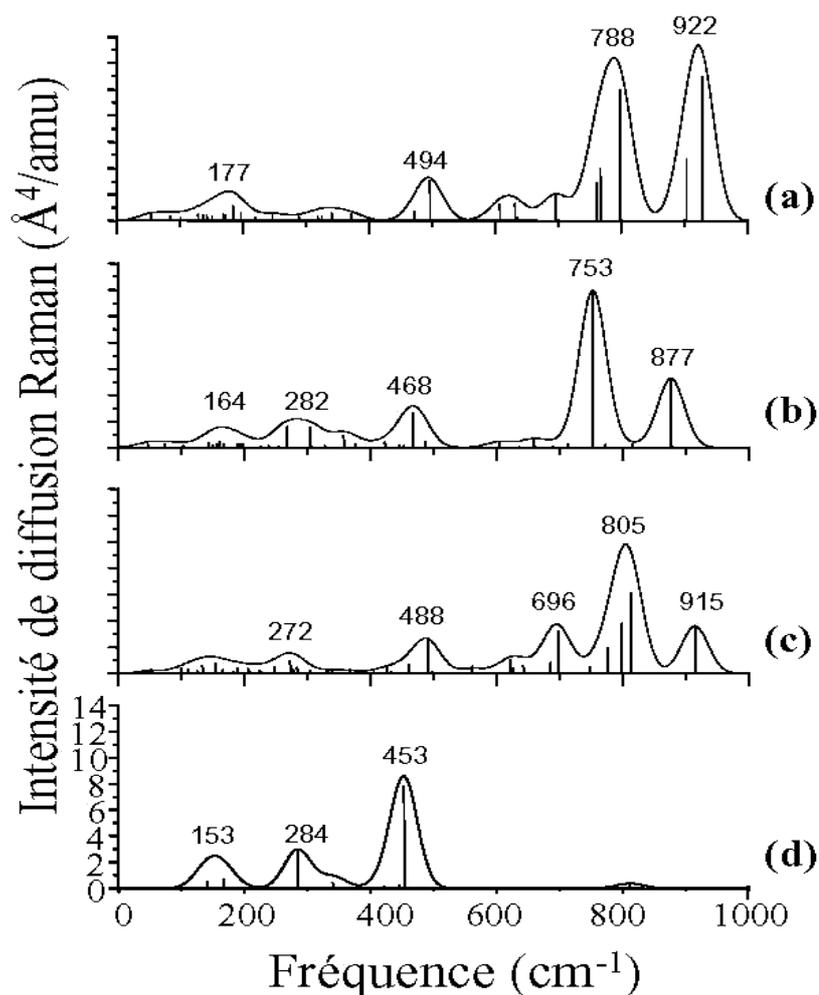


fig.69. Spectres de diffusion Raman simulés des polymères "framework" : (a) $(\text{TeO}_2)_4$, (b) $(\text{TeO}_2)_5$ marqué 5' fig.57., (c) $(\text{TeO}_2)_5$ marqué 5'' fig.57., (d) $(\text{TeO}_2)_6$.

B. Comparaison des spectres de diffusion Raman simulés des polymères $(\text{TeO}_2)_n$ et du verre de dioxyde de tellure.

Comme nous l'avons vu (fig.31.a), le spectre de diffusion Raman du verre de dioxyde de tellure se décompose en quatre oscillateurs de fréquences respectives 443, 496, 660 et 760cm^{-1} . Une attribution des ces oscillateurs a été proposée, mais il semble intéressant de reprendre cette question à la lumière des résultats des calculs de simulation de spectres ab initio.

Comme précédemment, l'oscillateur de fréquence 760cm^{-1} est associé au mouvement de vibration antisymétrique des ponts simples Te-O-Te et l'oscillateur de fréquence 660cm^{-1} au mouvement d'élongation des liaisons terminales Te=O de longueur $1,87\text{\AA}$ voisine de celle rencontrée dans la phase cristallisée paratellurite. Les oscillateurs de fréquence 443 et 496cm^{-1} avaient été associés aux mouvements de vibration symétriques de deux types de ponts sans que nous puissions apporter plus de précision.

Il semblerait, en accord avec nos calculs sur les polymères cycliques à ponts simples, que l'oscillateur de fréquence 443cm^{-1} devrait être associé au mouvement de vibration symétrique de ponts simples Te-O-Te asymétriques. Dans les spectres de diffusion Raman des polymères cycliques à ponts simples, la fréquence de cette vibration a tendance à augmenter lorsque le pont devient moins symétrique. Or, la fréquence de l'oscillateur en question est supérieure à celles observées dans les spectres considérés. En conséquence, le pont associé à cet oscillateur doit être asymétrique.

L'autre oscillateur quant à lui possède une fréquence qui le situe dans la région où nous avons calculé des mouvements de vibration des ponts doubles $\text{Te}\langle\text{O}\rangle\text{Te}$. Il est donc possible d'associer cet oscillateur à de tels ponts. Ainsi, au cours de la liquéfaction du verre de dioxyde de tellure ces ponts doubles sont rompus, laissant place à des ponts simples et à un environnement des atomes de tellure de type pyramide trigonale. Ceci peut expliquer l'augmentation de l'intensité de l'oscillateur de fréquence 760cm^{-1} , la disparition de celui de fréquence 496cm^{-1} et la stabilité de celui de fréquence 446cm^{-1} malgré la rupture probable de certains ponts simples.

III. Calculs de polarisabilité et d'hyperpolarisabilité.

Les matériaux à base d'oxyde de tellure et plus spécialement les différentes formes solides, vitreuses ou cristallisées, du dioxyde de tellure possèdent des propriétés d'optique non linéaire exceptionnelles. L'origine de ces propriétés est traditionnellement attribuée à la paire libre $5s^2$ des atomes de tellure. Dans le but de déterminer sans ambiguïté l'origine de ces propriétés, nous avons envisagé une étude de la polarisabilité et de l'hyperpolarisabilité des matériaux à base d'oxyde de tellure au moyen des calculs ab initio. Bien que nous n'en soyons qu'à la phase préliminaire de cette étude, les premiers résultats semblent indiquer que la paire libre ne peut expliquer à elle seule ces propriétés.

A. Polarisation des polymères $(\text{TeO}_2)_n$.

L'équation de Clausius-Mossotti : $\frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{4\pi}{3}\chi^{(1)}$ relie l'indice de réfraction n et la susceptibilité diélectrique $\chi^{(1)}$, laquelle est aussi reliée à la polarisabilité α : $\chi^{(1)} = \frac{\alpha}{V_m}$ où V_m est le volume pour une molécule de densité ρ et de masse molaire M ($V_m = \frac{M}{\rho}$). En prenant comme valeur de la densité $\rho = 5,2 \text{ g.cm}^{-3}$ [159] et comme valeur de l'indice de réfraction $n = 2,2$ [159], nous obtenons $\alpha = 6,85 \text{ \AA}^3$ pour une unité TeO_2 .

La valeur de la polarisabilité obtenues à partir de nos premiers calculs tend à augmenter de $4,5 \text{ \AA}^3$ pour la molécule de dioxyde de tellure isolée jusqu'à 6 \AA^3 pour certains polymères (tableau-23). Les valeurs calculées, bien que plus faibles que la valeur expérimentale, sont du même ordre de grandeur que celle-ci. Néanmoins, il convient d'affiner ces résultats avant de pouvoir en tirer une conclusion fiable.

Système	α (\AA^3)
TeO ₂	4,5
(TeO ₂) _n cycles à ponts simples	5,1-6,1
(TeO ₂) _n cycles à ponts doubles	4,8-5,4
(TeO ₂) _n en chaînes à ponts doubles	5,4-6,0
(TeO ₂) _n "framework"	5,0-5,3

tableau-23 Polarisabilité calculée des polymères (TeO₂)_n par unité TeO₂.

B. Hyperpolarisabilité des polymères (TeO₂)_n.

Les expérimentateurs décrivent la polarisabilité non linéaire par décomposition de la polarisabilité macroscopique P en fonction du champ électrique appliqué :

$$P(E) = \chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E^2 + \chi^{(3)}E^3.$$

Par contre, pour décrire cette même grandeur, les théoriciens préfèrent utiliser la décomposition de la polarisabilité :

$$\alpha(E) = \alpha_0 + \beta_0 E + \frac{1}{2} \gamma_0 E^2.$$

Dans les verres le coefficient β_0 doit normalement être nul. Le coefficient d'hyperpolarisabilité $\gamma = \frac{d^2\alpha}{dE^2}$ est relié à l'indice de réfraction non linéaire $\chi^{(3)}$ de la façon

$$\text{suivante : } \chi^{(3)} = \frac{1}{6} \frac{\gamma}{V_m}.$$

Le tenseur d'hyperpolarisabilité est calculé par une différenciation numérique du tenseur de polarisabilité en fonction du champs électrique externe. L'indice de réfraction non linéaire $\chi^{(3)}$ est alors calculé en fonction de la valeur γ . Globalement les valeurs de $\chi^{(3)}$ obtenues pour les polymères présentés auparavant sont légèrement inférieures à celles obtenues expérimentalement mais le résultat le plus significatif est que l'hyperpolarisabilité de la molécule de dioxyde de tellure isolée est de deux ordres de grandeur inférieures à celles des polymères (tableau-24).

Il semble donc que la paire libre des atomes de tellure ne puisse expliquer à elle seule les propriétés d'optique non linéaire exceptionnelles des matériaux à base d'oxyde de tellure.

En effet, comme la valeur de $\chi^{(3)}$ pour la molécule de dioxyde de tellure isolée est très faible, il est probable que ces propriétés soient aussi liées à d'autres paramètres comme par exemple la présence de ponts simples ou doubles. A l'heure actuelle, les calculs préliminaires ne permettent pas de pondérer l'influence des différents paramètres (paire $5s^2$ des atomes de tellure, arrangement spatial du doublet électronique, présence de ponts...) sur les propriétés optiques de ces matériaux.

Système	$\chi^{(3)}$ ($m^2.V^2.10^{-21}$)
TeO ₂	0,004
(TeO ₂) _n cycles à ponts simples	0,11-0,17
(TeO ₂) _n cycles à ponts doubles	0,05-0,12
(TeO ₂) _n en chaînes à ponts doubles	0,25-0,70
(TeO ₂) _n "framework"	0,05-0,12

tableau-24 Hyperpolarisabilité calculée des polymères (TeO₂)_n par unité TeO₂.

IV. Conclusion sur les calculs ab initio.

La polymérisation de la molécule de dioxyde de tellure TeO_2 a lieu selon un processus de condensation, semblable à celui observé pour des molécules organiques tel le polyéthylène. Les calculs ab initio permettent de calculer toutes les géométries possibles pour un degré de polymérisation n donné et l'énergie de ces polymères. Quel que soit le type de polymère, la grandeur de l'énergie de formation croît avec n et sa valeur limite est en accord avec l'estimation expérimentale de l'énergie de cohésion de la phase cristallisée paratellurite.

D'autre part, avec la grande variété de structures polymères $(\text{TeO}_2)_n$, il existe plusieurs possibilités de distribution électronique autour de l'atome de tellure, si bien que le nombre de liaisons peut varier entre 3 et 4.

Ainsi ces résultats déduits des calculs suggèrent que ces groupements, trouvés dans les molécules $(\text{TeO}_2)_n$ que nous venons de considérer, sont représentatifs de la structure locale du verre de TeO_2 . L'enchaînement par mise en commun d'un sommet est privilégié à celui par mise en commun d'une arête en raison d'une distance Te-Te plus longue. Le polymère le plus stable est la molécule "framework" associée à un réseau tridimensionnel infini, formé d'unités TeO_4 liées par leurs sommets.

Enfin il apparaît que les fragments $\text{TeO}_{3/2}$ et $\text{TeO}_{3/2}\text{O}$ sont des intermédiaires possibles entre la molécule isolée et le polymère "framework $(\text{TeO}_2)_n$, quand $n \rightarrow \infty$. Ces deux fragments expliquent partiellement le spectre Raman expérimental dans lequel sont observés une bande large dans la région $400\text{-}500\text{ cm}^{-1}$, due au pont Te-O-Te, et deux pics à 670 et 780 cm^{-1} , dus aux liaisons terminales Te=O. L'association de ces deux fragments explique la recristallisation du verre de dioxyde de tellure. Notons que la coordinence autour de l'atome de tellure, noté 3+1 dans les verres, a été mise en évidence par RMN [101, 107]. Les études de diffraction neutronique du verre de dioxyde de tellure [109] montre une distribution radiale autour de $2,2\text{ \AA}$.

La comparaison du spectre de diffusion Raman du verre de dioxyde de tellure avec ceux des polymères permet d'envisager l'existence de ponts doubles dans la structure du verre en

plus de ponts simples, majoritaires. Néanmoins cette étude succincte ne constitue que les prémices d'une étude plus conséquente du verre de dioxyde de tellure. En effet, les calculs des différents polymères $(\text{TeO}_2)_n$ ont été limités à un degré de polymérisation $n=6$. Les progrès informatiques constants permettront dans l'avenir d'étendre les calculs à des polymères infinis.

De plus, en complément à cette étude structurale il serait bon de procéder à des simulations de la polarisabilité et de l'hyperpolarisabilité de ces polymères afin d'optimiser les environnements des atomes de tellure justifiant les valeurs expérimentales de ces propriétés. Cette étude est à l'heure actuelle déjà engagée et les premiers résultats sont présentés dans ce travail. Il en ressort que la présence d'une paire libre sur les atomes de tellure ne peut expliquer à elle seule les propriétés d'optique non linéaire des matériaux à base d'oxyde de tellure. D'autres calculs seront nécessaires avant de pouvoir élucider l'origine exacte de ces propriétés.

Conclusion générale.

L'ensemble des résultats et des idées présentés dans ce manuscrit avait pour objectif principal de préciser et de comprendre les principes physicochimiques qui régissent la formation des réseaux cristallisés et vitreux des matériaux à base d'oxyde de tellure. Afin de mieux appréhender l'origine des propriétés exceptionnelles d'optique non linéaire de ces matériaux. Nous avons réalisé l'étude structurale et vibrationnelle du dioxyde de tellure sous différentes formes (phases cristallisées, verre et état liquide) et de matériaux tellurites contenant comme ajout soit un cation faible (Tl^+ , Pb^{2+} et Zn^{2+}) soit un cation fort (Ti^{4+} , Sn^{4+} et Zr^{4+}).

Dans les cas des cations faibles, le fil conducteur qui nous a guidé tout au long de ce travail repose sur la conception qu'à l'état liquide se produirait la réaction suivante : $pM_aO_b + nTeO_2 = M_{pa}Te_nO_{2n+pb}$. Cet état liquide serait formé de n moles de molécules TeO_2 , de pb moles d'anions O^{2-} et de pa moles de cations $M^{+2b/a}$. Les molécules TeO_2 réagiraient avec les anions O^{2-} pour former pb moles d'ortho-anions $[TeO_3]^{2-}$ alors que $n-pb$ moles de TeO_2 resteraient inchangées. Du fait, de l'attraction coulombienne, les anions complexes $[TeO_3]^{2-}$ et les cations $M^{+2b/a}$ formeraient un domaine de composition $M_a(TeO_3)_b$. Il en résulterait que les molécules neutres, rejetées de ce domaine, s'uniraient grâce aux forces d'attraction dipôle-dipôle, pour former la phase TeO_2 . Donc le tellurite liquide serait formé de deux constituants : des ortho-anions $[TeO_3]^{2-}$ et des molécules TeO_2 .

Le facteur physique donnant la condition principale pour la séparation de phase dans ce système, en particulier l'énergie libre minimisée, est que les interactions électrostatiques entre les unités chargées mentionnées ci-dessus doivent être plus fortes que les interactions entre unités neutres TeO_2 . Ainsi le verre obtenu par trempe du liquide consisterait en deux phases, celle de formulation TeO_2 et celle de formulation $M_a(TeO_3)_b$. La variation du rapport n/p gouvernent la proportion entre ces deux phases. En conséquence, les anions complexes $[Te_nO_{pb+2n}]^{2pb-}$ existant dans les tellurites cristallins seraient absents du verre.

Les résultats expérimentaux présentés dans ce travail sont en accord avec la possible existence d'une immiscibilité dans les verres du système $xTl_2O-(1-x)TeO_2$. En effet, l'ensemble de ces spectres peut être décrit à partir d'une combinaison des spectres des verres de composition $x=0$ et $x=50$, ils ne montrent pas l'existence d'anions complexes $[Te_nO_{pb+2n}]^{2pb-}$ ($n>2$) et leur processus de recristallisation se fait par additions successives des fragments structuraux TeO_2 et $[TeO_3]^{2-}$. Ces trois points peuvent être le point de départ

expérimental de base de l'existence de la séparation de phases dans les verres et nous supposons que le facteur spécifique, dictant une telle conduite aux verres, est la présence d'unités neutres (molécules de TeO_2) dans le composé fondu formant le verre. Ce point qui semble typique des matériaux tellurites ne se retrouve pas dans les verres des formateurs classiques manifestant une séparation de phases : par exemple l'existence de molécules SiO_2 (homologue de la molécule linéaire CO_2) semble être hautement improbable dans la silice liquide et encore moins dans les silicates. En conséquence, le mécanisme de séparation de phase dans les verres des matériaux tellurites semble physiquement plus transparent que dans les verres des formateurs classiques. Il se distingue par son originalité et serait essentiellement relié à la constitution particulière de l'état liquide des matériaux tellurites. La présence d'une immiscibilité dans les verres du système $x\text{Tl}_2\text{O}-(1-x)\text{TeO}_2$ devrait pouvoir, si elle est avérée, être étendue à d'autres systèmes contenant un cation faible.

Par contre, dans le cas des cations forts, l'environnement des atomes de tellure est inchangé et nous ne pouvons pas réellement parler de matériaux tellurites. Par ailleurs, du fait des différences des spectres des phases cristallisées MTe_3O_8 ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Sn}$ et Zr), la spectrométrie de diffusion Raman permet d'atteindre des résultats supplémentaires sur la nature chimique des liaisons et d'affiner la classification de la force des cations.

Les réseaux cristallins des variétés polymorphiques du dioxyde de tellure (paratellurite, tellurite et $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$), précisées antérieurement, sont construits à partir de molécules TeO_2 quasi-isolées dans le cas des phases paratellurite et tellurite et par contre dans le cas de la phase $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ nous avons établi que ces molécules sont polymérisées. Bien que la structure de la phase TeO_2 soit loin d'être parfaitement résolue, sa principale spécificité peut être comprise à partir de l'étude de diffusion Raman. La coexistence des deux bandes intenses observées dans le spectre, une dans la région $400\text{-}500\text{cm}^{-1}$, une autre près de 650cm^{-1} , montre que les ponts Te-O-Te bien polymérisés (réalisés à partir de deux liaisons covalentes) apparaissent dans cette structure indépendamment des liaisons terminales Te-O (avec les longueurs de liaisons d'environ $1,88\text{\AA}$). Ces deux fragments se retrouvent dans la structure en chaîne de $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ mais aussi dans les polymères $(\text{TeO}_2)_n$ existant en phase vapeur ($n=2$ et 3) ou bien dans la phase liquide et vraisemblablement dans le verre.

Nos calculs ab initio montrent qu'il existe une grande variété de configurations stables de polymères pour $2 \leq n \leq 6$. Quand $n \rightarrow \infty$, les atomes de tellure possèdent un environnement

de type bipyramide trigonale. A partir de ces résultats, il est alors possible de supposer que la structure du verre de dioxyde de tellure est un ensemble d'agrégats $(\text{TeO}_2)_n$ bien polymérisés. Par ailleurs, nous avons procédé à des calculs de simulation de l'hyperpolarisabilité de ces matériaux et bien que nous n'en soyons qu'aux prémices il apparaît que la paire libre n'est pas le seul facteur responsable de ces valeurs très élevées.

Les résultats obtenus fournissent un ensemble cohérent d'informations sur l'organisation structurale des réseaux cristallisés et vitreux des matériaux à base d'oxyde de tellure. Cependant, Outre la recherche d'une confirmation expérimentale directe de l'existence d'une immiscibilité dans les verres des matériaux à base d'oxyde de tellure, l'étude structurale et vibrationnelle des matériaux à base d'oxyde de tellure contenant un cation de valence supérieure à celle du tellure (IV) s'affiche comme une continuation logique de ce travail. De plus, en complément à cette étude structurale il serait bon de procéder à des simulations de la polarisabilité et de l'hyperpolarisabilité de ces polymères et de polymères de degré de polymérisation plus élevé afin d'optimiser les environnements des atomes de tellure justifiant les valeurs expérimentales de ces propriétés. Cette étude est à l'heure actuelle déjà engagée et les premiers résultats sont présentés dans ce travail. Il en ressort que la présence d'une paire libre sur les atomes de tellure ne peut expliquer à elle seule les propriétés d'optique non linéaire des matériaux à base d'oxyde de tellure. D'autres calculs seront nécessaires avant de pouvoir élucider l'origine exacte de ces le propriétés.

Annexes.

Annexe 1. Calcul des ordres de liaison de la phase cristallisée paratellurite.

Nous avons calculé les ordres de liaison de la phase cristallisée paratellurite à partir d'un cluster constitué de cinq atomes de tellure et de dix atomes d'oxygène, dont les positions relatives sont calquées sur celles de cette phase cristallisée.

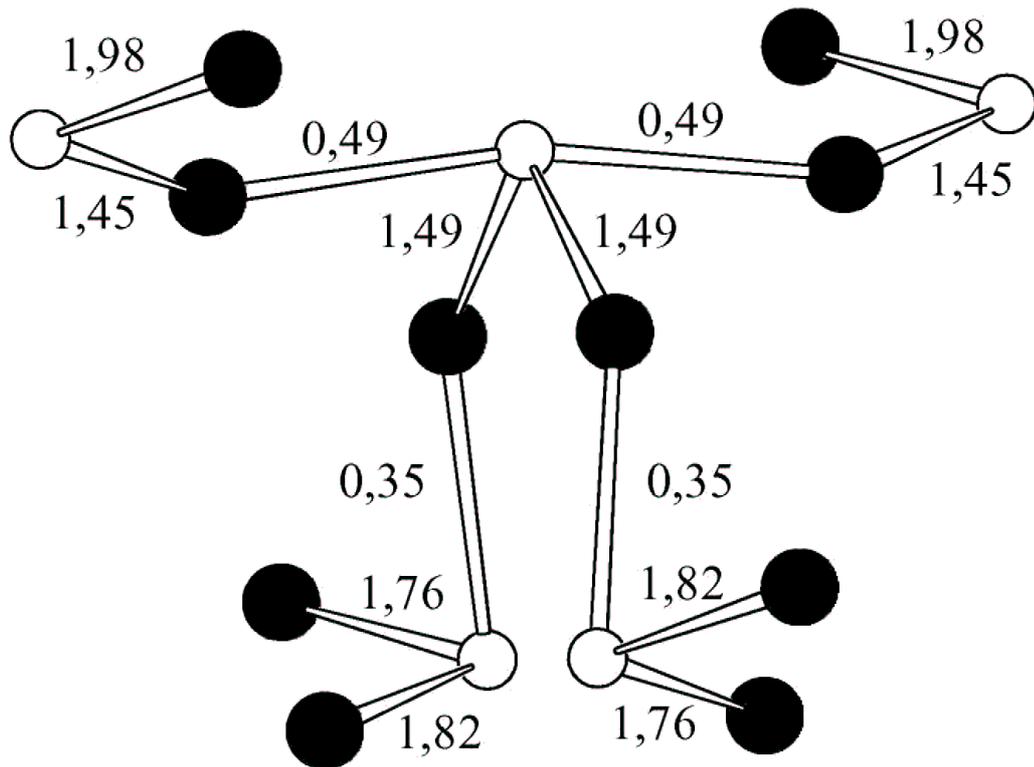


fig.70. Cluster issu de la phase cristallisée paratellurite et ordres de liaison.

Annexe 2. Groupes d'espace $P2_12_12_1$, $P4_12_12$ et $Pbca$ et tables de caractère des groupes ponctuels D_2 , D_4 et D_{2h} .

$P 2_1 2_1 2_1$ D_2^4 222 Orthorhombic
 No. 19 $P 2_1 2_1 2_1$ Patterson symmetry $P m m m$

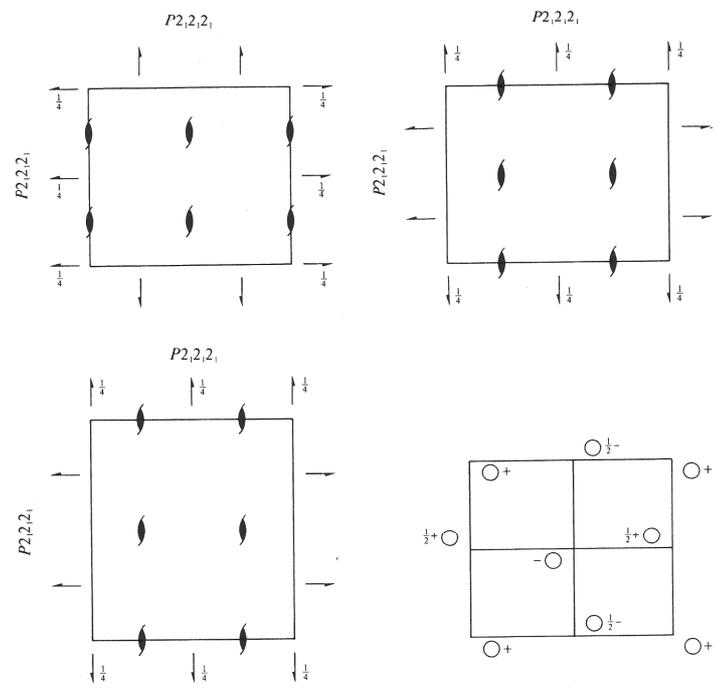


fig.71. Éléments de symétrie du groupe d'espace $P2_12_12_1$ (D_2^4).

$D_2 \ddagger = \mathcal{U}$	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$		
A	1	1	1	1	T_z, R_z	$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
B_1	1	1	-1	-1		α_{xy}
B_2	1	-1	1	-1		α_{zx}
B_3	1	-1	-1	1		α_{yz}

fig.72. Table de caractère du groupe ponctuel D_2 .

$P4_12_12$

D_4^4

422

Tetragonal

No. 92

$P4_12_12$

Patterson symmetry $P4/mmm$

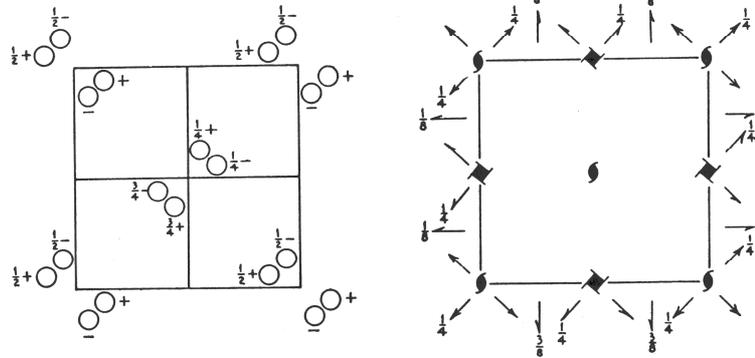


fig.73. Eléments de symétrie du groupe d'espace $P4_12_12$ (D_4^4).

\mathcal{D}_4	E	$2C_4$	$C_4^2 = C_2$	$2C_2'$	$2C_2''$		
A_1	1	1	1	1	1	T_z, R_z	$\alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
A_2	1	1	1	-1	-1		$\alpha_{xx} - \alpha_{yy}$
B_1	1	-1	1	1	-1		α_{xy}
B_2	1	-1	1	-1	1		$(\alpha_{yz}, \alpha_{zx})$
E	2	0	-2	0	0		$(T_x, T_y); (R_x, R_y)$

fig.74. Table de caractère du groupe ponctuel D_4 .

$Pbca$

D_{2h}^{15}

mmm

Orthorhombic

No. 61

$P 2_1/b 2_1/c 2_1/a$

Patterson symmetry $Pmmm$

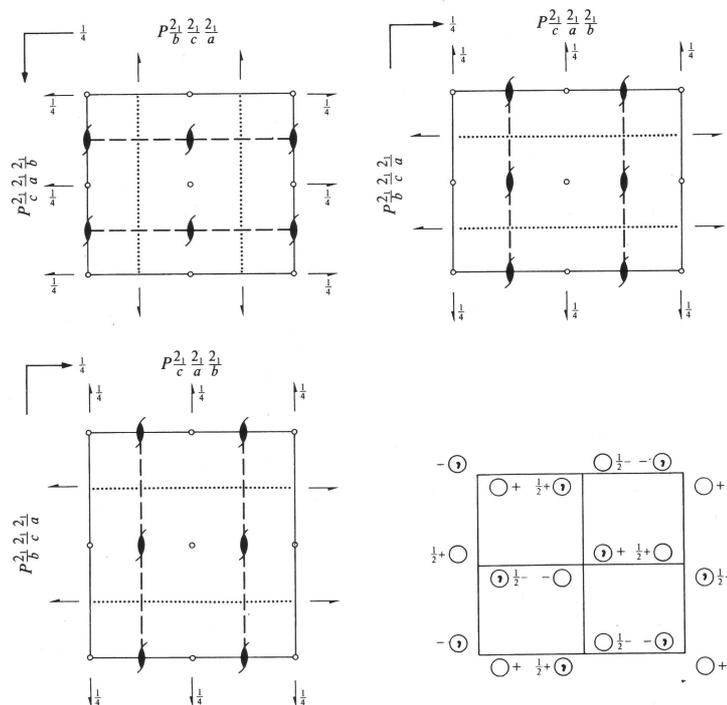


fig.75. Eléments de symétrie du groupe d'espace $Pbca$ (D_{2h}^{15}).

$D_{2h} = \mathcal{U}_h$	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(zx)$	$\sigma(yz)$		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z $\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$	
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1		α_{xy}
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		α_{zx}
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	α_{yz}	
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	T_z	
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	T_y	
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	T_x	

fig.76. Table de caractère du groupe ponctuel D_{2h} .

Annexe 3. Courbes de potentiel empiriques utilisées pour la modélisation des spectres vibrationnels.

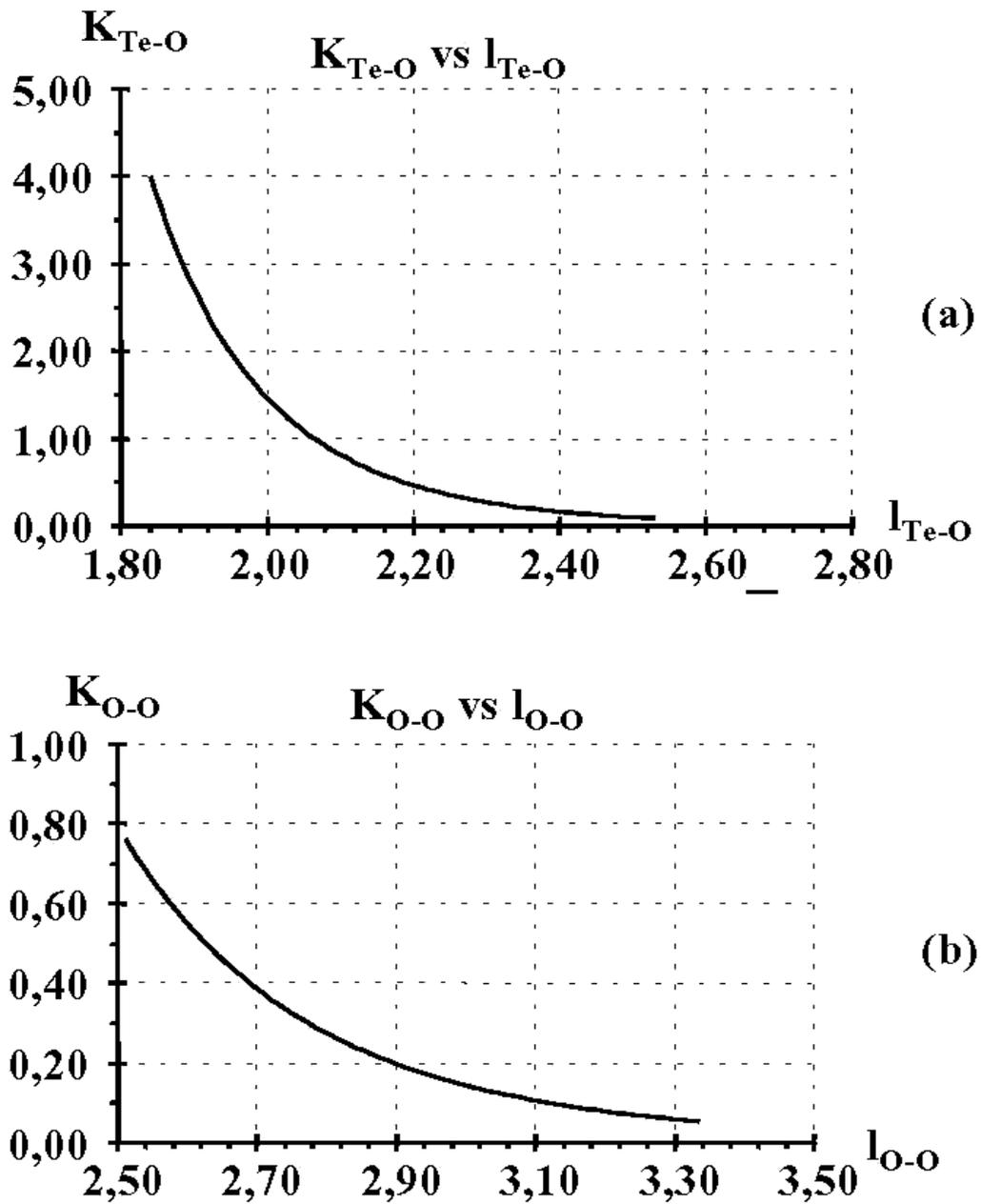


fig.77. (a) Courbe de potentiel décrivant les constantes de force des interactions Te-O.
(b) Courbe de potentiel décrivant les constantes de force des interactions O-O.

Bibliographie.

1. Beyer, H., *Refinement of the crystal structure of tellurite, the orthorhombic TeO₂*. Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie, 1967. **124**(3): p. 228-237.
2. Wells, A.F., *Structural Inorganic Chemistry*. 4th edition ed. 1975. 1200 pages.
3. Lindqvist, O., *Refinement of the structure of tellurium dioxide*. Acta Chemica Scandinavica (1947-1973), 1968. **22**(3): p. 977-982.
4. Thomas, P.A., *The crystal structure and absolute optical chirality of paratellurite, α -TeO₂*. Journal of Physics C: Solid State Physics, 1988. **21**(25): p. 4611-4627.
5. Worlton, T.G. and R.A. Beyerlein, *Structure and order parameters in the pressure-induced continuous transtion in TeO₂*. Physical Review, 1975. **B12**(5): p. 1899-1907.
6. Blanchandin, S., P. Marchet, P. Thomas, J.C. Champarnaud-Mesjard, B. Frit, and A. Chagraoui, *New investigations within the TeO₂-WO₃ system: phase equilibrium diagram and glass crystallization*. Journal of Materials Science, 1999. **34**(17): p. 4285-4292.
7. Champarnaud-Mesjard, J.-C., S. Blanchandin, P. Thomas, A.P. Mirgorodsky, T. Merle-Mejean, and B. Frit, *Crystal structure, Raman spectrum and lattice dynamics of a new metastable form of tellurium dioxide : γ -TeO₂*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2000. **61**: p. 1499-1507.
8. Mirgorodski, A.P., T. Merle-Mejean, J.-C. Champarnaud, P. Thomas, and B. Frit, *Dynamics and structure of TeO₂ polymorphs : model treatment of paratellurite and tellurite : Raman scattering evidence for new γ and δ phases*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2000. **61**(501-509).
9. Chagraoui, A., *Matériaux cristallisés et amorphes appartenant au système Bi₂O₃-TeO₂-WO₃ : structures et propriétés*. 1996, Thèse de l'université Hassan II-Mohammedia (Maroc). p. 186.
10. Liu, L.G., *Polymorphism and compression of TeO₂ at high pressure*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1987. **48**(8): p. 719-722.
11. Jayaraman, A. and G.A. Kourouklis, *A high pressure Raman study of tellurium dioxide to 30 GPa and pressure-induced phase changes*. Pramana, 1991. **36**(2): p. 133-141.
12. Dutton, W.A. and W.C. Cooper, *Oxides and oxy acids of tellurium*. Chemical Reviews (Washington, DC, United States), 1966. **66**(6): p. 657-675.
13. Tronev, V.G. and B.N. Kulikovskii, *Products of oxidation of tellurium with oxygen under pressure in water and in aqueous NaOH*. Zh. Neorgan. Khim., 1962. **7**: p. 2278-2280.
14. Knyazeva, R.N. and A.S. Gushchina, *Preparation of calcium orthotellurate from metallic tellurium*. Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy, 1968. **4**(6): p. 999-1000.
15. Montignie, E., Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, 1930. **193**: p. 191.
16. Aynsley, E.E., *Preparation and properties of tellurium dichloride*. Journal of the Chemical Society, 1953: p. 3016-3019.
17. Browning, E.E. and W.R. Flint, *The Quantitative Precipitation of Tellurium Dioxide and Its Application to the Separation of Tellurium from Selenium*. American Journal of Science, 1909. **28**: p. 112-118.

18. Norris, J.F., *On the elementary nature and atomic weight of tellurium*. Journal of the American Chemical Society, 1906. **28**(12): p. 1675-1684.
19. Oberhelman, G.O. and P.E. Browning, *Preparation of tellurous acid and copper ammonium tellurite*. American Journal of Science, 1914. **36**: p. 399-400.
20. Raman, C.V. and K.S. Krishnan, *A new type of secondary radiation*. Nature, 1928. **121**: p. 501-502.
21. Raman, C.V., *The molecular scattering of light*. Nobel Lectures, 1930. **Physics 1922-1941**: p. 267-275.
22. Landsberg, G. and L. Mandelstram, *Naturwissenschaften*, 1928. **16**: p. 772.
23. Landsberg, G. and L. Mandelstram, *A novel effect of light scattering in crystals*. *Naturwissenschaften*, 1928. **16**: p. 557-558.
24. Brillouin, L., *Diffusion of light and X-rays by a transparent homogeneous body. The influence of thermal agitation*. *Annales de Physique*, 1922. **17**: p. 88-122.
25. Smekal, A., *The quantum theory of dispersion*. *Naturwissenschaften*, 1923. **11**: p. 873-875.
26. Cabannes, J., *New optical phenomenon; pulsations produced when anisotropic molecules in rotation and vibration diffuse visible and ultra-violet light*. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 1928. **186**: p. 1201-1202.
27. Rocard, Y., *New diffused radiations*. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 1928. **186**: p. 1107-1109.
28. Raman, C.V. and K.S. Krishnan, *The production of new radiations by light scattering.I*. *Proceeding of the Royal Society of London*, 1929. **AI22**: p. 23-35.
29. Minsky, M., *Microscopy Apparates*. 1961.
30. Wilson, T., *Confocal Microscopy*. 1990: Academic Press Limited. 426 pages.
31. Dhamelincourt, P., J. Barbillat, and M. Delhaye, *Laser confocal Raman microspectrometry*. *Spectroscopy Europe*, 1993. **5**(2): p. 16.
32. Turrell, G. and J. Corset, *Raman Microscopy Developments and Applications*. 1996: Academic Press Incs. pages.
33. Coblenz, W.W., *Investigations of Infrared Spectra*. 1962. 642 pp. pages.
34. Higashi, T., *NUMABS, Program for absorption correction, suite de programmes Nonius*. 1999.
35. Sheldrick, G.M., *ShelXL-97, program for refinement of crystal structures*. 1997, University of Göttingen, Germany.
36. Pauling, L., *The nature of the interatomic forces in metals. II. Atomic radii and interatomic distances in metals*. *Journal of the American Chemical Society*, 1947. **69**: p. 542-553.
37. Donnay, G. and R. Allmann, *How to recognize O²⁻, OH, and H₂O in crystal structures determined by x-rays*. *American Mineralogist*, 1970. **55**(5-6): p. 1003-1015.
38. O'Keeffe, M., *The prediction and interpretation of bond lengths in crystals*. *Structure and Bonding* (Berlin, Germany), 1989. **71**(Stereochem. Bonding): p. 161-190.
39. Shannon, R.D., *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*. *Acta Crystallographica, Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography*, 1976. **A32**(5): p. 751-767.
40. Brown, I.D. and D. Altermatt, *Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the inorganic crystal structure database*. *Acta Crystallographica, Section B: Structural Science*, 1985. **B41**(4): p. 244-247.
41. Smirnov, M.B., A.P. Mirgorodsky, and P.E. Quintard, *CRYME: a program for simulating structural, vibrational, elastic, piezoelectric and dielectric properties of*

- materials within a phenomenological model of their potential functions.* Journal of Molecular Structure, 1995. **348**: p. 159-162.
42. Frisch, A. and M.J. Frisch, *Gaussian 98, User's reference.* second edition ed. 1999, Pittsburgh PA: Gaussian Inc. 280 pages.
 43. Hehre, W.J., L. Radom, P.v.R. Schleyer, and J.A. Pople, *Ab initio molecular orbital theory.* 1986: Wiley-Interscience. 548 pages.
 44. Frisch, A. and J.M. Foresman, *Exploring chemistry with electronic structure methods.* Second Edition ed. 1996, Pittsburgh PA: Gaussian Inc. 302 pages.
 45. Becke, A., *A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories.* Journal of Chemical Physics, 1993. **98**(2): p. 1372-1377.
 46. Lee, L., W. Yang, and R.G. Parr, Physical Review, 1988. **B 37**: p. 785.
 47. Uchino, T. and T. Yoko, *Ab initio cluster model calculations on the vibrational frequencies of TeO₂ glass.* Journal of Non-Crystalline Solids, 1996. **204**: p. 243-252.
 48. Uchino, T., S.H. Kim, T. Yoko, and T. Fukunaga, *Medium-range structure of TeO₂ glass from molecular orbital calculations.* Journal of the Ceramic Society of Japan, 1997. **105**: p. 217-221.
 49. Niida, H., T. Uchino, J. Jin, S.H. Kim, T. Fukunaga, and T. Yoko, *Structure of alkali tellurite glasses from neutron diffraction and molecular orbital calculations.* Journal of Chemistry and Physics, 2001. **114**(1): p. 459-467.
 50. Blanchandin, S., P. Thomas, P. Marchet, J.C. Champarnaud-Mesjard, and B. Frit, *Equilibrium and non equilibrium phase diagram within the TeO₂ rich part of TeO₂-Nb₂O₅ system.* Journal of Materials Chemistry, 1999. **9**: p. p1785-1788.
 51. Goldschmidt, V.M., T. Barth, D. Holmsen, G. Lunde, and W. Zachariassen, *Geochemical distribution law of the elements. VI. Crystal structure of the rutile type with remarks on the geochemistry of the bivalent and quadrivalent elements.* Skrifter Norske Videnskaps-Akad. Oslo, Mat.-Nat. Kl., 1926. **1**: p. 1-21.
 52. Stehlik, B. and L. Balak, *Crystal structure of tellurium dioxide.* Collection of Czechoslovak Chemical Communications, 1949. **14**: p. 595-607.
 53. Leciejewicz, J., *The crystal structure of tellurium dioxide. A redetermination by neutron diffraction.* Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie, 1961. **116**: p. 345-353.
 54. Kondratyuk, I.P., L.A. Muradyan, Y.V. Pisarevskii, and V.I. Simonov, *Precision x-ray structural investigation of acoustooptical α -tellurium dioxide crystals.* Kristallografiya, 1987. **32**(3): p. 609-617.
 55. Hormillosa, C., S. Healy, and S. Tamon, *Bond Valence Calculator.* 1993, Institute for Materials research, McMaster University, Hamilton, Ontario, Canada: Hamilton.
 56. Suehara, S., S. Hishita, S. Inoue, and A. Nukui, *Cluster calculational approach to tellurite glasses.* Physical Review, 1996. **B58**(21): p. 14124-14126.
 57. Ewbank, M.D., P.R. Newman, E. Ehrenfreund, and W.A. Harrison, *A bond orbital model for the linear electro-optic effect in tellurium dioxide.* Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1983. **44**(12): p. 1157-1163.
 58. Lemos, V., F. Cerdeira, and M. Cardona, *Atomic motions corresponding to zone center phonons in paratellurite.* Physica Status Solidi B, 1978. **88**(1): p. 199-206.
 59. Yakovlev, D.S., A.P. Mirgorodskii, A.V. Tulub, and B.F. Shchegolev, *Nonempirical calculation of linear and nonlinear polarizability of TeO₂-based molecular clusters and piezoelectric properties of crystalline tellurium oxide.* Optics and Spectroscopy (Translation of Optika i Spektroskopiya), 2002. **92**(3): p. 449-454.

60. Blanchandin, S., *Etude cristallographique de quelques phases cristallisées et vitreuses appartenant aux systèmes TeO_2-WO_3 et $TeO_2-Nb_2O_5-Bi_2O_3$* . 2000, Université de Limoges. p. 150.
61. Troemel, M., W. Huetzler, and E. Muench, *Anti-glass phases and other lanthanide tellurates with fluorite-related structures*. Journal of the Less-Common Metals, 1985. **110**: p. 421-424.
62. Blasse, G., G.J. Dirksen, E.W.J.L. Oomen, and M. Troemel, *Luminescence of tellurite anti-glass phases*. Journal of Solid State Chemistry, 1986. **63**(2): p. 148-153.
63. Troemel, M., *Crystals, glasses, and antiglasses*. Zeitschrift fuer Kristallographie, 1988. **183**(1-4): p. 15-26.
64. Delicat, U., K. Gruber, A. Puettnner, E.J. Zehnder, and M. Troemel, *Disordered bismuth oxide phases with an anti- α -silver iodide structure*. Journal of Solid State Chemistry, 1993. **102**(1): p. 209-212.
65. Pine, A.S. and G. Dresselhaus, *Raman scattering in paratellurite, TeO_2* . Physical Reviews, 1972. **B5**(10): p. 4087-4093.
66. Korn, D.M., A.S. Pine, G. Dresselhaus, and T.B. Reed, *Infrared reflectivity of paratellurite, TeO_2* . Physical Reviews, 1973. **B8**(2): p. 768-775.
67. Sekiya, T., N. Mochida, A. Ohtsuka, and M. Tonokawa, *Normal vibrations of two polymorphic forms of TeO_2 crystals and assignments of Raman peaks of pure TeO_2 glass*. Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi, 1989. **97**(12): p. 1435-1440.
68. Muenow, D.W., J.W. Hastie, R. Hauge, R. Bautista, and J.L. Margrave, *Vaporization, thermodynamics, and structures of species in the tellurium + oxygen system*. Transactions of the Faraday Society, 1969. **65**(12): p. 3210-3220.
69. Lakshmi Narasimhan, T.S., R. Balasubramanian, S. Nalini, and M. Sai Baba, *Vaporization studies on tellurium dioxide: A Knudsen effusion mass spectrometric study*. Journal of Nuclear Materials, 1997. **247**: p. 28-32.
70. Zasorin, E.Z., I.M. Zharskii, G.F. Pinaev, V.N. Kupreev, and V.P. Spiridonov, *Electron-diffraction study of molecules of selenium dioxide and tellurium dioxide*. Zhurnal Strukturnoi Khimii, 1974. **15**(4): p. 691-692.
71. Spoliti, M., S.N. Cesaro, and E. Coffari, *Infrared spectrum and thermodynamic functions of matrix-isolated tellurium dioxide*. Journal of Chemical Thermodynamics, 1972. **4**(3): p. 507-508.
72. Dubois, I., *Absorption spectrum of the tellurium dioxide molecule in the 5000 to 2000 Ang. range*. Bulletin de la Société Royale des Sciences de Liège, 1970. **39**(1-2): p. 63-70.
73. Krauzman, M. and J.P. Mathieu, *Directional dispersion of polar phonons in paratellurite TeO_2* . Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Série B, 1971. **273**(9): p. 342-344.
74. Ayrault, B., E.A. Decamps, F. Abba, Y. Marqueton, and M. Durand, *Lattice dynamics of paratellurite TeO_2* . Solid State Communication, 1972. **11**(5): p. 639-643.
75. Kingma, K.J. and R.J. Hemley, *Raman spectroscopic study of microcrystalline silica*. American Mineralogist, 1994. **79**(3-4): p. 269-273.
76. Akagi, R., K. Handa, N. Ohtori, A.C. Hannon, M. Tatsumisago, and N. Umesaki, *High-temperature structure of K_2O-TeO_2 glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1999. **256&257**: p. 111-118.
77. Tatsumisago, M., S.-K. Lee, T. Minami, and Y. Kowada, *Raman spectra of TeO_2 -based glasses and glassy liquids: local structure change with temperature in relation to fragility of liquid*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1994. **177**: p. 154-163.
78. Berthereau, A. 1995, Université de Bordeaux I.

79. Berthereau, A., Y. Le Luyer, R. Olazcuaga, G. Le Flem, M. Couzi, L. Canioni, P. Segonds, L. Sarger, and A. Ducasse, *Nonlinear optical properties of some tellurium(IV) oxide glasses*. Materials Research Bulletin, 1994. **29**(9): p. 933-941.
80. Sabadel, J.C., *Domaine vitreux dans le système TeO_2 -BaO- TiO_2 : synthèses, approche structurale, propriétés optiques non linéaires.*, in *Chimie de matériaux*. 1997, Université de Montpellier II: Montpellier. p. 232.
81. Sabadel, J.C., P. Armand, D. Cachau-Herreillat, P. Baldeck, O. Doclot, A. Ibanez, and E. Philippot, *Structural and nonlinear optical characterizations of tellurium oxide-based glasses: TeO_2 -BaO- TiO_2* . Journal of Solid State Chemistry, 1997. **132**(2): p. 411-419.
82. Kim, S.-H. and T. Yoko, *Nonlinear optical properties of TeO_2 -based glasses: MO_x - TeO_2 ($M = Sc, Ti, V, Nb, Mo, Ta, \text{ and } W$) binary glasses*. Journal of the American Ceramic Society, 1995. **78**(4): p. 1061-1065.
83. Dewan, J.C., A.J. Edwards, G.R. Jones, and I.M. Young, *Crystal structure of dilead tritellurate(IV)*. Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions: Inorganic Chemistry (1972-1999), 1978(11): p. 1528-1532.
84. Neov, S., I. Gerasimova, V. Kozhukharov, and M. Marinov, *The structure of glasses in the tellurium oxide-phosphorus pentoxide system*. Journal of Materials Science, 1980. **15**(5): p. 1153-1166.
85. Arnaudov, M., V. Dimitrov, I. Dimitriev, and L. Markova, *Infrared-spectral investigation of tellurites*. Materials Research Bulletin, 1982. **17**(9): p. 1121-1129.
86. Buerger, H., K. Kneipp, H. Hobert, W. Vogel, V. Kozhukharov, and S. Neov, *Glass formation, properties and structure of glasses in the tellurium dioxide-zinc oxide system*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1992. **151**(1-2): p. 134-142.
87. Osaka, A., J. Qiu, T. Nanba, J. Takada, Y. Miura, and T. Yao, *EXAFS of tellurium in the glasses of the boron oxide-tellurium oxide (B_2O_3 - TeO_2) system*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1992. **142**(1-2): p. 81-86.
88. Rossignol, S., J.M. Reau, B. Tanguy, J.J. Videau, J. Portier, J. Dexpert-Ghys, and B. Piriou, *Ionic conductivity and structure of thallium tellurite glasses containing AgI*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1993. **162**(3): p. 244-252.
89. Neov, S., I. Gerasimova, V. Kozhukharov, P. Mikula, and P. Lukas, *Neutron diffraction study of the short-range order in TeO_2 - M_2O ($M = Li, Na, K, Rb$) glasses*. Acta Physica Hungarica, 1994. **75**(1-4): p. 253-256.
90. Ibanez, A., T. Ericsson, O. Lindqvist, D. Bazin, and E. Philippot, *Local range order of tellurium atoms in TeO_2 -BaO and TeO_2 -BaF₂ glassy systems*. Journal of Materials Chemistry, 1994. **4**(7): p. 1101-1106.
91. Yamamoto, H., H. Nasu, J. Matsuoka, and K. Kamiya, *X-ray absorption fine structure (XAFS) study on the coordination of Te in PbO - TiO_2 - TeO_2 glasses with high third-order optical non-linearity*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1994. **170**(1): p. 87-96.
92. Sekiya, T., N. Mochida, and A. Ohtsuka, *Raman spectra of MO - TeO_2 ($M = Mg, Sr, Ba \text{ and } Zn$) glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1994. **168**(1-2): p. 106-114.
93. Neov, S., S. Ishmaev, and V. Kozhukharov, *High-resolution short-range order study of tellurite glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1995. **192&193**: p. 61-64.
94. Osaka, A., Q. Jianrong, Y. Miura, and T. Yao, *EXAFS of germanium in glasses of the GeO_2 - TeO_2 system*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1995. **191**(3): p. 339-345.
95. Berthereau, A., E. Fargin, A. Villezusanne, R. Olazcuaga, G. Le Lem, and L. Ducasse, *Determination of local geometries around tellurium in TeO_2 - Nb_2O_5 and TeO_2 - Al_2O_3 oxide glasses by XANES and EXAFS: investigation of electronic properties of*

- evidenced oxygen clusters by *ab initio* calculations. Journal of Solid State Chemistry, 1996. **126**(2): p. 143-151.
96. Duverger, C., M. Bouazaoui, and S. Turrell, *Raman spectroscopic investigations of the effect of the doping metal on the structure of binary tellurium-oxide glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1997. **220**(2,3): p. 169-177.
 97. Shimizugawa, Y., T. Maeseto, S. Inoue, and A. Nukui, *Structure of TeO₂.ZnO glasses by RDF and Te, Zn K EXAFS*. Physics and Chemistry of Glasses, 1997. **38**(4): p. 201-205.
 98. Sinclair, R.N., A.C. Wright, B. Bachra, Y.B. Dimitriev, V.V. Dimitrov, and M.G. Arnaudov, *The structure of vitreous V₂O₅-TeO₂*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1998. **232-234**: p. 38-43.
 99. Wang, C.Y., Z.X. Shen, and B.V.R. Chowdari, *Raman studies of Ag₂O.WO₃.TeO₂ ternary glasses*. Journal of Raman Spectroscopy, 1998. **29**(9): p. 819-823.
 100. Sakida, S., S. Hayakawa, and T. Yoko, *Part 1. ¹²⁵Te NMR study of tellurite crystals*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1999. **243**(1): p. 1-12.
 101. Sakida, S., S. Hayakawa, and T. Yoko, *Part 2. ¹²⁵Te NMR study of M₂O-TeO₂ (M = Li, Na, K, Rb and Cs) glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1999. **243**(1): p. 13-25.
 102. Cassanjes, F.C., Y. Messaddeq, L.F.C. De Oliveira, L.C. Courrol, L. Gomes, and S.J.L. Ribeiro, *Raman scattering, differential scanning calorimetry and Nd³⁺ spectroscopy in alkali niobium tellurite glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1999. **247**: p. 58-63.
 103. Komatsu, T. and H. Mohri, *Raman scattering spectra and optical properties of tellurite glasses and crystalline phases containing PbO and CdO*. Physics and Chemistry of Glasses, 1999. **40**(5): p. 257-263.
 104. Sekiya, T., N. Mochida, and S. Kurita, *Structure of GaO_{3/2}-TeO₂ glasses*. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2000. **108**(March): p. 236-240.
 105. El-Mallawany, R., *Structural interpretations on tellurite glasses*. Materials Chemistry and Physics, 2000. **63**: p. 109-115.
 106. Dimitriev, Y., Y. Ivanova, M. Dimitrova, E.D. Lefterova, and P.V. Angelov, *Glass structure of the Ag₂O-TeO₂-V₂O₅ system*. Journal of Materials Science Letters, 2000. **19**(17): p. 1513-1516.
 107. Sakida, S., S. Hayakawa, and T. Yoko, *¹²⁵Te, ²⁷Al, and ⁷¹Ga NMR study of M₂O₃-TeO₂ (M = Al and Ga) glasses*. Journal of the American Ceramic Society, 2001. **84**(4): p. 836-842.
 108. Silva, M.A.P., Y. Messaddeq, S.J.L. Ribeiro, M. Poulain, F. Villain, and V. Briois, *Structural studies on TeO₂-PbO glasses*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2001. **62**(6): p. 1055-1060.
 109. Nida, H., T. Uchino, J. Jin, S.H. Kim, T. Fukunaga, and T. Yoko, *Structure of alkali tellurite glasses from neutron diffraction and molecular orbital calculations*. Journal of Chemistry and Physics, 2001. **114**(1): p. 459-467.
 110. McLaughlin, J.C., S.L. Tagg, and J.W. Zwanziger, *The Structure of Alkali Tellurite Glasses*. Journal of Physical Chemistry B, 2001. **105**(1): p. 67-75.
 111. Pal, M., K. Hirota, Y. Tsujigami, and H. Sakata, *Structural and electrical properties of MoO₃-TeO₂ glasses*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2001. **34**(4): p. 459-464.
 112. Dimitriev, Y.B., *Heavy metal nontraditional oxide glasses*. International Congress on Glass, 19th, Edinburgh, United Kingdom, July 1-6, 2001, 2001: p. 759-760.

113. Khattak, G.D. and M.A. Salim, *X-ray photoelectron spectroscopic studies of zinc-tellurite glasses*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 2002. **123**(1): p. 47-55.
114. Salim, M.A., G.D. Khattak, N. Tabet, and L.E. Wenger, *X-Ray photoelectron spectroscopy (XPS) studies of copper-sodium tellurite glasses*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 2003. **128**(1): p. 75-83.
115. Sekiya, T., N. Mochida, A. Ohtsuka, and M. Tonokawa, *Raman spectra of $MO_{1/2}$ -tellurium dioxide ($M = Li, Na, K, Rb, Cs$ and Tl) glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1992. **144**(2-3): p. 128-144.
116. Heo, J., D. Lam, G.H. Sigel, Jr., E.A. Mendoza, and D.A. Hensley, *Spectroscopic analysis of the structure and properties of alkali tellurite glasses*. Journal of the American Ceramic Society, 1992. **75**(2): p. 277-281.
117. Khatir, S., J. Bolka, B. Capoen, S. Turrell, and M. Bouazaoui, *Raman spectroscopic characterization of Er^{3+} -doped tellurite-based glasses*. Journal of Molecular Structure, 2001. **563-564**: p. 283-287.
118. Sidebottom, D.L., M.A. Hruschka, B.G. Potter, and R.K. Brow, *Structure and optical properties of rare earth-doped zinc oxyhalide tellurite glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1997. **222**: p. 282-289.
119. Dexpert-Ghys, J., B. Piriou, S. Rossignol, J.M. Reau, B. Tanguy, J.J. Videau, and J. Portier, *Investigation by Raman scattering of the $[TeO_2-RMO_{0.5}]$ ($M = Ag$ or Tl) glasses and of the related ionic conductors $[TeO_2-RMO_{0.5}](1-x)[AgI]x$* . Journal of Non-Crystalline Solids, 1994. **170**(2): p. 167-174.
120. Folger, F., *Crystal structure of lithium tellurate(IV)*. Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie, 1975. **411**(2): p. 103-110.
121. Masse, R., J.C. Guitel, and I. Tordjman, *Chemical preparation and crystal structure of sodium and silver tellurites: Na_2TeO_3 , Ag_2TeO_3* . Materials Research Bulletin, 1980. **15**(4): p. 431-436.
122. Johansson, G.B. and O. Lindqvist, *The crystal structure of dipotassium tellurate(IV) trihydrate, $K_2TeO_3 \cdot 3H_2O$* . Acta Crystallographica, Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry, 1978. **B34**(10): p. 2959-2962.
123. Thuemmel, H.J. and R. Hoppe, *Alkali metal tellurites of type M_2TeO_3 ($M = lithium, sodium, potassium, rubidium, and cesium$)*. Zeitschrift fuer Naturforschung, Teil B: Anorganische Chemie, Organische Chemie, Biochemie, Biophysik, Biologie, 1974. **29**(1-2): p. 28-31.
124. Loopstra, B.O. and K. Goubitz, *The structures of four cesium tellurates*. Acta Crystallographica, Section C: Crystal Structure Communications, 1986. **C42**(5): p. 520-523.
125. Andersen, L., O. Lindqvist, and J. Moret, *The structures of magnesium tellurate(IV) hexahydrate, $MgTeO_3 \cdot 6H_2O$, and magnesium selenate(IV) hexahydrate, $MgSeO_3 \cdot 6H_2O$* . Acta Crystallographica, Section C: Crystal Structure Communications, 1984. **C40**(4): p. 586-589.
126. Elerman, Y., *Crystal structure of two polymorphs of strontium tellurate ($SrTeO_3$)*. Doga: Turkish Journal of Physics, 1993. **17**(7): p. 465-473.
127. Kocak, M., C. Platte, and M. Troemel, *Different forms of barium tellurate(IV)*. Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie, 1979. **453**: p. 93-97.
128. Kohn, K., K. Inoue, O. Horie, and S. Akimoto, *Crystal chemistry of metal selenites and tellurites $MSeO_3$ and $MTeO_3$ ($M = Mg, Mn, Co, Ni, Cu, and Zn$)*. Journal of Solid State Chemistry, 1976. **18**(1): p. 27-37.

129. Lindqvist, O., *Crystal structure of CuTeO₃*. Acta Chemica Scandinavica (1947-1973), 1972. **26**(4): p. 1423-1430.
130. Hanke, K., *Zinc tellurate: crystal structure and relation to some selenates*. Naturwissenschaften, 1967. **54**(8): p. 199.
131. Kraemer, V. and G. Brandt, *Structure of cadmium tellurate(IV), CdTeO₃*. Acta Crystallographica, Section C: Crystal Structure Communications, 1985. **C41**(8): p. 1152-1154.
132. Kraemer, V. and G. Brandt, *Structure of mercury tellurate(IV)*. Acta Crystallographica, Section C: Crystal Structure Communications, 1986. **C42**(7): p. 917-918.
133. Grice, J.D., *The crystal structure of magnolite, Hg₂TeO₃*. Canadian Mineralogist, 1989. **27**(1): p. 133-136.
134. Sciau, P., J. Lapasset, and J. Moret, *Structure of the tetragonal phase of lead tellurate (PbTeO₃)*. Acta Crystallographica, Section C: Crystal Structure Communications, 1986. **C42**(12): p. 1688-1690.
135. Frit, B., D. Mercurio, P. Thomas, and J.C. Champarnaud-Mesjard, *Refinement of the crystal structure of dithallium(I) trioxotellurate(IV), Tl₂TeO₃*. Zeitschrift fuer Kristallographie - New Crystal Structures, 1999. **214**(4): p. 439-440.
136. Meier, S.F., F.A. Weber, R.J. Glaser, and T. Schleid, *Single crystals of the cerium(IV) oxotellurate(IV) CeTe₂O₆*. Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie, 2001. **627**(11): p. 2448-2450.
137. Lopez, M.L., M.L. Veiga, A. Jerez, and C. Pico, *Crystal and x-ray powder diffraction data for mixed oxides MTe₂O₆ (M = Ce, Th)*. Powder Diffraction, 1992. **7**(1): p. 32-33.
138. Almond, P.M., M.L. McKee, and T.E. Albrecht-Schmitt, *Unusual uranyl tellurites containing [Te₂O₆]⁴⁻ ions and three-dimensional networks*. Angewandte Chemie, International Edition, 2002. **41**(18): p. 3426-3429.
139. Cachau-Herreillat, D., A. Norbert, M. Maurin, and E. Philippot, *Comparative crystal chemical study and ionic conductivity of two varieties of α- and β-lithium tellurate (Li₂Te₂O₅)*. Journal of Solid State Chemistry, 1981. **37**(3): p. 352-361.
140. Andersen, L. and J. Moret, *Dipotassium ditellurium(IV) pentaoxide trihydrate, K₂Te₂O₅·3H₂O*. Acta Crystallographica, Section C: Crystal Structure Communications, 1983. **C39**(2): p. 143-145.
141. Troemel, M., *Crystal structure of magnesium tellurate(IV)*. Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie, 1975. **418**(2): p. 141-144.
142. Wroblewska, J., A. Erb, J. Dobrowolski, and W. Freundlich, *Crystallochemical study of the tellurates of the bivalent elements calcium, barium, zinc and cadmium*. Revue de Chimie Minerale, 1979. **16**(2): p. 112-123.
143. Platte, C. and M. Troemel, *Nickel ditellurate(IV): oxygen coordination number five to the tetravalent telluride*. Acta Crystallographica, Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry, 1981. **B37**(6): p. 1276-1278.
144. Hanke, K., V. Kupcik, and O. Lindqvist, *Crystal structure of copper tellurate(IV)*. Acta Crystallographica, Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry, 1973. **29**(5): p. 963-970.
145. Troemel, M. and D. Schmid, *Manganese(II), cobalt(II), and nickel(II) tellurites*. Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie, 1972. **387**(2): p. 230-240.
146. Johnston, M.G. and W.T.A. Harrison, *Manganese tellurite, β-MnTe₂O₅*. Acta Crystallographica, Section E: Structure Reports Online, 2002. **E58**(7): p. i59-i61.

147. Jeansannetas, B., *Synthèses et caractérisation de quelques phases cristallisées et vitreuses du ternaire thallium-tellure-oxygène : vers de nouveaux matériaux pour l'optique non linéaire*. 1998, Université de Limoges: Limoges. p. 132.
148. Feger, C.R., G.L. Schimek, and J.W. Kolis, *Hydrothermal Synthesis and Characterization of $M_2Te_3O_8$ ($M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn$): A Series of Compounds with the Spiroffite Structure*. Journal of Solid State Chemistry, 1999. **143**(2): p. 246-253.
149. Troemel, M. and H. Ziethen-Reichnach, *Magnesium tellurites*. Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie, 1970. **378**(3): p. 238-244.
150. Champarnaud-Mesjard, J.C., P. Thomas, M. Colas-Dutreilh, and A. Oufkir, *Crystal structure of dilead tritellurate(IV), $Pb_2Te_3O_8$* . Zeitschrift fuer Kristallographie - New Crystal Structures, 2001. **216**(2): p. 185-186.
151. Arnaud, Y., M.T. Averbuch-Pouchot, A. Durif, and J. Guidot, *Crystal structure of the mixed molybdenum-tellurium oxide: molybdenum tellurite ($MoTe_2O_7$)*. Acta Crystallographica, Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry, 1976. **B32**(5): p. 1417-1420.
152. Bart, J.C.J. and N. Giordano, *The crystal structure of a tellurium molybdenum oxide, α - Te_2MoO_7 , and the systematics of related structures*. Gazzetta Chimica Italiana, 1979. **109**(1-2): p. 73-92.
153. Meunier, G. and J. Galy, *Deformation of the fluorine-type lattice. Crystal structure of the MTe_3O_8 phases (M =titanium, tin, hafnium, zirconium)*. Acta Crystallographica, Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry, 1971. **27**(Pt. 3): p. 602-608.
154. Pavlova, T.M., K.K. Samplavskaya, M.K. Karapet'yants, and Y.M. Khozhainov, *Phase diagrams of gallium(III) oxide-tellurium(IV) oxide, indium(III) oxide-tellurium(IV) oxide, and thallium(I) oxide-tellurium(IV) oxide systems*. Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy, 1976. **12**(10): p. 1891-1893.
155. Pressigout, R. and B. Frit, *On some unpublished thallium tellurites and tellurates*. Revue de Chimie Minerale, 1977. **14**(3): p. 300-310.
156. Jeansannetas, B., P. Thomas, J.C. Champarnaud-Mesjard, and B. Frit, *Crystal structure of α - $Tl_2Te_2O_5$* . Materials Research Bulletin, 1998. **33**(11): p. 1709-1716.
157. Jeansannetas, B., P. Thomas, J.C. Champarnaud-Mesjard, and B. Frit, *Crystal structure of $Tl_2Te_3O_7$* . Materials Research Bulletin, 1996. **32**(1): p. 51-58.
158. Mirgorodsky, A.P., T. Merle-Mejean, P. Thomas, J.C. Champarnaud-Mesjard, and B. Frit, *Dynamics and crystal chemistry of tellurites 1. Raman spectra of thallium tellurites: Tl_2TeO_3 , $Tl_2Te_2O_5$ and $Tl_2Te_3O_7$* . Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2002. **63**(4): p. 545-554.
159. El-Mallawany, R.A.H., *Tellurite glasses handbook*. 2002, Florida: CRC Press. 540 pages.
160. Oufkir, A., *Synthèse et caractérisation des verres des systèmes TeO_2 - PbO et TeO_2 - Tl_2O - PbO : vers de nouveaux matériaux pour l'optique non linéaire*. 2000, Faculté des sciences d'Oudja (Maroc). p. 186.
161. Burger, H., K. Kneipp, H. Hobert, W. Vogel, V. Kozhukharov, and S. Neov, *Glass formation, properties and structure of glasses in the TeO_2 - ZnO system*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1992. **151**: p. 134-142.
162. J.C. Sabadel, P. Armnad, d. Cachau-herreilat, P. Baldeck, O. Doctot, A. Ibanez, and E. Philippot, *Structural and nonlinear optical characterizations of tellurium oxide-based glasses : TeO_2 - BaO - TiO_2* . Journal of Solid State Chemistry, 1997. **132**: p. 411-419.

163. Sekiya, T., N. Mochida, and A. Ohtsuka, *Raman spectra of MO-TeO₂ (M=Mg, Sr, Ba and Zn) glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1994. **168**: p. 106-114.
164. Sekiya, T., N. Mochida, and A. Soejima, *Raman spectra of binary tellurite glasses containing tri- or tetra-valent cations*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1995. **191**(1,2): p. 115-123.
165. Bayer, G., *Titanium, zirconium, and tin tellurites*. 1962, (Owens-Illinois Glass Co.). Us. p. 2 pp.
166. Meunier, G., J. Galy, and P. Hagenmuller, *New series of compounds of the formula A_{1/2}B_{1/2}Te₃O₈ of TiTe₃O₈ structure type (A = scandium, chromium, iron, gallium, rhodium, indium, bismuth, and B = niobium, tantalum)*. Comptes Rendus des Séances de l'Académie des Sciences, Série C: Sciences Chimiques, 1970. **270**(24): p. 1987-1990.
167. Yamaguchi, O., D. Tomihisa, and K. Shimizu, *A new modification of titanium tellurate(IV) (TiTe₃O₈)*. Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions: Inorganic Chemistry (1972-1999), 1988(8): p. 2083-2085.
168. Yamaguchi, O., T. Ohtagaki, and K. Shimizu, *Formation of a continuous series of solid solutions in the system titanium tellurate-zirconium tellurate (TiTe₃O₈-ZrTe₃O₈)*. Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie, 1988. **564**: p. 115-120.
169. Agarwala, R.P., E. Govindan, and M.C. Naik, *Crystallographic data: ZrO₂.3TeO*. Analytical Chemistry, 1960. **32**: p. 729.
170. Sorrell, C.A., *Fusion and vaporization characteristics of ZrTe₃O₈*. Journal of the American Ceramic Society, 1968. **51**(12): p. 674-677.
171. Scott, J.F., *Raman spectra and lattice dynamics of α-berlinite (AlPO₄)*. Physical Review B: Solid State, 1971. **[3]4**(4): p. 1360-1366.
172. Mazhenov, N.A., M.B. Smirnov, and B.F. Shchegolev, *Molecular force constants and dynamics of crystal lattice of α-berlinite AlPO₄ structure analog of quartz*. Optika i Spektroskopiya, 1992. **72**(1): p. 129-148.
173. De Man, A.J.M., W.P.J.H. Jacobs, J.P. Gilson, and R.A. Van Santen, *Modeling of structure and vibrational spectra of aluminophosphate AlPO₄-α and its silica analog SSZ 24. Zeolites*, 1992. **12**(7): p. 826-836.
174. Cuevas, R.F., L.C. Barbosa, A.M. de Paula, Y. Liu, V.C.S. Reynoso, O.L. Alves, N. Aranha, and C.L. Cesar, *Preparation and characterization of tellurium oxide based glass: Li₂O-TiO₂-TeO₂ system*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1995. **191**(1,2): p. 107-114.
175. Braglia, M., S. Mosso, G. Dai, E. Billi, L. Bonelli, M. Baricco, and L. Battezzati, *Rheology of tellurite glasses*. Materials Research Bulletin, 2001. **35**(14/15): p. 2343-2351.
176. Gospodinov, G. and K. Gjurova, *Thermodynamic investigations of the phase transformations of the tellurites of the d elements from Groups I and IIB of the periodic system*. Thermochimica Acta, 1992. **196**(2): p. 533-535.
177. Kozhukharov, V., H. Buerger, S. Neov, and B. Sidzhimov, *Atomic arrangement of a zinc-tellurite glass*. Polyhedron, 1986. **5**(3): p. 771-777.
178. Marinov, M. and V. Kozhukharov, *Phase equilibrium in the zinc oxide-tellurium dioxide system*. Doklady Bolgarskoi Akademii Nauk, 1972. **25**(3): p. 329-331.
179. Narazaki, A., K. Tanaka, K. Hirao, T. Hashimoto, H. Nasu, and K. Kamiya, *IR and XPS studies on the surface structure of poled ZnO-TeO₂ glasses with second-order nonlinearity*. Journal of the American Ceramic Society, 2001. **84**(1): p. 214-217.

180. Nukui, A., T. Taniguchi, and M. Miyata, *In situ high-temperature X-ray observation of structural changes of tellurite glasses with p-block oxides; ZnO-TeO₂ glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2001. **293-295**: p. 255-260.
181. Rolli, R., K. Gatterer, M. Wachtler, M. Bettinelli, A. Speghini, and D. Ajo, *Optical spectroscopy of lanthanide ions in ZnO-TeO₂ glasses*. Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2001. **57A**(10): p. 2009-2017.
182. Lezal, D., J. Pedlikova, P. Kostka, J. Bludska, M. Poulain, and J. Zavadil, *Heavy metal oxide glasses: preparation and physical properties*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2001. **284**(1-3): p. 288-295.
183. Hanke, K., *Crystal structure of Zn₂Te₃O₈*. Naturwissenschaften, 1966. **53**(11): p. 273.
184. Frisch, M.J., G.W. Trucks, and H.B. Schlegel, *Gaussian 98, revision A.9*. 1998, Pittsburgh, PA.: Gaussian Inc. pages.
185. Bader, R.F.W., *Atoms in molecule : a quatum theory*. 1990, Oxford: Oxford University Press pages.
186. Becker, C.R., S.L. Tagg, J.C. Huffman, and J.W. Zwanziger, *Crystal Structures of Potassium Tetratellurite, K₂Te₄O₉, and Potassium Ditellurite, K₂Te₂O₅, and Structural Trends in Solid Alkali Tellurites*. Inorganic Chemistry, 1997. **36**(24): p. 5559-5564.