

UNIVERSITE DE LIMOGES
ECOLE DOCTORALE Science et
Ingénierie en matériaux, mécanique,
énergétique et aéronautique EDTT 522



FACULTE des Sciences et Techniques

SPCTS-UMR6638 et MESLAB

UNIVERSITE DE SFAX
Ministère de l'enseignement
supérieur et de la recherche
scientifique



Thèse N° []

Thèse
pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université de Sfax et de Limoges

Discipline / Spécialité : Chimie Inorganique

Présentée par

DALIZAR LENDA BEN JEMAA

Nouveaux matériaux pour l'optique non linéaire: Synthèses et études structurales et vibrationnelles de quelques phases cristallisées et vitreuses appartenant aux systèmes $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O-Ag}_2\text{O}$ et $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O-CeO}_2$.

Soutenue le 02 décembre 2010 devant le jury composé de

Abdelhamid BEN SALAH	Professeur à la F.S.S-TUNISIE	Président
Rached BEN HASSEN	Professeur à L'ISSBAT-TUNISIE	Rapporteur
Jean-Jacques VIDEAU	Directeur de recherche ICMCB Bordeaux-France	Rapporteur
Ahlem KABADOU	Maître de conférences à la F.S.S-TUNISIE	Examineur
Philippe THOMAS	Directeur de recherche CNRS, SPCTS Limoges –France	Examineur
Maggy COLAS	Chargé de recherche CNRS, SPCTS Limoges –France	Examineur
Mohamed LOUKIL	Maître assistant à l'I.P.E.I.S-TUNISIE	Examineur

La première partie de ce travail de recherche ici présent fut réalisée à l'Université des Sciences de Sfax et plus particulièrement dans le laboratoire des Sciences des Matériaux et d'environnement La deuxième partie est effectuée à l'université des Sciences et techniques de Limoges dans le laboratoire Sciences des Procédés Céramiques et traitement de Surface (SPCTS)

Je remercie pour ce travail

Monsieur Abdelhamid Ben Salah et monsieur Thierry Chartier pour m'avoir accueillie au sein de leurs laboratoires.

Je présente mes plus sincères remerciements à mes directeurs de thèse, monsieur Philippe Thomas (directeur de recherches au SPCTS à Limoges), madame Ahlem kabadou (maître de conférence à la faculté des sciences de Sfax) et madame Maggy Colas (chargée de recherches au SPCTS à Limoges) pour l'aide compétente qu'ils m'ont apportée, pour leurs conseils, pour leurs encouragements et surtout pour leur soutien moral.

Ce travail n'aurait jamais pu voir le jour sans la codirection de monsieur Mohamed Loukil (maître assistant) et monsieur Jean-René Duclère (Maître de conférence au SPCTS à Limoges). Leur disponibilité, leur humanité et leur rigueur scientifique m'ont beaucoup aidée au bon déroulement de cette thèse.

Je remercie également messieurs Jean-Jacque Videau et Rached Ben hassen rapporteurs et membres du jury d'avoir consacré une partie de leur temps à la lecture attentive de ce manuscrit et de nous faire profiter de leurs commentaires scientifiques.

Mes sincères remerciements s'adressent également à monsieur André Mirgorodsky professeur au SPCTS à Limoges pour m'avoir énormément appris sur la spectrométrie vibrationnelle.

Je tiens aussi à remercier madame Thérèse Merle-Méjean, professeur à l'IUFM de Limoges, pour sa gentillesse et son soutien moral et scientifique durant mon séjour à Limoges.

Que monsieur Michael Smirnov, ancien professeur à l'Université de Saint-Petersbourg (Russie) trouve l'expression de ma respectueuse reconnaissance pour m'avoir formée à l'utilisation de son logiciel Lady.

Qu'il me soit permis d'adresser ici mes remerciements à tous mes enseignants durant ces 9 ans d'études universitaires et en particulier à madame Siwar Walha.

Un grand merci s'adresse également à madame Sadika Feki et mademoiselle Amenî Koubaa. Tous les étudiants vous doivent un grand merci.

Je veux aussi remercier vivement mes amis et mes collègues : Rim, Makki, Najla, basma, Manel, Sondos, Hanen, Majdi, Nouha, Muriel, David, Julie, monem, kmar, myriam, chakib... qui m'ont permis de travailler dans une ambiance gaie grâce à leur sincère amitié.

Je ne pourrais pas terminer ces remerciements sans avoir une pensée affectueuse aux familles Challouf, Ellouz, Thomas, Colas,

Boukharratta et Rekik. Vous m'avez beaucoup soutenu dans les moments les plus difficiles et c'est grâce à vous que ma thèse va voir le jour aujourd'hui.

Je remercie enfin le conseil régional du Limousin pour son soutien financier.

« Si l'on veut gagner sa vie, il suffit de travailler. Si l'on veut devenir riche, il faut trouver autre chose. »

Alphonse Karr

Je dédie cette thèse

A Ma MERE NEZIHA,

Je sais que vous avez tant attendu cet événement, pour voir enfin l'aboutissement des sacrifices que vous avez déployés à mon égard pendant toutes ces années...J'espère ne jamais vous décevoir et que vous serez toujours fière de moi...

Veillez trouver dans ce travail le témoignage de ma profonde affection et mon attachement indéfectible.

Que Dieu vous réserve bonne santé et longue vie.

A La MEMOIRE DE MON PERE MOKHTAR,

Ma reconnaissance ne pourra jamais égaler tous les sacrifices que vous avez faits, tout ce que vous m'avez enseigné et la grande affection que vous m'avez portée

J'aurai bien aimé que vous soyez présent aujourd'hui parmi nous mais la vie ne m'a pas laissé cette chance.

Que dieu le tout puissant vous accorde son infinie miséricorde et vous accueille dans son éternel paradis.

A MON MARI KAYS,

Pour les sacrifices que vous avez consentis pour moi, pour le soutien et le bonheur que vous m'apportez, Je vous dédie ce travail en témoignage de mon amour et mon affection.....J'espère vous faire oublier le temps dont j'étais loin de vous

Que dieu nous garde réunis et fait élargir notre famille

*A MES SOEURS LOBNA ET CHIRAZ AINSI QUE LEURS
MARIS MOHAMED ET MAJED,*

Vous avez toujours été présents pour moi, votre aide et votre soutien n'ont pas de semblable. Je tiens à vous présenter mes excuses pour mon absence dans les moments les plus durs dont vous êtes passés.

Que Dieu vous réserve bonheur et succès dans votre vie.

A MA NIECE ZEINEB

Je te souhaite tout le bonheur du monde

A MES BEAUX PARENTS MOHAMED ET MAYMOUNA

Pour le soutien et les encouragements que vous m'apportez

A MES AMIS DEPUIS LONGTEMPS

Wafa, Emira, Ilyes, Ines, Nadia,

*Vous avez toujours été présents pour me partager les
meilleurs moments de ma vie et de me soutenir dans les pires.*

Sommaire

Introduction générale	1
Généralités sur les verres.....	6

Chapitre I : Rappels bibliographiques

I. Le dioxyde de tellure : TeO_2 15

I-1-Définition des matériaux tellurites 16

I-2-Influence de la nature du modificateur du réseau 17

II-Rappels structuraux et vibrationnels des différents variétés polymorphiques de TeO_2 20

II-1-La phase paratellurite, $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ 20

II-1-1. Propriétés structurales..... 20

II-1-2-Propriétés Vibrationnelles 21

II-2- La phase tellurite, $\text{TeO}_2\text{-}\beta$ 23

II-2-1-Propriétés structurales 23

II-2-2-Propriétés Vibrationnelles 24

II-3- La phase $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ 26

II-3-1-Propriétés structurales 26

II-3-2-Propriétés vibrationnelles 27

II-4- La phase $\text{TeO}_2\text{-}\delta$ 29

II-4-1-Propriétés structurales 29

II-4-2-Propriétés Vibrationnelles 30

III. Rappels structuraux et vibrationnels des composés du système $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O}$ 30

III-1-Etude du système à l'équilibre..... 30

III-1-1-La phase cristallisée Tl_2TeO_3 33

III-1-2-La phase cristallisée $\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ 36

III-1-3-La phase cristallisée $\text{Tl}_2\text{Te}_3\text{O}_7$ 40

III-1-4-Etude des spectres vibrationnels des phases cristallisées du système $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O}$ 42

III-2-Etude du système hors équilibre 45

III-2-1-Etendue du domaine vitreux. 45

IV-Rappels bibliographiques sur le système $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O-Ag}_2\text{O}$ 46

IV-1- Rappels bibliographiques sur le système $\text{TeO}_2\text{-Ag}_2\text{O}$ 46

IV-1-1-Etude du système à l'équilibre	46
IV-1-2-Etude du système hors équilibre.....	48
IV-2- Rappels bibliographiques sur le système Tl_2O-Ag_2O	49
IV-2-1-Etude du système à l'équilibre	49
IV-2-2-Etude du système hors équilibre.....	49
V-Rappels bibliographiques sur le système $TeO_2-Tl_2O-CeO_2$	49
V-1- Rappels bibliographiques sur système TeO_2-CeO_2	49
V-1-1-Etude du système à l'équilibre	49
V-1-2-Etude du système hors équilibre.....	50
V-2-Rappels bibliographiques sur le système Tl_2O-CeO_2	51

Chapitre II : Techniques expérimentales

I-Produits de départ.	58
I-1-Le dioxyde de tellure : TeO_2	58
I-2-Le monoxyde d'argent (Ag_2O).....	58
I-3-Le dioxyde de cérium (CeO_2).....	59
I-4-Le carbonate de thallium(Tl_2CO_3).....	59
I-5-Le tellurite de thallium(Tl_2TeO_3).	59
I-6-Le tellurite d'argent (Ag_2TeO_3).....	59
I-7-Le tellurite de cerium ($CeTe_2O_6$)	60
II. Conditions de synthèse.....	60
II-1-Préparations des compositions vitreuses au sein des systèmes TeO_2-Tl_2O , TeO_2-Ag_2O , TeO_2-CeO_2 , $TeO_2-Tl_2O-Ag_2O$ et $TeO_2-Tl_2O-CeO_2$	60
II-2-Préparations des pastilles vitreuses au sein des systèmes TeO_2-Tl_2O , TeO_2-Ag_2O , TeO_2-Ag_2O et $TeO_2-Tl_2O-Ag_2O$	60
II-3-Préparations des pastilles vitreuses au sein des systèmes TeO_2-ZnO , et $TeO_2-ZnO-Ag_2O$	61
II-4-Préparation de la nouvelle phase $AgTlTeO_3$	61
III. Méthodes d'analyses.	61
III-1-Characterisation structurale.	61
III-1-1-Analyse par diffraction des RX sur poudre.	61
III-1-2-Détermination structurale sur monocristal.....	62
III-2-Analyse Thermique (Analyse calorimétrique différentielle).....	69
III-3-Mesure de masse volumique.....	70

III-4 Spectroscopie vibrationnelle.....	70
III-4-1-Diffusion Raman	70
III-4-2-Absorption Infrarouge	79
III-5-Modélisation par calculs de dynamique vibrationnelle.....	83
III-5-1-LADY (LAttices Dynamics toolkits).	84
III-5-2-Modélisation de spectres vibrationnels.	84
III-5-3-Propriétés diélectriques.....	87
III-5-4-Propriétés élastiques	88
III-6-Mesure de l'indice de réfraction d'une pastille vitreuse	89
III-7-Spectroscopie UV-Visible et proche Infrarouge.....	91
III-8-Spectrophotoluminescence.	92
 <i>Chapitre III : Identification et caractérisation physico-chimique des verres des systèmes $TeO_2-Tl_2O-Ag_2O$ et $TeO_2-Tl_2O-CeO_2$</i>	
I. Etude du système $TeO_2-Tl_2O-Ag_2O$	93
I-1- Domaine vitreux.....	93
I-2- Quelques propriétés physiques (ρ , T_g , T_c , n_0) des verres du système $TeO_2-Tl_2O-Ag_2O$	95
II. Etude du système $TeO_2-Tl_2O-CeO_2$	102
II-1-Domaine vitreux.....	102
II-2- Quelques propriétés physiques (ρ , T_g , T_c , n_0) des verres du système $TeO_2-Tl_2O-Ag_2O$	103
II-3-Cristallisation de quelques échantillons vitreux	106
 <i>Chapitre IV: Etude structurale et vibrationnelle des échantillons vitreux et cristallisés des systèmes $TeO_2-Tl_2O-Ag_2O$ et $TeO_2-Tl_2O-CeO_2$</i>	
I-Etude structurale d'$AgTlTeO_3$.....	112
I-1-Détermination structurale	112
I-2-Description de la structure	116
I-3-Recherche d'une variété d' $AgTlTeO_3$ à haute température	121
II. Etude vibrationnelle des échantillons vitreux et cristallisés des systèmes $TeO_2-Tl_2O-Ag_2O$ et $TeO_2-Tl_2O-CeO_2$.....	122
II-1-Système $TeO_2-Tl_2O-Ag_2O$	122
II-1-1- Etude vibrationnelle des échantillons cristallisés	122
II-1-2- Etude vibrationnelle des échantillons vitreux	144

II-2-Système TeO ₂ -Ti ₂ O-CeO ₂	155
II-1-1- Etude vibrationnelle des échantillons cristallisés	155
II-1-2- Etude vibrationnelle des échantillons vitreux	157

Chapitre V: Propriétés optiques

I-Rappels sur les propriétés optiques	163
I-1-Propriétés optiques linéaires et non linéaires.....	163
I-2-Luminescence	164
I-2-1-Généralités :.....	164
I-2-2-Les matériaux luminescents inorganiques	165
II-Résultats et discussion	167
II-1-Mesures de l'indice de réfraction	167
II-2-Mesures des spectres de transmission et d'absorption optique par spectroscopie UV-Visible	171
II-2-1-Mesures d'absorption.....	172
II-2-2-Mesures de la transmission optique.....	173
II-2-3-Mesures de la réflexion diffuse	174
II-2-4-Mesures des spectres de Fluorescence	176
III-Conclusions	185
Conclusion générale	191

INTRODUCTION GENERALE

La communication de l'information constitue un élément essentiel du monde moderne, qu'il s'agisse de l'information événementielle par le moyen des télécommunications ou de la saisie de signaux spécifiques pour des applications diverses: physicochimiques (spectroscopies), médicales (imageries), chirurgicales (microchirurgie), industrielles (surveillance, contrôles techniques ou robotique) ou militaires (pyrométrie, modélisation de terrain).

Dans tous les cas le procédé est identique et obéit aux mêmes impératifs:

- CAPTER, c'est à dire enregistrer l'information et transformer le signal (physique, chimique, biologique ...) en tension. Il est alors numérisé puis modulé ou codé afin d'être transmis. Cette opération se fait au niveau des capteurs.

- TRANSMETTRE, à partir de systèmes de transmission divers dont les caractéristiques dépendent de la distance à parcourir et du débit de l'information. La fibre optique est actuellement le canal de communication le plus performant. En effet, les ondes lumineuses, peu sensibles aux perturbations, se propagent rapidement et permettent le transfert d'un grand nombre d'informations pour les longueurs d'ondes très sélectives avec un minimum de pertes par absorption ou diffusion (atténuation). Le matériau utilisé doit avoir en plus une bonne aptitude au fibrage.

- RECEVOIR, c'est à dire démoduler ou décoder le signal, filtrer les bruits parasites et les aberrations d'enregistrement et de transmission afin de reconstituer le message dans les meilleures conditions.

Afin de répondre à une demande toujours croissante dans le domaine des communications et de la mémorisation de l'information, de nombreuses recherches ont porté sur le développement de systèmes tout optique ou électro-optique pour la détection, le stockage et le transfert de l'information. La compétition qui régne sur la mise au point de tels systèmes optiques intégrés se concentre depuis quelques années sur la synthèse et l'optimisation de matériaux optiquement non linéaires.

L'engouement suscité par ces matériaux repose principalement sur leur potentialité dans les domaines de l'amplification, la modulation, la transmission, la conversion en fréquence de la lumière dans des échelles de temps très courtes jusqu'à quelques femtosecondes. Parmi les candidats à ces applications, les verres inorganiques contenant des métaux lourds et en particulier les verres de tellure semblent être les plus adéquats.

Les verres à base d'oxyde de tellure suscitent un très grand intérêt en raison de leurs propriétés optiques non linéaires : leurs susceptibilités non linéaires d'ordre 3 (χ^3) sont en effet parmi les plus élevées jamais observées pour les différents oxydes connus (plusieurs centaines de fois celle de silice). Ces verres qui possèdent des pertes intrinsèques faibles ($3.6 \cdot 10^{-3}$ dB/km à 3 μm), plus faibles de deux ordres de grandeur que les fibres de silice, sont notamment des candidats potentiels dans le domaine des transmissions de longues distances, particulièrement dans le cas des systèmes immergés. Par ailleurs, à l'aide de la technique dite de « poling » optique (irradiation laser), la possibilité de doublage de fréquence a également été démontrée au sein de ces verres.

Le laboratoire Science des Procédés Céramiques et de traitements de surfaces (SPCTS) de Limoges a acquis, au cours des années, une longue expérience scientifique dans le domaine des matériaux vitreux inorganiques possédant des propriétés non linéaires d'ordre trois et en particulier dans le domaine des matériaux vitreux à base d'oxyde de tellure. Les premières études ont permis d'attribuer l'origine structurale de ces propriétés optiques non linéaires et leurs mécanismes physico-chimiques à l'activité stéréochimique intense de la paire libre électronique $5s^2$ présente sur l'atome de tellure et donc à l'hyperpolarisabilité de ce dernier.

Ces cinq dernières années, il a été démontré que l'origine de ces propriétés optiques exceptionnelles est associée non seulement à la présence de la paire libre mais aussi à une délocalisation électronique très forte le long des ponts Te-O-Te dans des chaînes polymérisées $(\text{TeO}_2)_p$.

Il est également à souligner que d'une manière générale les changements structuraux sont observés lorsqu'un oxyde modificateur est ajouté au verre de TeO_2 . Dans ce même contexte différents types d'oxydes modificateurs sont à signaler:

-les oxydes de métaux de transitions (Nb_2O_5 , WO_3 , TiO_2) possédant une couche électronique «d» vide.

-les oxydes de métaux lourds fortement polarisables (Tl_2O , Bi_2O_3 , PbO ...)

Les cations de ces deux types d'oxydes appartiennent à la catégorie cristalochimique des p-éléments à configuration électronique anisotrope et qui sont caractérisés par une forte polarisabilité.

En effet, bien que les propriétés physiques des verres d'oxyde de tellure sont généralement renforcées par l'ajout d'un oxyde modificateur, une diminution de leurs propriétés optiques non linéaires et en particulier de l'hyperpolarisabilité est à noter.

Pour caractériser ces verres d'un point de vu structural, les méthodes expérimentales qui peuvent être utilisées sont la résonance magnétique nucléaire, la diffusion totale des rayons X ou des neutrons ou encore la spectroscopie Raman. C'est sur cette dernière que nous avons porté notre attention dans ce travail.

L'étude par spectroscopie vibrationnelle (diffusion Raman), basée sur une vision cristalochimique, montre que les molécules TeO_2 (entités $[\text{TeO}_4]$) se transforment progressivement, dans la majorité des cas, avec la quantité croissante en oxyde modificateur en ortho-ions tellurite $[\text{TeO}_3]^{2-}$ conduisant ainsi à une dépolymérisation du réseau vitreux. Cette réponse nous permet alors de corréler la structure de nos verres à l'origine de leurs propriétés optiques non linéaires.

Cette thèse s'inscrit dans le contexte de l'élaboration de matériaux vitreux et cristallisés à base de TeO_2 susceptibles de présenter des propriétés optiques non linéaires. Il s'agit également de caractériser leurs propriétés physico-chimiques,

d'établir les relations propriétés-structure et de mesurer leurs propriétés optiques. Pour cela, il a fallu mettre en place des protocoles expérimentaux et théoriques fiables.

Plusieurs raisons nous ont porté à faire ce choix de matériaux:

- Malgré la fragilité et le risque de séparation de phase des verres des tellurites de thallium, ils sont, à l'heure actuelle, des matériaux possédant les meilleures performances en optique non linéaire.

- L'ajout d'un troisième oxyde comme l'oxyde d'argent ou l'oxyde de cérium, a été choisit dans le but d'obtenir des propriétés de luminescence.

Ce présent manuscrit de thèse s'articule autour de cinq chapitres organisés de la façon suivante :

Le premier chapitre présente un aperçu bibliographique sur les propriétés structurales et vibrationnelles, d'abord, des différentes variétés polymorphiques de TeO_2 et ensuite des composés vitreux et cristallisés appartenant aux deux systèmes $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O-Ag}_2\text{O}$ et $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O-CeO}_2$.

Le deuxième chapitre expose les différentes techniques expérimentales utilisées. Ces techniques correspondent à la fois aux techniques de caractérisation physique (DSC, mesure de densité,...) et également aux techniques spectroscopiques nécessaire à la caractérisation structurale (IR, Raman, UV-visible..).

De nombreux résultats de cette thèse ont été obtenus à l'aide de calculs basés sur une méthode empirique. Cette méthode sera donc expliquée dans ce chapitre.

Le chapitre trois sera, quant à lui, consacré à la mise en évidence et l'étude des caractéristiques physico-chimiques des verres des deux systèmes ternaires étudiés.

GENERALITES SUR LES VERRES

Le chapitre quatre résumera l'étude structurale et vibrationnelle des échantillons vitreuse et cristallisés. Nous détaillerons notamment l'étude radio-cristallographique sur monocristal de la phase cristallisée AgTlTeO_3 . Une attention toute particulière a été portée sur l'étude vibrationnelle des trois phases cristallisées Ag_2TeO_3 , Tl_2TeO_3 et AgTlTeO_3 . En effet, les calculs de dynamique vibrationnelle ont été repris et améliorés pour Tl_2TeO_3 et effectués pour Ag_2TeO_3 et AgTlTeO_3 de manière à avoir une base sérieuse de travail pour l'étude structurale des verres. Puis, nous détaillerons l'influence de l'introduction de différents oxydes modificateurs (Tl_2O , Ag_2O , CeO_2) au sein de la matrice vitreuse TeO_2 . Ces modificateurs ont été choisis en fonction du degré d'oxydation de leurs cations. En effet, les systèmes TeO_2 - Ag_2O et TeO_2 - Tl_2O semblent être représentatifs des modificateurs contenant un cation faible (de degré d'oxydation inférieur à celui de tellure) alors que le système TeO_2 - CeO_2 représente le cas des modificateurs à cation élevé (cation de même valence que le tellure). L'étude structurale de ces verres a été effectuée par spectroscopie vibrationnelle de diffusion Raman et IR.

Pour terminer, le chapitre cinq donnera un aperçu des potentialités de ces matériaux puis présentera les mesures des propriétés optiques de certains matériaux vitreux au sein des systèmes TeO_2 - Tl_2O - Ag_2O et TeO_2 - Ag_2O - ZnO , en particulier les mesures d'absorption de transmission optique, la luminescence et les mesures d'indice de réfraction non linéaire. Cette étude a été effectuée en collaboration avec l'institut de chimie de la matière condensée de Bordeaux et l'Institute Research and Education du Nogyo Institute of Technology (Japon).

Au préalable de ces cinq chapitres, je ferai un petit rappel sur la notion très générale de verre.

1. Historique

Quoique omniprésent dans notre vie quotidienne et connu depuis des millénaires, le verre est un des états de la matière les plus complexes. Son acte de naissance, vieux comme la Terre ou la lune, puisqu'il existe des verres naturels âgés de 4 milliards d'années et les conditions de sa genèse restent pleins de mystères comparé aux autres solides qui nous entourent comme la pierre, le ciment, le sel, le métal, etc.

Sur le plan historique, on ne sait pas, avec certitude, ni où, ni quand le verre a été inventé. Il existe différentes légendes qui parlent de l'apparition du verre et qui se ressemblent beaucoup, en voici quelques-unes :

- Selon Pline (Pline l'Ancien, 23-79 après J.C.), ce seraient des marchands phéniciens qui, faisant cuire leurs aliments sur les rives du fleuve Bélus dans des marmites supportées par des blocs de natron, auraient vu couler une substance inconnue. Mais ceci n'est qu'une légende car l'élaboration du verre nécessite une température d'environ 1 300 °C.
- Lorsque des marchands s'arrêtèrent pour se reposer et préparer leur repas, ils remarquèrent que sous les pierres de natron (carbonate naturel de sodium) sur lesquelles ils avaient placé leurs récipients pour cuire leur nourriture, sous la chaleur intense, un liquide visqueux inconnu était apparu. Ils l'appelèrent aussitôt verre. Plus tard, les Égyptiens, forts de cette découverte, se mirent à faire fondre le sable et le natron dans des fours appropriés afin de produire eux-mêmes du verre.

2. Définition

Le verre est un corps « mou », non cristallin, homogène, provenant du refroidissement progressif de certaines substances après fusion. Le verre est l'un des matériaux les plus utiles car il possède de nombreuses qualités. Il est facile à modeler, presque toujours transparent et peut prendre de nombreuses formes.

De nos jours, on définit le verre comme un matériau amorphe, c'est-à-dire non cristallin. De ce fait, il présente un désordre structural important. Sa structure microscopique est telle qu'il n'existe aucun ordre à grande distance dans un verre. Un verre peut même être vu comme un « réseau » tridimensionnel, semblable à celui d'un cristal, mais dans lequel seul l'ordre à courte distance est conservé.

Dans sa définition la plus lapidaire, un verre peut être considéré comme un liquide figé ou encore un liquide à viscosité infinie. Autant dire que toute l'histoire d'un verre s'inscrit dans l'état liquide et que le chercheur qui désire pénétrer dans cette science devra, non seulement, maîtriser la chimie de ces liquides mais aussi avoir constamment un œil sur sa montre car tout se joue sur des compétitions entre vitesse de refroidissement du liquide et cinétiques de formation de cristaux dans cette même matrice.

3. Principaux composants

En raison de sa structure amorphe, le verre est soumis à très peu de contraintes stœchiométriques. De ce fait, un verre peut inclure en son sein une très grande variété d'éléments et présenter des compositions très complexes.

Dans un verre d'oxydes, ces différents éléments sont sous une forme cationique, afin de former des oxydes avec l'anion oxygène O^{2-} .

Les cations intervenant dans la composition de verres peuvent être classés en trois catégories selon le rôle structural qu'ils jouent lors de la vitrification (formation du verre) : les formateurs de réseau, les non-formateurs de réseau (ou modificateurs de réseau) et les intermédiaires. Les critères structuraux de cette classification prennent en compte le nombre de coordination (nombre d'atomes d'oxygène auquel est lié le cation) et les forces de liaison.

Formateurs de réseau

Les formateurs de réseau sont des éléments qui peuvent à eux seuls former un verre. Les éléments formateurs les plus courants sont le silicium Si (sous sa forme oxyde SiO_2), le tellure (sous sa forme oxyde TeO_2), le bore B (sous sa forme oxyde

B_2O_3), le phosphore P (sous sa forme oxyde P_2O_5), le germanium Ge (sous sa forme oxyde GeO_2) et l'arsenic As (sous sa forme oxyde As_2O_3).

Ce sont des éléments métalliques de valence assez élevée (généralement 3 ou 4, parfois 5), qui forment des liaisons mi-covalentes mi-ioniques avec les atomes d'oxygène. Ils donnent des polyèdres de faible coordinence (3 ou 4), comme SiO_4 , BO_4 ou BO_3 . Ces polyèdres sont liés par leurs sommets et forment le réseau vitreux.

Modificateurs de réseau

Les modificateurs de réseau (ou non-formateurs) ne peuvent pas former de verre à eux seuls. Ce sont essentiellement les alcalins, les alcalino-terreux et dans une moindre mesure certains éléments de transition et les terres rares.

Ils sont habituellement plus volumineux (rayon ionique plus important) que les formateurs de réseau, faiblement chargés et donnent des polyèdres de grande coordinence. Leurs liaisons avec les atomes d'oxygène sont plus ioniques que celles établies par les formateurs.

Ils peuvent avoir deux rôles structuraux bien distincts, soit modificateurs de réseau vrais, soit compensateurs de charge.

- Les modificateurs de réseau vrais cassent les liaisons entre les polyèdres du réseau vitreux provoquant une dépolymérisation de ce dernier. Ils transforment alors les atomes d'oxygène pontants, qui lient deux éléments formateurs de réseau, en atomes d'oxygène non-pontants, liés à un seul formateur de réseau. Ceci se traduit à l'échelle macroscopique par une diminution du point de fusion et de la viscosité.

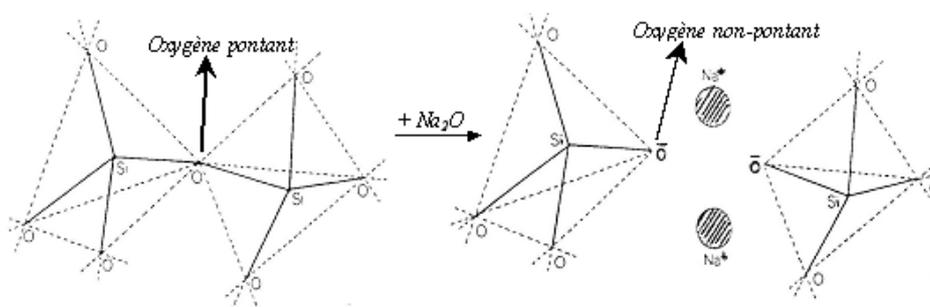


Fig.1. Un exemple de l'effet d'un oxyde modificateur dans une matrice vitreuse : rupture d'un pont Si-O-Si par adjonction d'une molécule de modificateur Na_2O .

- Les compensateurs de charge quant à eux compensent une charge négative sur un polyèdre formateur de réseau, par exemple BO_4^- , lui permettant d'être stable dans cette configuration.

Intermédiaires

Les éléments intermédiaires ont différents comportements : certains de ces éléments sont soit formateurs, soit modificateurs selon la composition du verre tandis que d'autres n'auront ni l'une ni l'autre de ces fonctions mais un rôle intermédiaire.

Les principaux éléments intermédiaires dans les verres d'oxydes sont l'aluminium Al, le fer Fe, le titane Ti, le nickel Ni et le zinc Zn.

4. Elaboration et caractéristiques des verres

D'un point de vue thermodynamique, le verre est obtenu à partir d'une phase liquide surfondue solidifiée au point de transition vitreuse, T_g .

La température de transition vitreuse est l'une des caractéristiques fondamentales du verre. C'est une température de référence.

Pour une composition donnée de verre, on s'intéresse à la variation d'une grandeur thermodynamique comme le volume occupé par cette phase (en maintenant la pression constante) ou une des fonctions thermodynamiques énergétiques molaires, comme l'enthalpie H , par exemple (on aurait aussi pu choisir l'énergie interne U). (voir Fig.1)

Dans le cas d'un refroidissement et pour des températures inférieures à la température de fusion T_f (T_f dépend de la pression), l'état le plus stable thermodynamiquement correspond à l'état cristallisé (enthalpie la plus faible possible). À T_f , on observe alors une variation de H ainsi qu'un changement de pente de H (cette pente est beaucoup plus faible pour un solide que pour un liquide).

Mais si, lors du refroidissement du liquide, la viscosité est trop importante ou le refroidissement est très rapide, la cristallisation n'a pas le temps de se produire et un liquide surfondu est alors obtenu. Aucune discontinuité de H n'est alors observée à T_f et sa pente reste inchangée. En poursuivant le refroidissement, la viscosité du liquide augmente de façon exponentielle et le liquide surfondu devient quasiment solide.

Lorsqu'elle atteint une valeur proche de 10^{13} poises, la rigidité empêche les mouvements microscopiques locaux et on observe un changement de pente de l'enthalpie (la pente devient la même que pour celle du composé cristallisé). La température à laquelle se produit ce changement s'appelle température de transition vitreuse, T_g . Pour une température inférieure à T_g , le matériau est un solide avec le désordre structural d'un liquide : c'est un verre. Le désordre, et donc l'entropie, sont plus élevés dans un verre que dans un cristal.

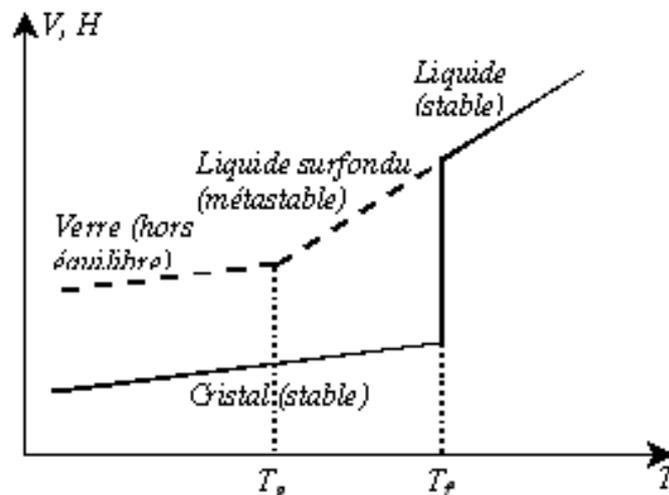


Fig.2. Variations thermiques du volume spécifique V et de l'enthalpie H lors du passage de l'état liquide à l'état solide (vitreux ou cristallin)

Le passage continu de l'état liquide à l'état vitreux se fait dans une plage de température délimitée par la température de fusion (T_f) et la température de transition vitreuse (T_g). La zone de transition vitreuse encadre T_g . En dessous de T_g , le temps de relaxation nécessaire pour atteindre l'équilibre de configuration (état cristallisé) est alors supérieur au temps d'expérience. Ainsi, le verre est un matériau métastable, évoluant inévitablement vers l'état cristallin mais pouvant persister à l'état vitreux sur des périodes de temps très longues. C'est le cas par exemple de l'obsidienne, verre volcanique naturel, dont on peut trouver des spécimens vieux de plusieurs millions d'années.

5. Approche structurale des verres

La structure du verre peut être déterminée expérimentalement grâce à l'interaction entre un rayonnement et le matériau (diffusion de la lumière, diffusion des rayons X ou des neutrons...). On peut aussi la simuler par dynamique moléculaire ou grâce à la méthode de Monte-Carlo.

Nous avons vu précédemment que le verre est un matériau amorphe, sa structure est désordonnée et donc dépourvue d'ordre (translation et rotation) à longue distance (supérieure à 20 Å). Par contre, il existe une périodicité à courte et moyenne distance.

Ordre à courte distance (Short Range Order) : cet ordre traduit l'environnement atomique proche d'un atome donné i et les distances caractéristiques vont de 2 à 5 Å. Ce concept implique l'hypothèse que la distance entre l'atome i et ses voisins de même espèce est constante. Ainsi, dans un verre, cet ordre à courte distance est conservé.

Ordre à moyenne distance (Medium Range Order) : il est défini comme organisation structurale à une échelle plus grande que pour le cas précédent : les atomes voisins plus éloignés et les distances caractéristiques vont de 6 à 20 Å. Elliot (1991) propose de diviser ce concept en trois sous-organisations structurales :

- L'ordre à moyenne distance proche (Near Medium Range Order) dont les distances caractéristiques sont de 5 à 6 Angströms, décrit le type de connexion entre les entités structurales. Ainsi l'ordre local varie de manière non négligeable selon que les polyèdres partagent leurs sommets, arêtes ou cotés.
- L'ordre à moyenne distance intermédiaire (Intermediate Medium Range Order) correspond à des distances caractéristiques allant de 6 à 8 Å. Il est associé aux polyèdres qui reliés entre eux, forment des cycles réguliers (des unités superstructurales ou bien des agrégats).
- L'ordre à moyenne distance lointain (Far Medium Range Order) correspond à des distances variant de 8 à 20 Å.

Ordre à longue distance (Long Range Order) : il a été séparé en deux parties par Galeener (1991)

- L'ordre cristallin à longue distance : il concerne les verres dans lesquels un motif à l'échelle de l'ordre à moyenne distance se répète. Le verre comporte

donc des microcristallites d'une taille définie qui dépend de la forme cristalline et de la matrice vitreuse

- L'ordre non-cristallin à longue distance est utilisé pour décrire les structures non périodiques, qui ne comportent pas de microcristallites. En effet l'ordre non-cristallin à longue distance peut correspondre à une matrice vitreuse comportant de petites cristallites parsemées et qui, par conséquent, ne donnent pas de pic de diffraction.

Chapitre I : Rappels bibliographiques

Dans ce chapitre, nous allons rappeler les propriétés structurales et vibrationnelles de différentes variétés polymorphiques de TeO_2 et des composés vitreux et cristallisés à base de Tl_2O , Ag_2O et CeO_2 .

I. Le dioxyde de tellure : TeO_2

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 $P2_12_12_1$ (D_2^4) à partir d'une pression critique de 9,1 kbar. 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], ont été mises en évidence au cours de la cristallisation de verres de TeO_2 purs ou riches en TeO_2 , et caractérisées au sein du laboratoire. A ce jour, seule la variété γ est structuralement bien définie. Pour la variété δ , seule une structure statistique a été proposée.

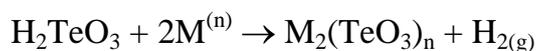
Par ailleurs, il existe dans la littérature des informations sur plusieurs autres variétés de dioxyde de tellure obtenues sous pression [10, 11] mais dont les structures n'ont jamais été déterminées. Les caractéristiques cristallographiques relatives à l'ensemble des différentes variétés polymorphiques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

Tableau I-1: Caractéristiques cristallographiques des différentes variétés polymorphiques du dioxyde de tellure.

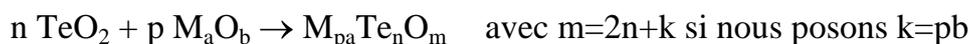
Variété	Symétrie	Paramètres cristallins (Å)	Réf.
α	Quadratique P4 ₁ 2 ₁ 2	a=b=4,8082(2) c=7,612(1)	[4]
β	Orthorhombique Pbca	a=12,034(6) b=5,463(3) c=5,607(3)	[1]
γ	Orthorhombique P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	a=4,898(3) b=8,576(4) c=4,351(2)	[6, 9]
δ	Cubique Fm3m	a=5,691(1)	[6, 9]
Haute pression (19.6 Kbar)	Orthorhombique P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	a=4,6053(6) b=4,8557(6) c=7,530(10)	[5]

I-1-Définition des matériaux tellurites

Formellement, les composés tellurites peuvent être définis comme des sels de l'acide tellureux H₂TeO₃ :

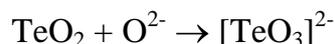


Cette définition suggère que la structure est constituée d'entités [TeO₃]²⁻ (ions ortho-tellurites) isolées. En réalité, les composés tellurites sont le résultat de la réaction entre deux oxydes : le dioxyde de tellure TeO₂ et un oxyde métallique M_aO_b (oxyde modificateur), selon la réaction :



Nous suggérons ici un mélange de n molécules neutres TeO₂ et k ions O²⁻ apportés par l'oxyde modificateur M_aO_b. Ainsi, la formation d'un ortho-anion peut

être considérée comme le résultat de la réaction entre une « molécule » TeO_2 et un ion O^{2-} :

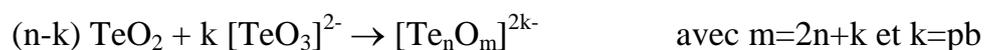


L'influence de la nature du cation de l'oxyde modificateur est importante puisque de sa nature dépend de son aptitude à apporter des ions O^{2-} . Il convient alors de traiter séparément le cas des cations faibles et celui des cations forts.

I-2-Influence de la nature du modificateur du réseau

Cas des cations faibles

Nous sommes en présence de modificateurs de réseau forts M_aO_b dont les cations sont qualifiés de faibles. Ils cèdent facilement leurs atomes 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'atomes d'oxygène supplémentaire pour former les anions complexes que nous trouverons dans les phases cristallisées sous la forme suivante:



La charge de l'anion complexe est définie par la quantité de l'oxyde modificateur ($p\text{M}_a\text{O}_b$) ajouté au dioxyde de tellure ($pb=k$). Les différentes formes d'anions complexes sont regroupées dans le tableau suivant (tableau.I-2).

Tableau I-2. Anions complexes $[\text{Te}_n\text{O}_m]^{2k-}$ des matériaux à base de TeO_2 (n : nombre d'atomes Te, k : nombre d'entités $[\text{TeO}_3]^{2-}$, n-k : nombre de molécules TeO_2).

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_2O_5	Te_2O_6	Te_2O_7	Te_2O_8	Te_2O_9	Te_2O_{10}
n=3	Te_3O_6	Te_3O_8	Te_3O_9	Te_3O_{10}	Te_3O_{11}	Te_3O_{12}
n=4	Te_4O_8	Te_4O_{10}	Te_4O_{11}	Te_4O_{12}	Te_4O_{13}	Te_4O_{14}
n=5	Te_5O_{11}	Te_5O_{12}	Te_5O_{13}	Te_5O_{14}	Te_5O_{15}	Te_5O_{16}
n=6	Te_6O_{13}	Te_6O_{14}	Te_6O_{15}	Te_6O_{16}	Te_6O_{17}	Te_6O_{18}
		n-k=5	n-k=4	n-k=3	n-k=2	n-k=1
						n-k=0

En fonction de la valeur de (n-k), nous distinguons 3 cas :

- 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.

Dans ce cas, théoriquement, toutes les molécules TeO_2 devraient se transformer en anions $[\text{TeO}_3]^{2-}$. Ceci est bien observé pour le cas de la phase cristallisée $\text{BiNbTe}_2\text{O}_8$ [12] mais le plus souvent cette situation d'excès au atomes 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.

- si $n > k$

La quantité de modificateur ajoutée n'est pas suffisante pour transformer toutes les molécules TeO_2 en anions $[\text{TeO}_3]^{2-}$ (n-k) molécules de TeO_2 n'acquièrent pas d'ion O^{2-} supplémentaire. Pendant la cristallisation du mélange, Les molécules TeO_2 polaires et les anions $[\text{TeO}_3]^{2-}$ aussi polaires s'associent grâce aux forces électrostatiques pour former des anions complexes $[\text{Te}_n\text{O}_m]^{2k-}$. Les différents anions complexes rencontrés

sont : $[\text{Te}_2\text{O}_5]^{2-}$, $[\text{Te}_3\text{O}_7]^{2-}$ et $[\text{Te}_3\text{O}_8]^{4-}$. On cite, à titre d'exemple, l'anion complexe $[\text{Te}_2\text{O}_5]^{2-}$ qui peut se former lors de l'ajout d'un oxyde alcalin (Li_2O , K_2O , Cs_2O) [13-15], d'un oxyde de métal de transition (NiO , CuO , MnO) [16, 17], d'un oxyde de métal du bloc p (Tl_2O) [18] ou d'un oxyde d'alcalino-terreux (MgO , CaO) [19, 20].

- si $n = k$

Une quantité suffisante de modificateur est ajoutée au TeO_2 pour transformer toutes les molécules TeO_2 en anions $[\text{TeO}_3]^{2-}$. Cela correspond au cas des ortho-tellurites. Ce type de structures est rencontré lors de l'ajout d'un oxyde d'alcalin (Li_2O , Na_2O , K_2O , Rb_2O , Cs_2O) [21, 22], d'un oxyde d'alcalino-terreux (MgO , SrO , BaO) [23, 24], d'un oxyde de métal de transition (CoO , CuO , ZnO , AgO , CdO , HgO , Hg_2O) [25, 26], d'un oxyde de métal du bloc p (Tl_2O , PbO) [27, 28] ou bien encore lors de l'ajout d'un oxyde de lanthanide (CeO_2 , ThO_2) [29, 30]. Les groupements ortho-tellurites n'apparaissent donc généralement que lorsque la valence du dopant est inférieure à celle de l'atome Te et beaucoup plus rarement lorsqu'elle est égale.

Cas des cations forts

Dans ce cas, le modificateur de réseau est considéré comme faible. Il s'agit alors de cations forts de valence égale ou supérieure à celle d'un atome Te^{IV} . Ces derniers ne cèdent pas facilement leurs atomes d'oxygène. Dans cette situation, les atomes Te et les atomes M (cation fort) sont en compétition pour se lier à un maximum d'atomes O. Les atomes Te^{IV} ont tendance à conserver leur première sphère de coordination, c'est-à-dire à conserver un environnement de type disphénoïde plus ou moins déformé comme dans le cas de la phase $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$. La structure est alors caractérisée soit par l'absence d'ortho-anions $[\text{TeO}_3]^{2-}$ [31, 32], soit par la transformation d'une partie seulement des molécules TeO_2 , semblable à la phase cristallisée $\text{Nb}_2\text{Te}_4\text{O}_{13}$ [12].

II-Rappels structuraux et vibrationnels de différentes variétés polymorphiques de TeO_2

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

II-1-1. Propriétés 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}) [33]. Les travaux suivants, menés par diffraction des rayons X en 1949 [34], permirent de décrire la structure dans une maille primitive inférieure à la précédente de moitié et possédant un centre d'inversion. Malgré tout, il restait 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 reliabilité de 0.097) et de préciser le groupe d'espace $P4_12_12$ (D_4^4) [35]. Cette étude structurale fut ensuite reprise et améliorée au moins quatre fois [3-5, 36] dont la dernière par P.A. Thomas en 1988 [4] qui 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. Les deux liaisons équatoriales sont nettement plus courtes (1,878 Å) que les liaisons axiales (2,122 Å), 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 [37]. 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 (figure.I-1.).

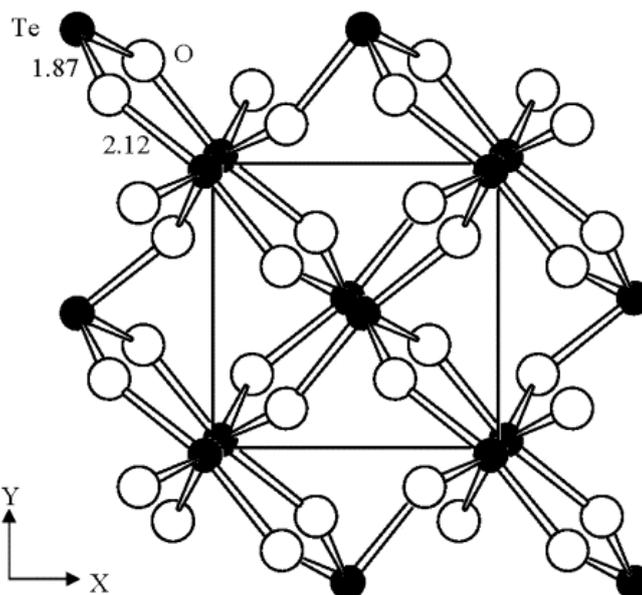
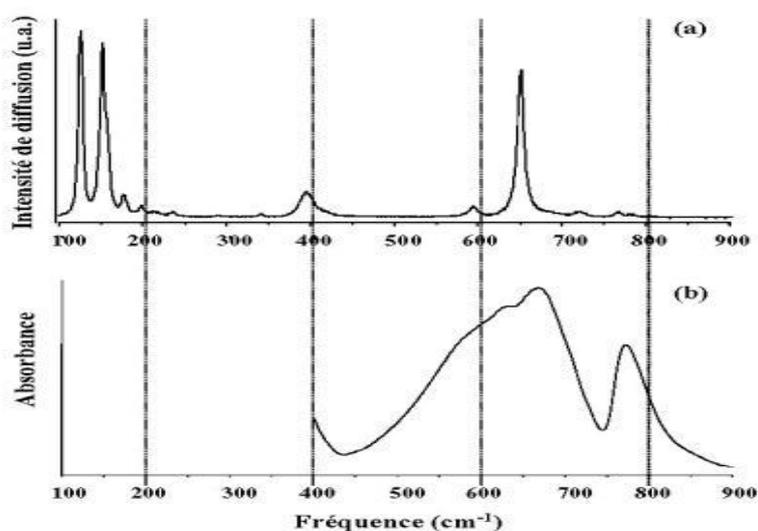


Figure I-1 : Projection dans le plan xOy de la structure de la phase paratellurite, $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$.

II-1-2-Propriétés vibrationnelles

La maille cristalline de la phase paratellurite (Quadratique : $P4_12_12$, 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 $\Gamma_4 + \Gamma_5 + \Gamma_6 + \Gamma_7 + \Gamma_8 + \Gamma_9 + \Gamma_{10} + \Gamma_{11} + \Gamma_{12} + \Gamma_{13} + \Gamma_{14} + \Gamma_{15} + \Gamma_{16} + \Gamma_{17} + \Gamma_{18} + \Gamma_{19} + \Gamma_{20} + \Gamma_{21} + \Gamma_{22} + \Gamma_{23} + \Gamma_{24} + \Gamma_{25} + \Gamma_{26} + \Gamma_{27} + \Gamma_{28} + \Gamma_{29} + \Gamma_{30} + \Gamma_{31} + \Gamma_{32} + \Gamma_{33} + \Gamma_{34} + \Gamma_{35} + \Gamma_{36}$, un mode A_2 et un E appartenant aux branches acoustiques. La théorie des groupes prévoit 29 vibrations Raman actives et 20 vibrations infrarouges actives. Les spectres expérimentaux de diffusion Raman sur poudre et d'absorption infrarouge sont présentés ci-dessous (figure.I-2).



**Figure I-2: (a) Spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée paratellurite.
(b) Spectre d'absorption infrarouge de la phase cristallisée paratellurite.**

En dessous de 175 cm⁻¹, deux bandes fines de forte intensité relative dominent le spectre de diffusion Raman. Au dessus, et jusqu'à 390 cm⁻¹, ce spectre ne présente que des bandes de très faible intensité, hormis la bande à 390 cm⁻¹ qui possède une intensité notable. Ensuite, il se caractérise par une absence de bande entre 400 et 590 cm⁻¹. La partie haute du spectre est dominée par une bande intense à 650 cm⁻¹ entourée par d'autres bandes de moindre intensité.

Le spectre expérimental d'absorption infrarouge présenté ici (fig.I-2.b) s'étend de 400 à 900 cm⁻¹. Ce spectre présente un maximum 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 de l'absorbance à 440 et 750 cm⁻¹. Bien que ces spectres vibrationnels soient depuis longtemps connus [38, 39], leur interprétation reste encore sujet à discussion [8, 40, 41].

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

II-2-1-Propriétés structurales

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

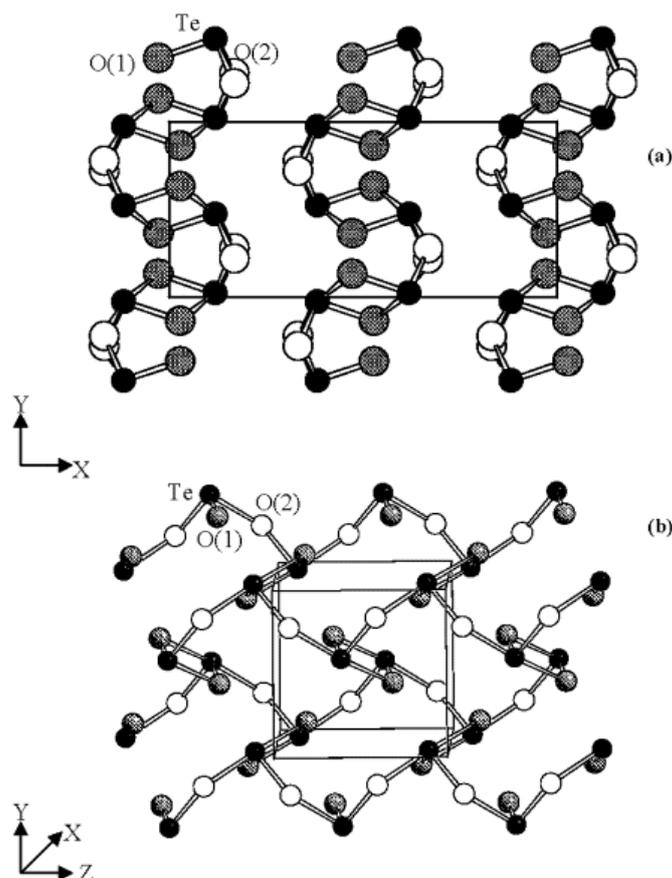


Figure I-3 : (a) Projection dans le plan xOy de la structure de la phase tellurite, $\text{TeO}_2\text{-}\beta$. (b) Vue en perspective d'un feuillet parallèle au plan (100).

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 1,87 Å et 1,89 Å et 2,07 Å et 2,15 Å). 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 bidimensionnels parallèles aux plans (100) (fig.I-3.). Ces feuillets comportent donc alternativement des ponts simples Te-O-Te et des ponts doubles $\text{Te}_{<\text{O}^{\text{O}}>\text{Te}}$.

II-2-2-Propriétés vibrationnelles

La maille cristalline de la phase tellurite (Orthorhombique : $P4_12_12$, D_{44} $Z=4$) contient huit unités TeO_2 soit vingt-quatre atomes. Soixante-douze branches de phonon sont donc attendues

y compris les modes acoustiques . La théorie des groupes prévoit trente six modes optiques de vibrations actifs en Raman et vingt quatre modes optiques de vibrations actifs en infrarouge . 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.

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

Le spectre expérimental de diffusion Raman sur poudre de la phase cristallisée tellurite présenté ici (fig. I-4. a) s'étend de 100 à 900 cm^{-1} .

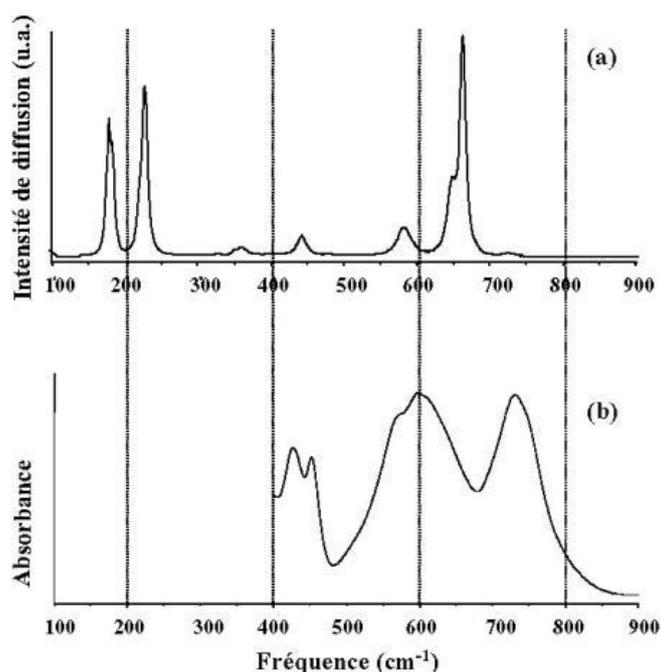


Figure I-4: (a) Spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée tellurite. (b) Spectre d'absorption infrarouge de la phase cristallisée tellurite.

La partie basse fréquence 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 fréquence du spectre est dominée par une bande intense à 661 cm^{-1} , soit à une fréquence voisine de celle dominant la partie haute fréquence 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. I-4. b) s'étend de 400 à 900 cm^{-1} . Ce spectre présente deux maxima de même magnitude à 600 cm^{-1} et à 740 cm^{-1} . Le premier est accompagné d'un épaulement à 570 cm^{-1} avec l'observation de deux bandes de moindre importance à 440 et à 455 cm^{-1} ainsi que deux effondrements prononcés de l'absorbance à 470 et 680 cm^{-1} .

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

II-3-1-Propriétés structurales

La phase métastable $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$, mise en évidence au laboratoire SPCTS [6, 7, 42, 12], cristallise dans un système orthorhombique avec le groupe d'espace et les paramètres de maille suivants : $P2_12_12_1$, $a=4,898(3)$ Å, $b=8,576(4)$ Å et $c=4,351(2)$ Å. Le polyèdre de coordination autour des atomes de tellure forme un disphénoïde très déformé, dans lequel les quatre distances Te-O sont très différentes (1,86 Å et 1,94 Å et 2,02 Å et 2,20 Å). 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. I-5).

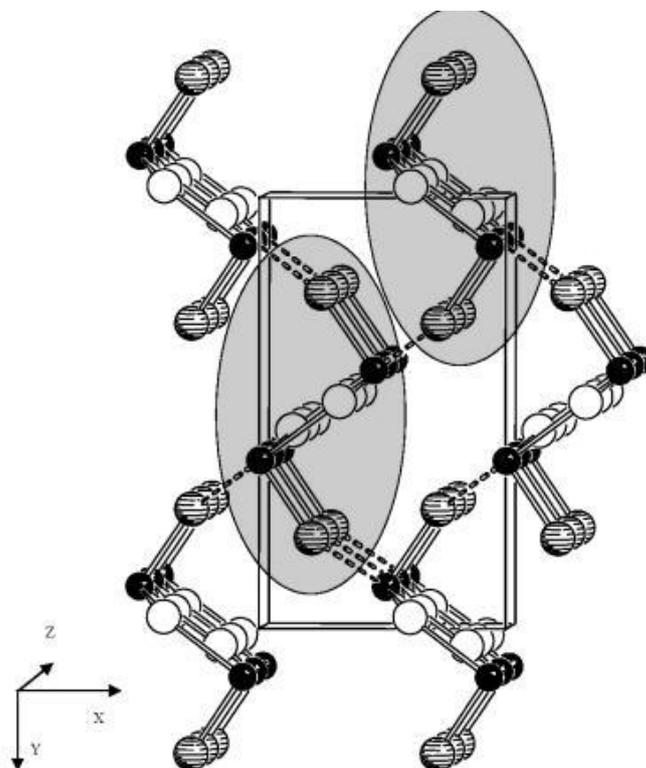


Figure I-5: Représentation tridimensionnelle de la phase $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ (la partie grisée correspond aux chaînes hélicoïdales de la fig. I-6).

En tenant compte uniquement des trois liaisons les plus courtes, une distance de 2,20 Å 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 LES sommets constituent des chaînes hélicoïdales infinies (fig. I-6).

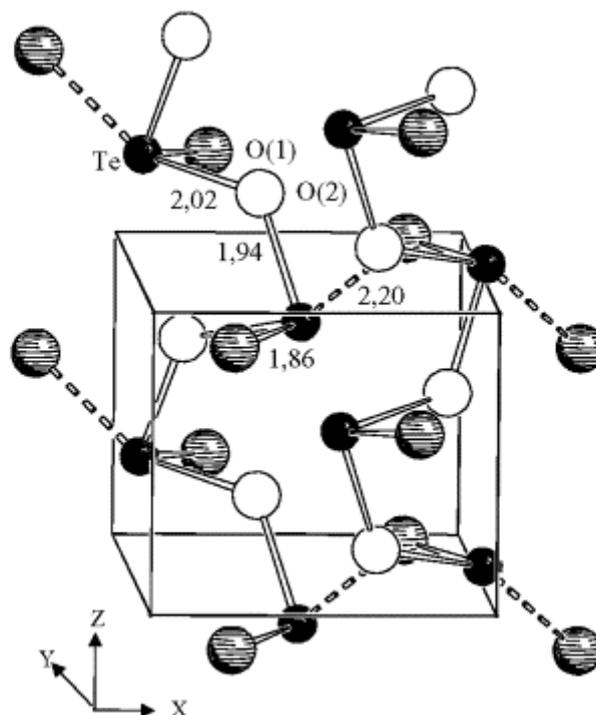


Figure I-6: Représentation des chaînes hélicoïdales infinies des la phase $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ (correspondant à la partie grisée de la fig. I-6).

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 (1,94-2,02 Å) et d'autres totalement asymétriques (1,86-2,20 Å). Le réseau formé est alors beaucoup moins régulier ce qui conduit à l'existence de chaînes hélicoïdales (fig. I-5.).

II-3-2-Propriétés vibrationnelles

La maille cristalline de la phase $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ (Orthorhombique : $\text{P}2_12_12_1$, D_2^4 , $Z=4$) contient quatre unités TeO_2 , soit douze atomes. Trente six branches de phonons sont donc attendues y compris les modes acoustiques

- . La théorie des groupes prévoit trente trois vibrations actives Raman et vingt-quatre vibrations actives infrarouges

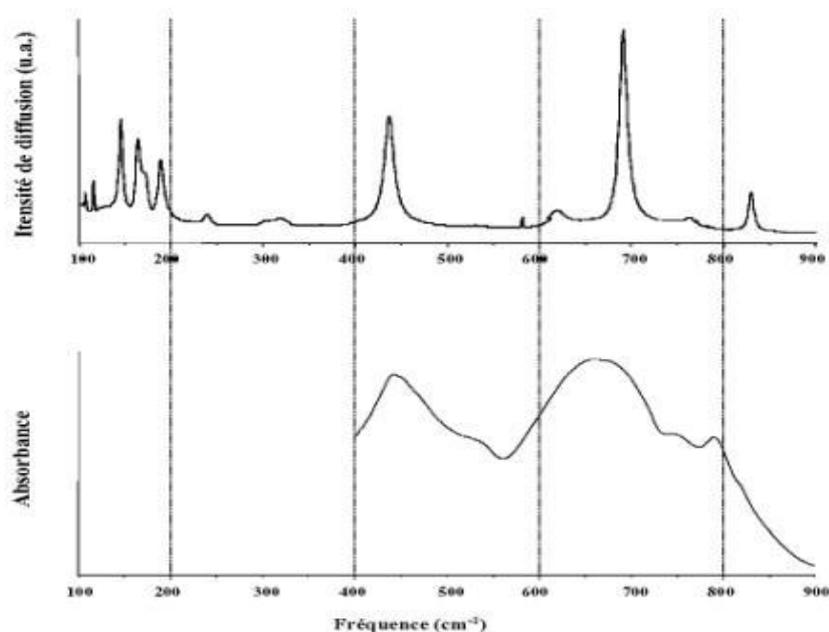


Figure I-7: (a) Spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$. (b) Spectre d'absorption infrarouge de la phase cristallisée $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$.

Le spectre expérimental de diffusion Raman de la phase cristallisée $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ présenté (fig.I-7.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 fréquences du spectre est dominée par une bande intense à 683 cm^{-1} , soit dans la même région que la bande dominant la partie haute fréquences 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. I-7. 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.

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

II-4-1-Propriétés structurales

La phase cristallisée métastable $\text{TeO}_2\text{-}\delta$ a été mise en évidence au laboratoire lors de l'étude de la 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, 42, 12]. 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 des atomes de tellure (96 k) et d'oxygène (32f) autour des positions idéales de la structure fluorine (respectivement 0,0,0 et - - -). Dans l'état actuel, le groupe d'espace associé à cette structure est celui du groupe $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ (O_h^5). Une vue en perspective du contenu atomique de la maille est présentée à la figure I-8. Cette structure, de type fluorine 'anti glass', repose pour l'essentiel, sur un réseau cationique régulier et présente, par contre, un désordre dans le sous réseau anionique [43-46].

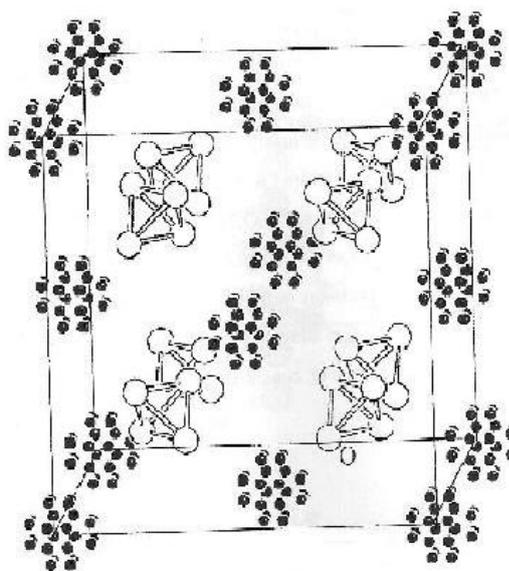


Figure I-8: Vue en perspective de la maille de $\text{TeO}_2\text{-}\delta$.

Dans cette structure on rencontre un environnement classique disphénoïde TeO_4 du tellure. En dépit de la délocalisation des sites cationiques et anioniques, la prise en compte des seules positions stériques possibles permet de dégager deux types d'associations possibles pour ces entités. La première association est présentée par le fait que deux entités TeO_4 partagent une arête et constituent ainsi un pont double.

La seconde correspond à une association par sommet et conduit à un pont simple (Te-O-Te) symétrique.

II-4-2-Propriétés vibrationnelles

Le spectre de diffusion Raman, publié précédemment (Fig.3d [8]) et présenté comme caractéristique de la phase cristallisée TeO_2 - δ , provient en fait d'un échantillon partiellement vitreux contenant des grains de paratellurite TeO_2 - α et de tellurite TeO_2 - β . De ce fait et devant l'instabilité de cette phase aucune étude vibrationnelle n'a vu le jour jusqu'à aujourd'hui.

III. Rappels structuraux et vibrationnels des composés du système TeO_2 - Tl_2O

III-1-Etude du système à l'équilibre

Deux études relatives aux équilibres de phases au sein du système Tl_2O - TeO_2 ont été menées quasiment à la même époque [47, 48] et ont abouti à des résultats radicalement différents. Dans les deux cas, les auteurs, 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), se sont limités à la partie riche en dioxyde de tellure du système Tl_2O - TeO_2 .

La première étude, réalisée par Pavlova et al. [47] 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) (Fig. I-9).

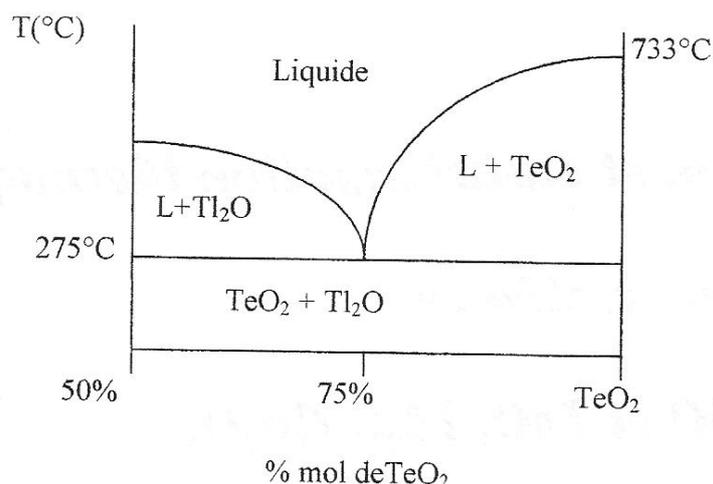


Figure. I-9: Diagramme de phases réalisé par Pavolva et al. [48]

Tandis que la seconde, réalisée par Pressigout et al. [48] par analyse radiocristallographique, a permis d'isoler et de caractériser trois composés cristallisés : Tl₂TeO₃, Tl₂Te₂O₅ et Tl₂Te₃O₇ [49-51]. Le composé Tl₂Te₂O₅ est annoncé comme dimorphe, il présente une transformation polymorphique réversible à environ 250°C.

Une étude postérieure, réalisée par Jeansannetas et al. [18] par analyse couplée, (calorimétrie différentielle et diffraction des rayons X en température), confirme les résultats de Pressigout et al. [48], à savoir l'existence des quatre composés cristallisés Tl₂TeO₃, Tl₂Te₂O₅ α et β et Tl₂Te₃O₇. Le diagramme de phase à l'équilibre du système Tl₂O-TeO₂ est présenté ci-après (fig. I-10) :

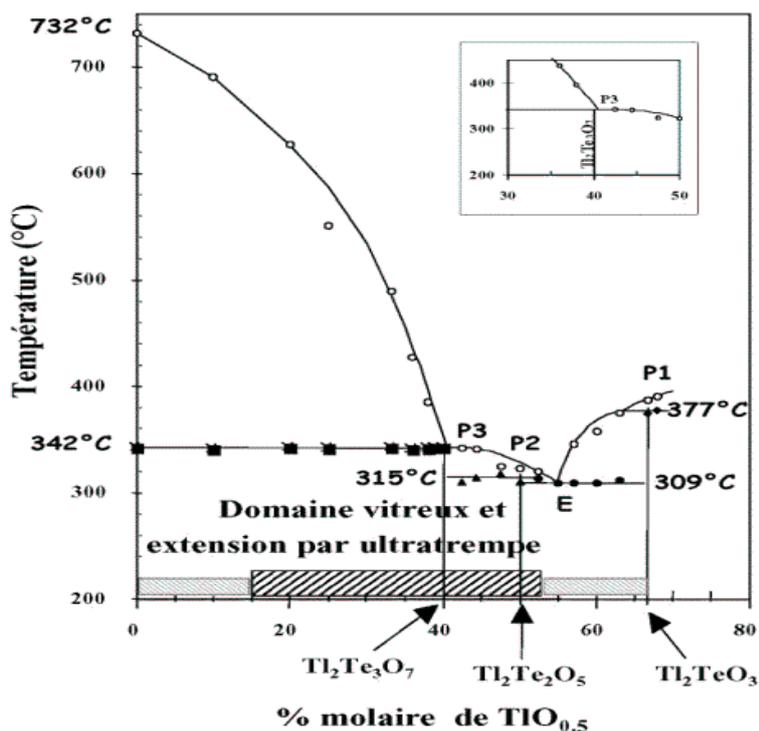


Figure. I-10: Diagramme de phases du système Tl_2O-TeO_2 à l'équilibre.

Quatre équilibres invariants qui traduisent l'existence d'un palier eutectique et de trois paliers péritectiques furent mis en évidence.

Tableau I-2: Récapitulatif des résultats obtenus par B. Jeansannetas pour le système TeO_2-Tl_2O [18].

Phases cristallisées			
Compositions	Type de fusion	Température de fusion (°C)	
$Tl_2Te_3O_7$	Non congruente	342	
$Tl_2Te_2O_5-\alpha$	Non congruente	315	
Tl_2TeO_3	Non congruente	377	
Equilibres invariants			
Composition (% en mole de $TlO_{0.5}$)	Nature	Température (°C)	Enthalpie (KJ/mol)
40	Peritectique $Tl_2Te_3O_7 \leftrightarrow L_{p3} + TeO_2\alpha$	342 +/- 5	53 +/- 2
50	Peritectique $Tl_2Te_2O_5 \leftrightarrow L_{p2} + Tl_2Te_3O_7$	315 +/- 5	Non déterminé
55	Eutectique	309 +/- 5	106 +/- 2
66,6	Peritectique $Tl_2TeO_3 \leftrightarrow L_{p3} + X$	377 +/- 5	15 +/- 2

En plus de ces 3 composés cristallisés du binaire, on ne doit pas oublier la phase TeO_2 - α ainsi que la phase Tl_2O .

III-1-1-La phase cristallisée Tl_2TeO_3 .

a. Propriétés structurales

* Variété α

La phase Tl_2TeO_3 (fig. I-11) cristallise dans le système orthorhombique de groupe d'espace Pbn (D_{2h}^4) avec les paramètres de maille suivants : $a=16,60(1)$ Å, $b=11,078(6)$ Å, $c=5,238(8)$ Å et $Z=8$ [49]. 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 Å) 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 $\text{Tl}(2)\text{O}_4$.

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. I-11).

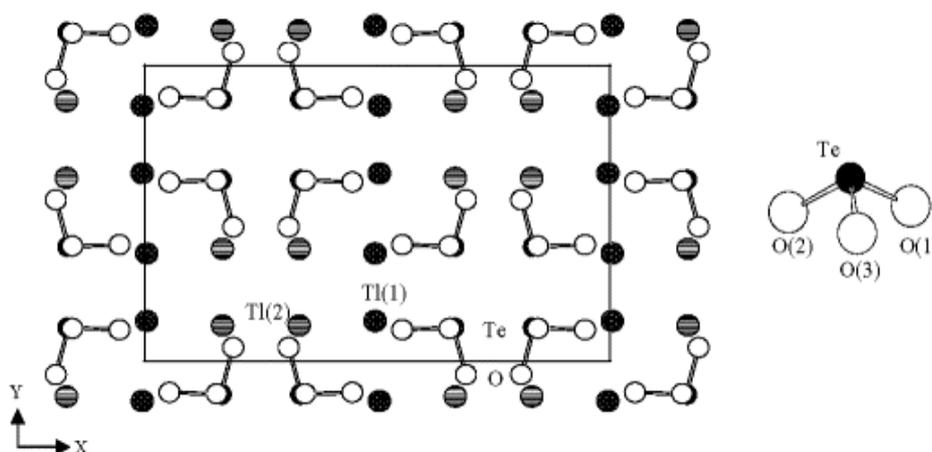


Figure. I-11: Projection dans le plan XOY de la structure de la phase cristallisée Tl_2TeO_3 .

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, , nous avons $n=k=1$ ce qui constitue le cas typique des ortho-anions isolés.

* Variété β

La phase Tl_2TeO_3 (fig. I-12) cristallise dans un système monoclinique de groupe d'espace $P2_1/C$ avec les paramètres de maille suivants : $a=8,9752(18)$ Å, $b=4,8534(6)$ Å, $c=11,884(2)$ Å et $Z=4$ [52]. Deux environnements différents sont observés pour les atomes présents dans cette structure. L'environnement des atomes de tellure est de type pyramide trigonale, autrement dit, nous sommes en présence d'ortho-anions $[\text{TeO}_3]^{2-}$ alors que celui du thallium est de type disphénoïde.

Chaque polyèdre de Thallium est connecté à trois unités de TeO_3 , pseudo tétraédrales, formant ainsi des couches perpendiculaire à l'axe cristallographique c

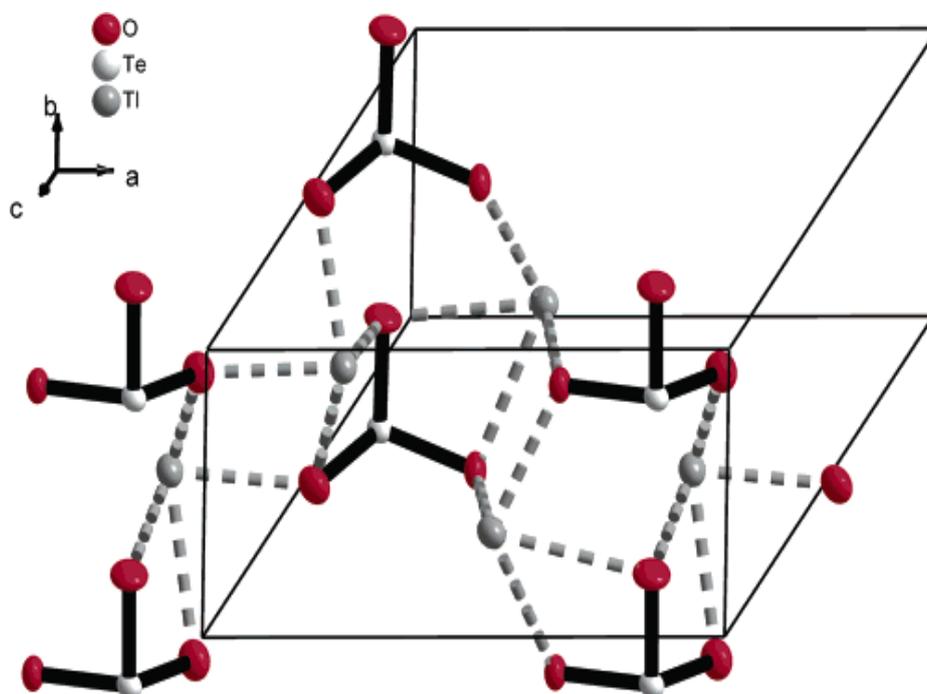


Figure. I-12: Projection dans le plan XOY de la structure de la phase cristallisée Tl_2TeO_3 .

b. Propriétés vibrationnelles [53]

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 A_g, B_g, G_g, H_g , y compris les trois modes acoustiques ($B_{1u}+B_{2u}+B_{3u}$). La théorie des groupes prévoit soixante douze vibrations actives en Raman (A_g, B_g, G_g, H_g) et cinquante et une vibrations actives en infrarouge (A_g, B_g, G_g, H_g).

La modélisation des spectres vibrationnels de la phase cristallisée Tl_2TeO_3 reproduit correctement l'absence de bande de vibration dans la région $350\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ (fig. I-15.a). 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 comporte huit ortho-anions isolés et seize cations Tl^+ . Nous allons donc retrouver les six mouvements de vibrations 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 vibrations dont quarante huit en dessous de 200 cm^{-1} et aucun ne se situe entre 350 et 600 cm^{-1} . Au-dessus de 600 cm^{-1} , dans l'intervalle $600\text{-}750\text{ cm}^{-1}$, 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 725 cm^{-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 vibrations situées dans la région $200\text{-}350\text{ cm}^{-1}$ sont reliées aux mouvements de déformation de ces pyramides. Les liaisons Tl-O les plus courtes ($2,5\text{-}2,7\text{ \AA}$) contribuent essentiellement aux bandes de vibration, toutes situées dans la région $120\text{-}200\text{ cm}^{-1}$, alors que la partie de la plus basse fréquence du spectre est dominée par la contribution des interactions inter-pyramidales O-O faibles.

L'attribution des bandes de vibration du spectre d'absorption infrarouge est similaire à celle du spectre Raman sauf qu'il n'y a plus que quarante cinq bandes de vibrations en dessous de 200 cm^{-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.

Bien que l'attribution des bandes dans les spectres vibrationnels de la phase cristallisée Tl_2TeO_3 a été menée avec succès au cours des études antérieures et a permis de comprendre les processus chimique de cette phase, il reste encore des problèmes au niveau de la reproduction des intensités et de l'éclatement de certaines bandes vibrationnelles.

III-1-2-La phase cristallisée $\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5$.

a. Propriétés structurales

* Variété α

La phase $\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{-}\alpha$ (fig.I-13.) 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 $Z=4$ [50]. 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), 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 $\text{Te}\langle\text{O}^0\rangle\text{Te}$ similaires à ceux observés dans la phase cristallisée tellurite, $\text{TeO}_2\text{-}\beta$. 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.

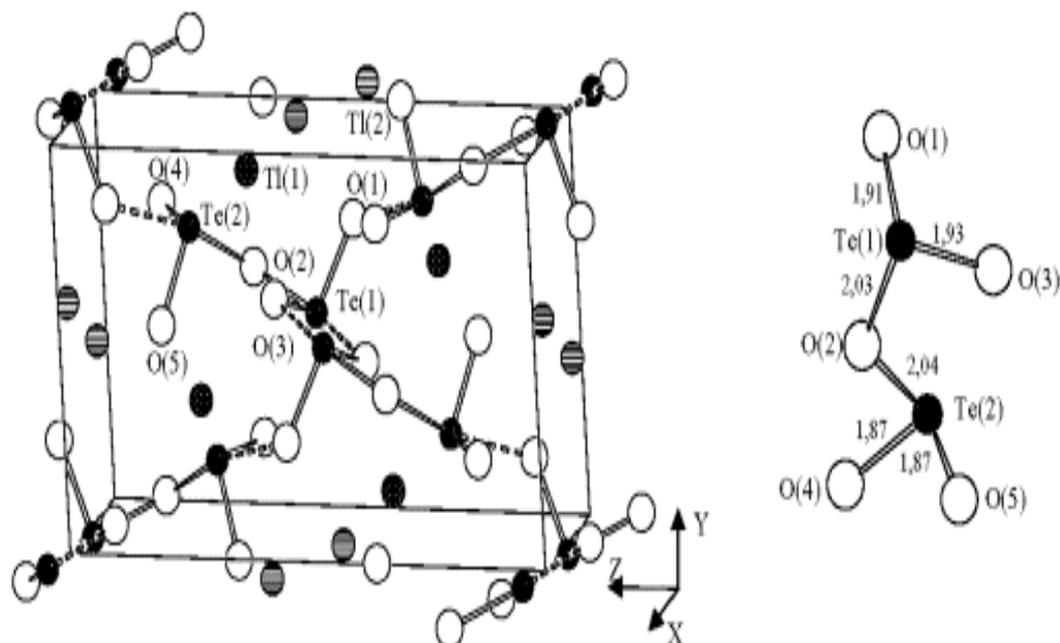


Figure. I-13: Représentation de la structure de la phase cristallisée $\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{-}\alpha$.

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 sont reliés entre eux par association d'un sommet et d'une face alternativement.

L'anion complexe annoncé par la formule générale est le diortho-anion $[\text{Te}_2\text{O}_5]^{2-}$. Suivant la formule 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 $\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{-}\alpha$ est construit à partir des briques élémentaires TeO_2 et $[\text{TeO}_3]^{2-}$, qui 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. I-13).

* Variété β

La phase $\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{-}\beta$ cristallise dans un système monoclinique de groupe d'espace $P2_1/c$ (C_{2h}^5) avec les paramètres de maille suivants : $a=11,291(6)$ Å, $b=5,293(3)$ Å, $c=22,58(1)$ Å, $\beta=90,39(5)$ et $Z=8$ [18]. 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 $\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{-}\beta$ 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 $\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{-}\alpha$.

b. Propriétés vibrationnelles [53]

* Variété α

La maille cristalline de la phase $\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{-}\alpha$ (Monoclinique : $P2_1/c$, C_{2h}^5 , $Z=4$) contient quatre unités $\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5$, 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 , y compris trois modes acoustiques (A_u+2B_u). La théorie des groupes prévoit cinquante quatre vibrations actives en Raman () et cinquante et une vibrations actives en infrarouge ().

Le spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée $\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{-}\alpha$ 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 $\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{-}\alpha$ plus de bandes que sur celui de la phase cristallisée Tl_2TeO_3 (fig. I-15.c) en raison d'une organisation à courte distance moins régulière.

Les huit bandes de vibrations calculées dans la partie hautes fréquences du spectre ($600\text{-}720\text{ cm}^{-1}$) sont attribuées à des combinaisons des mouvements d'élongations des liaisons Te-O terminales des diortho-anions $[\text{Te}_2\text{O}_5]^{2-}$. La bande la plus intense, observée à 664 cm^{-1} , correspond au mouvement d'élongation synchrone de toutes les liaisons terminales. Par contre, il est possible de 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 664 cm^{-1} et calculée à 635 cm^{-1} , correspond aux mouvements d'élongations synchrones, 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 vibrations attribuée au mouvement d'élongation des entités TeO_2 dans la phase cristallisée paratellurite.

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

Les bandes de vibrations situées au dessus de 200 cm^{-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).

* Variété β

Malheureusement, comme la phase cristallisée $\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{-}\beta$ n'est pas structurellement bien déterminée, il n'était pas possible de réaliser la modélisation des spectres vibrationnels de cette structure. Une analyse sérieuse des bandes de vibrations de cette structure est donc impossible. Néanmoins, il paraît évident que la bande intense située à 751 cm^{-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 $\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{-}\beta$ diffère de celle de la phase cristallisée $\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{-}\alpha$.

III-1-3-La phase cristallisée $Tl_2Te_3O_7$.

a. Propriétés structurales

La phase $Tl_2Te_3O_7$ (fig.I-14) cristallise dans un système triclinique de groupe d'espace P-1 (C_1^1) 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 $Z=2$ [31]. 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 2,22 \AA), représentées en pointillés fig. 13, l'anion complexe $[Te_3O_7]^{2-}$ apparaît. Un tel anion est constitué de trois pyramides trigonales non régulières (fig.I-14), 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.

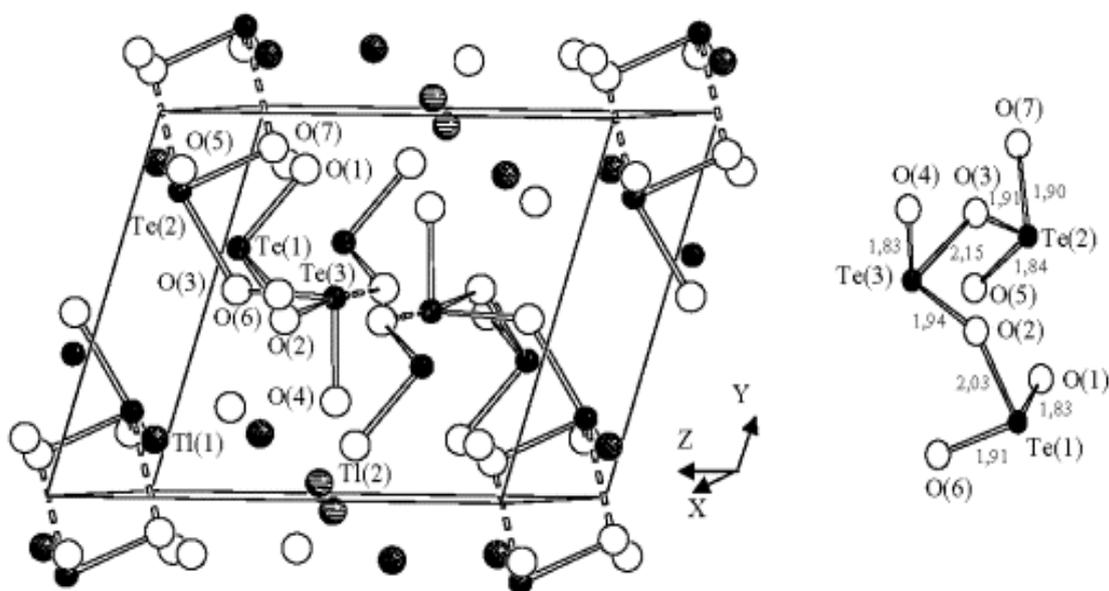


Figure. I-14: Représentation de la structure de la phase cristallisée $Tl_2Te_3O_7$.

L'anion complexe annoncé par la formule générale est l'anion $[\text{Te}_3\text{O}_7]^{2-}$. Suivant la formule $\text{Te}_n\text{O}_{3n-k}$, 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 dans un environnement de type pyramide trigonale.

b. Propriétés vibrationnelles [53]

La maille cristalline de la phase $\text{Tl}_2\text{Te}_3\text{O}_7$ (Triclinique : P-1, C_i^1 , Z=2) contient deux unités $\text{Tl}_2\text{Te}_3\text{O}_7$ 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 C_i^1 , y compris trois modes acoustiques ($3A_u$). La théorie des groupes prévoit trente six vibrations actives en Raman ($3A_g$) et trente trois vibrations actives en infrarouge ($3A_g$).

La partie hautes fréquences du spectre ($600\text{-}800\text{cm}^{-1}$) est attribuée à des mouvements d'élongation de certaines liaisons Te-O de l'anion complexe $[\text{Te}_3\text{O}_7]^{2-}$. Dans cet anion nous observons cinq liaisons terminales (comprises entre 1,830 et 1,910 Å) et quatre liaisons pontantes, qui forment des ponts asymétriques (1,921-2,08 Å et 1,943-2,032 Å). Les calculs de modélisation montrent que les bandes situées dans la plus haute région du spectre, entre 740 et 770 cm^{-1} (fig. I-15.d), sont dues aux sept liaisons les plus courtes (les cinq terminales et deux pontantes). La bande la plus intense de cette région, de fréquence 744 cm^{-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 $\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{-}\alpha$, les bandes de vibrations de la région $400\text{-}600\text{cm}^{-1}$ sont associées aux mouvements des ponts Te-O-Te intra-anions complexes et les vibrations de plus basse fréquence sont associées aux

mouvements de déformation de ces anions complexes et aux mouvements des cations lourds Tl^+ .

III-1-4-Etude des spectres vibrationnels des phases cristallisées du système TeO_2-Tl_2O

a. Spectres de diffusion Raman.

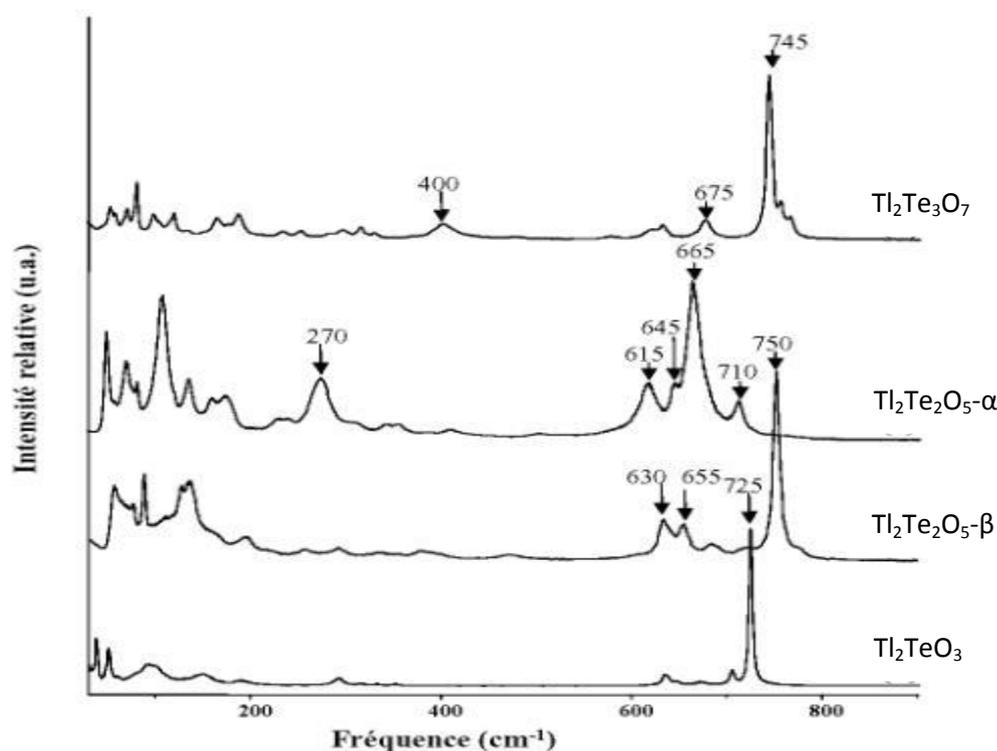


Figure. I-15: Spectres de diffusion Raman des différentes phases cristallisées du système TeO_2-Tl_2O .

Les spectres expérimentaux de diffusion Raman des phases cristallisées du système Tl_2O-TeO_2 présentés (fig. I-15) [53] s'étendent de 50 à 900 cm^{-1} . Ils sont tous caractérisés dans la partie haute ($600-800\text{ cm}^{-1}$) 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 vibrations 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 régions, nous avons modélisé les spectres de ces phases cristallisées.

En général, 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, qui sont les plus courtes ($<1,95\text{ \AA}$) des anions complexes décrits auparavant. La bande la plus intense de cette région correspond aux mouvements d'élongations synchrones 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, seules les vibrations symétriques 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 272 cm^{-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. Spectres d'absorption infrarouge.

Les spectres expérimentaux d'absorption infrarouge présentés (fig. I-16) [54] s'étendent de 400 à 1000 cm^{-1} . Le spectre d'absorption infrarouge de la phase cristallisée Tl_2TeO_3 est dominé par deux bandes situées à 625 cm^{-1} (accompagnées de deux épaulements à 634 et 665 cm^{-1}) et à 703 cm^{-1} (accompagnée d'un épaulement à 720 cm^{-1}). Deux autres maxima sont observés à 761 et à 880 cm^{-1} ; ce dernier étant de très faible intensité. L'absorption décroît de façon régulière depuis la bande intense située à 625 cm^{-1} jusqu'à 400 cm^{-1} .

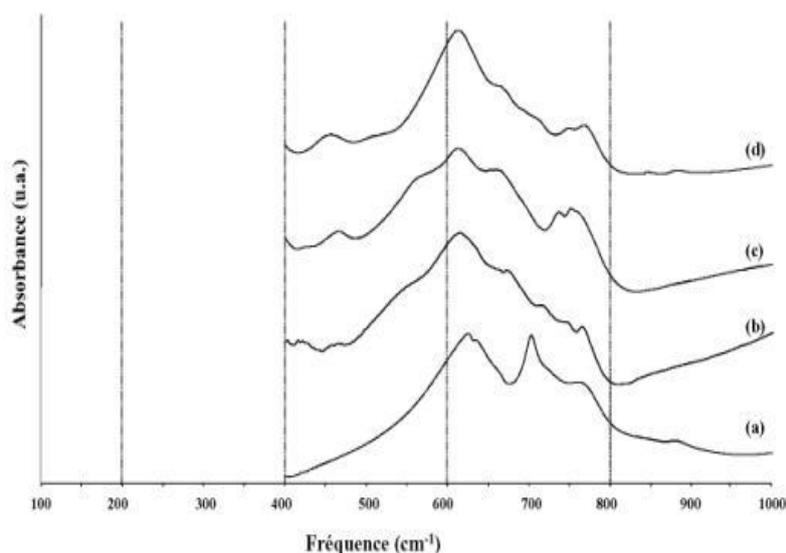


Figure. I-16: (a) Spectre d'absorption infrarouge de la phase cristallisée Tl_2TeO_3 . (b) Spectre d'absorption infrarouge de la phase cristallisée $Tl_2Te_2O_5-\beta$. (c) Spectre d'absorption infrarouge de la phase cristallisée $Tl_2Te_2O_5-\alpha$. (d) Spectre d'absorption infrarouge de la phase cristallisée $Tl_2Te_3O_7$.

Le spectre d'absorption infrarouge de la phase cristallisée $Tl_2Te_2O_5-\beta$ est dominé par une bande intense située à 614 cm^{-1} , accompagnée de deux épaulements à 652 et 700 cm^{-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 $Tl_2Te_2O_5-\alpha$ est proche de celui de la phase cristallisée $Tl_2Te_2O_5-\beta$. 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 $Tl_2Te_3O_7$ possède les mêmes caractéristiques générales que le spectre d'absorption infrarouge de la phase cristallisée $Tl_2Te_2O_5-\alpha$. 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 $Tl_2Te_3O_7$, 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 $Tl_2Te_2O_5-\alpha$ et les bandes de faible intensité, situées au-delà de 800 cm^{-1} , ne se retrouvent plus dans le cas présent.

III-2-Etude du système hors équilibre

III-2-1-Etendue du domaine vitreux.

Contrairement aux études à l'équilibre, les études du système TeO_2-Tl_2O hors équilibre sont nombreuses et les résultats sont globalement concordants. Toutefois les limites du domaine vitreux, étroitement liées aux conditions expérimentales utilisées (quantité de matière à vitrifier, type de creuset et vitesse de trempe) diffèrent notablement selon les auteurs (tableau. I-3).

Tableau 3-I: Etendue du domaine vitreux au sein du système TeO_2-Tl_2O selon différents auteurs.

Auteurs	Limites du domaine vitreux (% en mole de $TlO_{0.5}$)
W.Vogel et al. [55]	23%-55.5%
N.Mochida et al. [56]	5%-59.6%
T.Sekiya et al. [57]	0-66.6%
Yakhind et al. [58]	28.6%-57%
S.Rossignol [59, 60]	35%-50% ou 18%-50%
M.Dutreilh colas et al. [61]	15%-52% ou 0-63%

III-2-2-Cristallisation des échantillons vitreux

Le comportement à la cristallisation sous atmosphère contrôlée d'azote des divers échantillons vitreux a été suivi à la fois par thermodiffraction des rayons X et analyse calorimétrique différentielle. Les principaux résultats sont les suivants :

- ❖ Pour les échantillons de compositions comprises entre 15 et 40% en moles de $TlO_{0.5}$, $Tl_2Te_3O_7$ et $TeO_2\alpha$ se forment simultanément; la proportion de $Tl_2Te_3O_7$ augmentant lorsque le taux en $TlO_{0.5}$ croit. Lorsque la température croît les deux

phases disparaissent, au-dessus de 340°C pour $Tl_2Te_3O_7$ et dès la température du liquidus pour TeO_2 .

- ❖ Pour des compositions comprises entre 40 et 50% en mole de $TlO_{0.5}$, la cristallisation de $Tl_2Te_2O_5$ est d'abord observée entre 180 et 220°C, puis $Tl_2Te_3O_7$ se forme à 260°C.
- ❖ Pour la composition de 50% en moles de $TlO_{0.5}$, (composition correspondant à celle de la phase cristallisée $Tl_2Te_2O_5\alpha$ se forme dès 180°C et fond à 315°C. Une petite quantité de $Tl_2Te_2O_5\beta$ se forme lors du refroidissement rapide du mélange, confirmant ainsi que $Tl_2Te_2O_5\beta$ est une phase métastable se formant uniquement lors du refroidissement du liquide.
- ❖ Pour des compositions supérieures à 50% en moles de $TlO_{0.5}$, Tl_2TeO_3 et $Tl_2Te_2O_5\alpha$ se forment simultanément à 150°C. Leurs quantités respectives augmentent jusqu'à 309°C, température au-dessus de laquelle le mélange fond.

Tous les échantillons sont vitreux après refroidissement rapide à température ambiante in situ dans le four de thermodiffraction des RX en température, sauf pour la composition comportant 50% en mole de $TlO_{0.5}$ pour laquelle $Tl_2Te_2O_5\beta$ cristallise.

IV-Rappels bibliographiques sur le système TeO_2 - Tl_2O - Ag_2O

IV-1- Rappels bibliographiques sur le système TeO_2 - Ag_2O

IV-1-1-Etude du système à l'équilibre

a- Ag_2TeO_3

Plusieurs études relatives à l'équilibre de phase au sein du système Ag_2O - TeO_2 ont été menées et conduisent à la présence de plusieurs composés cristallisés tels qu' Ag_2TeO_3 [62], Ag_2TeO_4 [63], $Ag_2Te_2O_6$ [64], $Ag_2Te_4O_{11}$ [65], $Ag_2Te_2O_7$ [66] et Ag_4TeO_5 [64].

Dans ce manuscrit, seule la structure d' Ag_2TeO_3 sera présentée puisque les autres structures contiennent des atomes de tellure de valence +6.

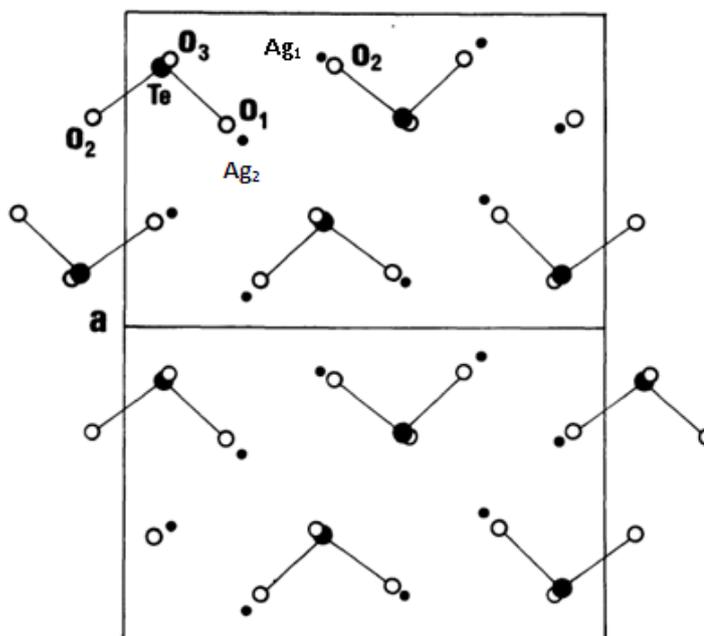


Figure. I-17 : Projection de la structure Ag_2TeO_3 suivant l'axe c.

La phase Ag_2TeO_3 (fig.I-17) cristallise dans un système monoclinique de groupe d'espace $P2_1/a$ avec les paramètres de maille suivants : $a=7,000(2)$ Å, $b=10,509(5)$ Å, $c=4,911(2)$ Å, $\beta=91,51(5)^\circ$ [62].

Dans la figure I-17, en reliant les atomes d'oxygène entre eux respectivement aux cotes $Z = 0,36 ; 0,23 ; 0,25$ et $Z = 0,64 ; 0,75 ; 0,77$, on voit apparaître deux couches d'octaèdres d'atomes d'oxygène. Ces octaèdres sont centrés sur des atomes métalliques aux cotes 0,25 et 0,75. La structure peut donc être décrite par ces deux couches d'octaèdres qui s'étendent suivant le plan (a, b). Ces deux couches s'imbriquent l'une dans l'autre pour former une charpente tridimensionnelle où tous les octaèdres MeO_6 ont des arêtes communes. Ainsi, la structure d' Ag_2TeO_3 est une déformation de la structure de NaCl. Nous remarquons qu'il y a trois distances courtes $\text{Te} - \text{O}$ à 1,87 Å en moyenne et trois distances longues $\text{Te} - \text{O}$ à 3,00 Å. La géométrie du groupement TeO_3 est bien celle rencontrée dans tous les tellurites. Mais ici, à cause de l'équivalence des distances $\text{Te} - \text{O}$ longues, nous pouvons affirmer que la paire libre du tellure interagit avec les trois atomes d'oxygène à 3,00 Å.

b- Diagramme de phase

Une étude relative aux équilibres de phases au sein du système $\text{TeO}_2\text{-Ag}_2\text{O}$ a été reprise par S.R.Bharadwaj et al. [67] en 1989 et a proposé le diagramme à eutectique simple présenté à la figure I-18.

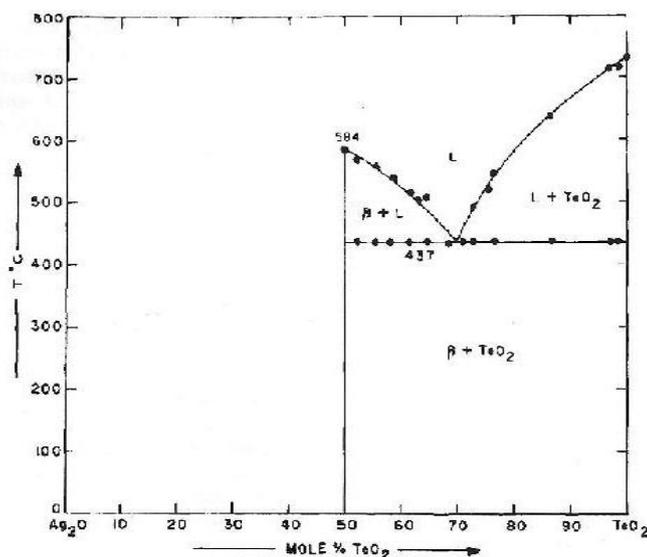


Figure. I-18: Diagramme de phases à l'équilibre du système $\text{TeO}_2\text{-Ag}_2\text{O}$.

IV-1-2-Etude du système hors équilibre

En 1980, Iwadate [68] fut parmi les premiers à effectuer une étude des verres du système $\text{TeO}_2\text{-Ag}_2\text{O}$. Celle-ci sera considérée ultérieurement comme référence.

Ces résultats ont conduit J. Dexpert [69] à reprendre l'étude de ce système. L'ensemble de ces résultats est répertorié dans le tableau. I-4.

Tableau I-4: Etendue du domaine vitreux au sein du système $\text{TeO}_2\text{-Ag}_2\text{O}$ suivant différents auteurs.

Auteurs	Limites du domaine vitreux (% en mole d' $\text{AgO}_{0.5}$)
J.Dexpert-Ghys et al. [69]	14-46.5%
Y.Iwadate et al. [68]	0-17.6%
El Mallawany et al. [70]	10-20%

IV-2- Rappels bibliographiques sur le système Tl_2O-Ag_2O

IV-2-1-Etude du système à l'équilibre

A notre connaissance, aucune phase cristallisée synthétisée à partir des deux oxydes Tl_2O et Ag_2O n'a été observé.

IV-2-2-Etude du système hors équilibre

En 1986, C. Spurcaci et al. [71] furent les premiers à effectuer une étude des verres du système Tl_2O-Ag_2O . Aucun verre n'a été synthétisé à partir de ces deux oxydes. En revanche, des verres sont obtenus par ajout d'un troisième oxyde. C'est le cas dans les systèmes $Ag_2O-Tl_2O-B_2O_3$ [71].

V-Rappels bibliographiques sur le système $TeO_2-Tl_2O-CeO_2$

V-1- Rappels bibliographiques sur le système TeO_2-CeO_2

V-1-1-Etude du système à l'équilibre

Toutes les études menées sur le système TeO_2-CeO_2 ont permis de mettre en évidence plusieurs phases cristallisée $CeTe_2O_6$, Ce_2TeO_2 et $Ce_2Te_4O_{11}$.

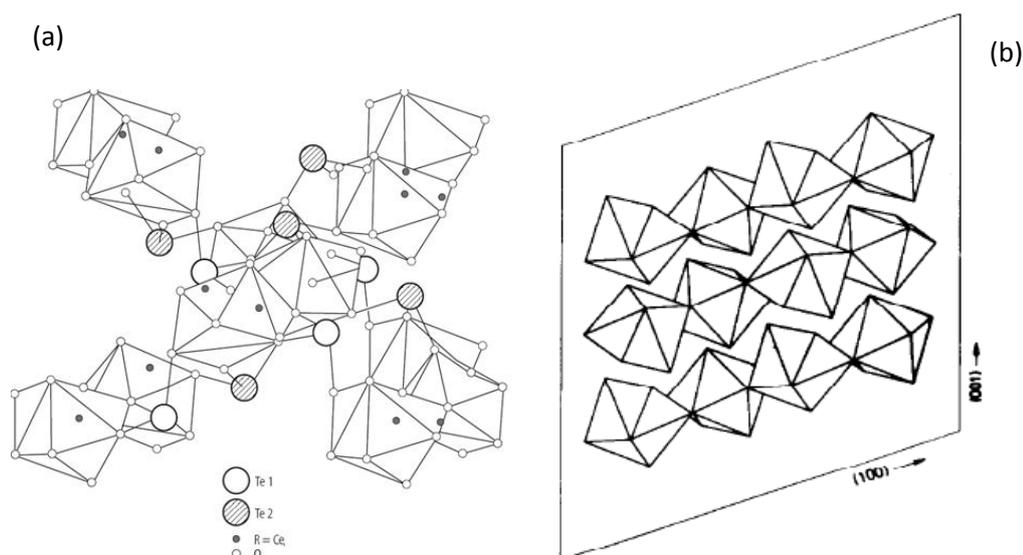


Figure. I-19: (a)Modèle structural du composé $CeTe_2O_6$, (b) chaînes de polyèdres de CeO_8 parallèle à l'axe C.

La phase CeTe_2O_6 (fig. I-19) cristallise dans un système monoclinique de groupe d'espace $P 2_1/n$ avec les paramètres de maille suivants : $a=7,0197(8) \text{ \AA}$, $b=11,0434(8) \text{ \AA}$, $c=7,3327(1) \text{ \AA}$ et $\beta=108,007(8)^\circ$.

Le modèle structural du composé CeTe_2O_6 est présenté à la fig. I-19. La coordination huit des ions Ce^{4+} peut être décrite comme un prisme trigonale à deux faces rectangulaires (fig. I-19.b). L'atome de tellure est entouré de trois atomes d'oxygène dans un environnement de type pyramide trigonale.

La structure est alors construite au moyen de chaînes de polyèdres déformés de CeO_8 en zigzag parallèles à l'axe a. Ces chaînes infinies $(\text{CeO}_6)_n^{8n-}$ sont reliées entre elles par des atomes de tellure.

V-1-2-Etude du système hors équilibre

En 1988, Y.Dimitriev et al. ont étudié le système TeO_2 - CeO_2 en chauffant à 1000°C et pendant 20 min un mélange équimolaire $\text{TeO}_2/\text{CeO}_2$, les échantillons sont ensuite très vite trempés ($1000^\circ\text{C}/\text{min}$) par la technique des rouleaux. Or, ces conditions n'ont pas donné de verres. Mallawany et al [70] ont part la suite, repris cette étude et ont mis en évidence des verres. L'ensemble de ces résultats est répertorié dans le tableau I-5.

Tableau I-5: Etendue du domaine vitreux au sein du système TeO_2 - CeO_2 suivant différents auteurs.

Auteurs	Limites du domaine vitreux (% en mole de CeO_2)
Y.Dimitriev et al [72].	Pas de verres
El Mallawany et al. [70]	5-15%

V-2-Rappels bibliographiques sur le système Tl_2O-CeO_2

Malgré une recherche bibliographique, aucune étude, aucun verre et aucune phase cristallisée n'ont été répertoriés dans ce système.

Références chapitre I

- [1]. H.Beyer, 1967. 124(3): p. 228-237.
- [2]. A.F.Wells, handbook Structural Inorganic Chemistry. 4th edition ed. 1975.
- [3]. O.Lindqvist, Acta Chemica Scandinavica (1947-1973), 1968. 22(3): p. 977-982.
- [4]. P.A.Thomas, Journal of Physics C: Solid State Physics, 1988. 21(25): p. 4611-4627.
- [5]. T.G.Worlton, and R.A. Beyerlein, Physical Review, 1975. B12 (5): p. 1899-1907.
- [6].S.Blanchandin, P. Marchet, P. Thomas, J.C. Champarnaud-Mesjard, B. Frit, and A. Chagraoui, Journal of Materials Science, 1999. 34(17): p. 4285-4292.
- [7].J.-C.Champarnaud-Mesjard, S. Blanchandin, P. Thomas, A.P. Mirgorodsky, T. Merle-Mejean, and B. Frit, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2000. 61: p. 1499-1507.
- [8]. A.P.Mirgorodsky, T. Merle-Mejean, J.-C. Champarnaud, P. Thomas, and B. Frit, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2000. 61(501-509).
- [9]. A.Chagraoui, Matériaux cristallisés et amorphes appartenant au système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2\text{-WO}_3$: structures et propriétés. 1996, Thèse de l'université Hassan II-Mohammedia (Maroc). p. 186.
- [10]. L.G.Liu, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1987. 48(8): p. 719-722.
- [11]. A. Jayaraman, and G.A. Kourouklis, Pramana, 1991. 36(2): p. 133-141.
- [12]. S. Blanchandin, Etude cristallographique de quelques phases cristallisées et vitreuses appartenant aux systèmes $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$ et $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Bi}_2\text{O}_3$. 2000, Université de Limoges. p. 150.
- [13]. B.O. Loopstra, and K. Goubitz, Acta Crystallographica, Section C: Crystal Structure Communications, 1986. C42 (5): p. 520-523.
- [14]. D. Cachau-Herreillat, A. Norbert, M. Maurin, and E. Philippot., Journal of Solid State Chemistry, 1981. 37(3): p. 352-361.
- [15]. L. Andersen and J. Moret, Acta Crystallographica, Section C: Crystal Structure Communications, 1983. C39 (2): p. 143-145.

- [16]. C. Platte and M. Troemel, *Acta Crystallographica, Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 1981. B37 (6): p. 1276-1278.
- [17]. M.G. Johnston and W.T.A. Harrison, *Acta Crystallographica, Section E: Structure Reports Online*, 2002. E58 (7): p. i59-i61.
- [18]. B. Jeansannetas, *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.
- [19]. M. Troemel, *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*, 1975. 418(2): p. 141-144.
- [20]. J. Wroblewska, A. Erb, J. Dobrowolski, and W. Freundlich, *Revue de Chimie Minerale*, 1979. 16 (2): p. 112-123.
- [21]. F. Folger, *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*, 1975. 411(2): p. 103-110.
- [22]. B.O. Loopstra and K. Goubitz, *Acta Crystallographica, Section C: Crystal Structure Communications*, 1986. C42 (5): p. 520-523.
- [23]. L. Andersen, O. Lindqvist, and J. Moret, *Acta Crystallographica, Section C: Crystal Structure Communications*, 1984. C40 (4): p. 586-589.
- [24]. M. Kocak, C. Platte, and M. Troemel, *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*, 1979. 453: p. 93-97.
- [25]. K. Kohn, K. Inoue, O. Horie, and S. Akimoto, *Journal of Solid State Chemistry*, 1976. 18 (1): p. 27-37.
- [26]. J.D. Grice. *Canadian Mineralogist*, 1989. 27 (1): p. 133-136.
- [27]. P. Sciau, J. Lapasset, and J. Moret, *Acta Crystallographica, Section C: Crystal Structure Communications*, 1986. C42 (12): p. 1688-1690.
- [28]. B. Frit, D. Mercurio, P. Thomas, and J.C. Champarnaud-Mesjard, *Zeitschrift fuer Kristallographie - New Crystal Structures*, 1999. 214 (4): p. 439-440.
- [29]. S.F. Meier, F.A. Weber, R.J. Glaser, and T. Schleid, *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*, 2001. 627 (11): p. 2448-2450.
- [30]. M.L. Lopez, M.L. Veiga, A. Jerez, and C. Pico, *Powder Diffraction*, 1992. 7(1): p. 32-33.

- [31]. Y. Arnaud, M.T. Averbuch-Pouchot, A. Durif, and J. Guidot, *Acta Crystallographica, Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 1976. B32 (5): p. 1417-1420.
- [32]. J.C.J Bart, and N. Giordano., *Gazzetta Chimica Italiana*, 1979. 109 (1-2): p. 73-92.
- [33]. V.M.Goldschmidt, T. Barth, D. Holmsen, G. Lunde, and W. Zachariasen, *Skrifter Norske Videnskaps-Akad. Oslo, Mat.-Nat. Kl.*, 1926. 1: p. 1-21.
- [34]. B.Stehlik, and L. Balak, *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 1949. 14: p. 595-607.
- [35]. J.Leciejewicz, *Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie*, 1961. 116: p. 345-353.
- [36]. I.P.Kondratyuk, L.A. Muradyan, Y.V. Pisarevskii, and V.I. Simonov, *Kristallografiya*, 1987. 32(3): p. 609-617.
- [37]. C.Hormillosa, S. Healy, and S. Tamon, *Bond Valence Calculator*. 1993, Institute for Materials research, McMaster University, Hamilton, Ontario, Canada: Hamilton.
- [38]. T.Wilson, *Confocal Microscopy*. 1990: Academic Press Limited. 426 pages.
- [39]. P.Dhamelincourt, J. Barbillat, and M. Delhayé, *Laser confocal Raman microspectrometry*. *Spectroscopy Europe*, 1993. 5(2): p. 16.
- [40]. V.Lemos, F. Cerdeira, and M. Cardona, *Physica Status Solidi B*, 1978. 88(1): p. 199-206.
- [41]. T.Sekiya, N. Mochida, A. Ohtsuka, and M. Tonokawa, *Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi*, 1989. 97(12): p. 1435-1440.
- [42]. S.Blanchandin, P. Thomas, P. Marchet, J.C. Champarnaud-Mesjard, and B. Frit, *Journal of Materials Chemistry*, 1999. 9: p. p1785-1788.
- [43]. M.Troemel, W. Huetzler, and E. Muench, *Journal of the Less-Common Metals*, 1985. 110: p. 421-424.
- [44]. G.Blasse, G.J. Dirksen, E.W.J.L. Oomen, and M. Troemel, *Journal of Solid State Chemistry*, 1986. 63(2): p. 148-153.
- [45]. M.Troemel, *Zeitschrift fuer Kristallographie*, 1988. 183(1-4): p. 15-26.
- [46]. U.Delicat, K. Gruber, A. Puettnner, E.J. Zehnder, and M. Troemel, *Journal of Solid State Chemistry*, 1993. 102(1): p. 209-212.

- [47]. T.M.Pavlova, K.K.Samplavskaya, M.Kh.Karapet'yants, Yu.M.Khozainov, Neorg. Materi. , 1976, 12 (10), 1891-1893.
- [48]. R.Pressigout, and B. Frit, Revue de Chimie Minerale, 1977. 14(3): p. 300-310.
- [49]. B.Frit, D. Mercurio, P. Thomas, and J.C. Champarnaud-Mesjard, Zeitschrift fuer Kristallographie, 1999. 214(4): p. 439-440.
- [50]. B.Jeansannetas, P. Thomas, J.C. Champarnaud-Mesjard, and B. Frit, Materials Research Bulletin, 1998. 33(11): p. 1709-1716.
- [51]. B.Jeansannetas, , P. Thomas, J.C. Champarnaud-Mesjard, and B. Frit, Materials Research Bulletin, 1996. 32(1): p. 51-58.
- [52]. F. Rieger and A.V. Mudring, inorganic chemistry, 2007.46, 446-452.
- [53]. A.P.Mirgorodsky, T. Merle-Mejean, P. Thomas, J.C. Champarnaud-Mesjard, and B. Frit, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2002. 63(4): p. 545-554.
- [54]. O.Noguera, Propriétés structurales, vibrationnelles et diélectriques de matériaux à base d'oxyde de tellure. 2003, Université de Limoges: Limoges
- [55]. W.Vogel, H.Burger, F.Folger, G.Winterstein, H.K.Ratzenberger, C.Ludwig, Silikatechnik, 1974. 25, 206-207.
- [56]. N.Mochida, K.Takahashi, K.Nakata, S.Shibusawa, Yogyo-Kyokai-Shi, 1978. 86 (7), 317-326.
- [57]. T.Sekiya, N.Mochida, A.Ohtsuka, M.Tonokawa, Journal of Non-Cryst. Solids, 1992. 144, 128-144.
- [58]. A.K.Yakhind, Journal of the American Ceramic Society, 1966. 49 (12), 670-675.
- [59]. S.Rossignol, Sur de nouveaux verres oxyiodés conducteurs de l'ion Ag^+ , Université de Bordeaux, 1994.
- [60]. S.Rossignol, J.Portier, J.Dexpert-Ghys, B.Piriou, Journal of Non-Crystal. Solids, 1993.162, 244-252.
- [61]. M.Dutreilh-Colas, P.Thomas, J.C.Champarnaud-Mesjard, Physics and Chemistry of Glasses, 2003. 44(5), 349-352.
- [62]. R.Masse, J.C.Guitel and I.Tordjman, Materials Research Bulletin, 1980.15.
- [63]. W.Klein, J.Curda, E.-M.Peters,M.Jansen, Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie,2005. 631, 723.

- [64]. M.Weil, Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie, 2007. 1217-1222.
- [65]. W.Klein, J.Curda, E.-M.Peters, M.Jansen, Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie, 2005. 631, 2893.
- [66]. W.Klein, J.Curda, E.-M.Peters, M.Jansen, Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie, 2006. 632, 1508-1531.
- [67]. S.R.Bharadwaj and G. Chattopadhyay, Journal of solid state chemistry, 1989.80, 256-265.
- [68]. Y. Iwadate, M. Susuki, T. Hattori, K. Fukushima, S. Nishiyama, M. Misawa, T. Fukunaga, K. Itoh, Journal of Alloys and compounds, 2005.389, 229-233.
- [69]. J. Dexpert-Ghys, B. Piriou, S. Rossignol, J. M.Reau, B. Tanguy, J.J. Videau and J. Portier, Journal of Non-Cryst.Solids,170,167,1994.
- [70]. RA.H. El-Malawany, handbook tellurite glasses, 2002, 9.
- [71]. C. Sparcaci and T.P. Negreanu, Journal of Non-Crystalline solids, 1986.84, 105-113.
- [72]. Y. Dimitriev, J.C.J. Bart, I. Ivanova and V. Dimitriev, Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie, 1988. 562, 175-185.

Chapitre II : Techniques expérimentales

I-Produits de départ.

Plusieurs composés, se présentant sous différentes formes (oxydes, carbonates ou phase en poudre), ont été utilisés pour élaborer les échantillons vitreux ou cristallisés des systèmes $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O-Ag}_2\text{O}$ et $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O-CeO}_2$ présentés dans cette thèse.

I-1-Le dioxyde de tellure : TeO_2 .

La variété paratellurite $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ utilisée pour la synthèse des matériaux vitreux peut se préparer par plusieurs manières :

- par oxydation du tellure par O_2 , $\text{HNO}_3\text{...}$ [1-3].
- par décomposition thermique des anhydrides telluriques (TeO_3) ou de l'acide orthotellurique (H_6TeO_6) [4].
- par action du peroxyde d'azote sur le dichlorure de tellure [5].
- par hydrolyse des tetrachlorures, tetrabromures et nitrate basique de tellure [6, 7].
- par action d'un acide sur un tellurite [6].
- par réduction de l'acide orthotellurique [8].

Dans notre cas, 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°C pendant 24 heures. Il se produit alors la réaction suivante :



I-2-Le monoxyde d'argent (Ag_2O)

Le monoxyde d'argent utilisé lors des synthèses des tellurites d'argent est un produit commercial (99% de pureté) stable à l'air.

I-3-Le dioxyde de cérium (CeO₂)

Il est insoluble dans l'eau et modérément soluble en milieu acides minéraux forts. CeO₂ est légèrement hygroscopique et absorbera un peu d'humidité et de CO₂ de l'atmosphère. Le dioxyde de cérium utilisé pour les synthèses est commercialisé par la société Aldrich et de pureté 99.9%.

I-4-Le carbonate de thallium (Tl₂CO₃)

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.

I-5-Le tellurite de thallium(Tl₂TeO₃)

Tl₂TeO₃ est préparé à partir d'un mélange approprié de TeO₂ et de Tl₂CO₃ selon la réaction :



Le mélange est placé dans un creuset en or, sous courant d'azote pur et sec, afin d'éviter l'oxydation du Tl(I) en Tl(II). Le traitement thermique consiste en un chauffage à 5°C/min jusqu'à 350°C suivi d'un palier de 18 h à cette température, puis en un refroidissement à la même vitesse (5°C/min) jusqu'à la température ambiante.

I-6-Le tellurite d'argent (Ag₂TeO₃)

Ag₂TeO₃ est préparé en plaçant un mélange finement broyé d'Ag₂O et de TeO₂, dans les proportions 1:2, dans une nacelle en platine. Le mélange est chauffé à 2°C/min jusqu'à 500°C pendant 12 h sous flux d'azote, puis suivi d'un refroidissement à la même vitesse (2°C/min) jusqu'à la température ambiante. Le mélange est retiré puis réchauffé avec le même programme.

I-7-Le tellurite de cerium (CeTe_2O_6)

CeTe_2O_6 est préparé en plaçant un mélange finement broyé d'oxyde de cérium et d'oxyde de tellure, dans les proportions 1:2, dans une nacelle platine. Le mélange est chauffé à 500°C pendant 12h, sous flux d'azote, puis refroidi à la même vitesse (2°C/min) jusqu'à la température ambiante.

II. Conditions de synthèse

II-1-Préparations des compositions vitreuses au sein des systèmes

$\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O}$, $\text{TeO}_2\text{-Ag}_2\text{O}$, $\text{TeO}_2\text{-CeO}_2$, $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O- Ag}_2\text{O}$ et

$\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O-CeO}_2$

Les produits de départ TeO_2 , Ag_2O , Tl_2CO_3 et CeO_2 sont mélangés dans des proportions définies dans un mortier en agate, puis placés dans des nacelles en platines. L'ensemble des domaines vitreux a été déterminé à 800°C. Les échantillons sont maintenus pendant 20 minutes à 800°C puis subissent une trempe sévère à environ -15°C (mélange eau, glace, éthanol, NaCl). Une pesée systématique des échantillons, avant et après chauffage, permet de vérifier que l'intégrité du mélange réactionnel est maintenue.

II-2-Préparations des pastilles vitreuses au sein des systèmes $\text{TeO}_2\text{-}$

Tl_2O , $\text{TeO}_2\text{-Ag}_2\text{O}$, $\text{TeO}_2\text{-Ag}_2\text{O}$ et $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O- Ag}_2\text{O}$

Pour des compositions choisies du domaine vitreux, les produits de départ TeO_2 , Tl_2CO_3 et Ag_2O sont mélangés en proportions définies puis broyés dans un mortier en agate et placés dans des creusets de platine. Deux types d'échantillons ont été préparés: ceux chauffés à 800°C, pendant environ 15 mn, et ceux chauffés à 800°C, pendant 10 h, de manière à améliorer l'homogénéisation du mélange tout en s'affranchissant des risques d'évaporation des divers constituants. Les verres sont obtenus par trempe en écrasant le liquide préalablement coulé entre deux blocs de laiton préchauffés. Un anneau de laiton de diamètre 9,5 mm et d'épaisseur 3 mm est utilisé pour fabriquer les pastilles. Cette méthode de préparation des verres est appelée "méthode du marteau et de l'enclume". La vitesse de refroidissement du mélange pour

l'obtention du verre est estimée d'après Malugani et al à 104°C/s [9]. Pour augmenter la tenue mécanique des verres et éliminer les contraintes, un recuit à une température de 100°C inférieure à la température de transition vitreuse est effectué systématiquement pendant une heure, suivi d'un refroidissement à une vitesse de 2°C/min, jusqu'à la température ambiante

II-3-Préparations des pastilles vitreuses au sein des systèmes TeO₂-ZnO, et TeO₂-ZnO-Ag₂O

Les pastilles vitreuses ont été synthétisées dans des creusets en platine dans des conditions expérimentales retenues : chauffage à 700°C, pendant 15 min, puis trempées entre deux blocs en laiton préchauffé). Un recuit semble indispensable pour améliorer la tenue mécanique.

II-4-Préparation de la nouvelle phase AgTlTeO₃.

La phase AgTlTeO₃ est préparée à partir de mélanges constitués de Tl₂TeO₃ et d'Ag₂TeO₃ 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 jusqu'à 600°C pendant une douzaine d'heures sous flux d'azote. Un refroidissement très lent (0,02°C/min), précédant le retour à la température ambiante, a permis d'obtenir des monocristaux.

III. Méthodes d'analyses

III-1-Caractérisation structurale

III-1-1-Analyse par diffraction des RX sur poudre

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

— . 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, permet de caractériser la structure du matériau utilisé.

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.

L'identification préliminaire des composés pulvérulents a été réalisée par analyse radiocristallographique, à l'aide d'un diffractomètre Brüker D5000 utilisant la radiation $K\alpha$ du cuivre et équipé d'un monochromateur arrière en graphite. La suite de programmes DIFFRAC+ et la base de données PDF-4 [10] sont utilisées pour l'identification des phases obtenues.

III-1-2-Détermination structurale sur monocristal

La diffraction des rayons X sur monocristal est utilisée comme une technique principale pour identifier les composés déjà préparés et déterminer leurs caractéristiques cristallographiques ainsi que l'arrangement atomique.

a-Choix du cristal

Pour obtenir, sans ambiguïté, un grand nombre de rayons diffractés et mesurer leurs intensités, les monocristaux choisis doivent satisfaire à des critères de dimension et de forme.

*Monocristallinité:

Le cristal choisi doit être monocristallin. Pour cela, il doit présenter des contours nets et transmettre uniformément la lumière polarisée d'un microscope polarisant.

*Dimensions du cristal:

Quand un faisceau de rayons X traverse un cristal, son intensité est atténuée par absorption. Par conséquent, le phénomène d'absorption impose de limiter la taille du cristal. Un cristal suffisamment gros permet d'augmenter l'absorption et d'avoir des taches de réflexions de grandes tailles, par contre un cristal trop mince ne diffracte pas suffisamment. Pour cela, on est obligé d'imposer une certaine épaisseur optimale, e_{op} , qui satisfait la relation :

$$e_{op} = 2/\mu \quad (\mu : \text{Coefficient d'absorption linéaire})$$

$$\mu = d(\sum (\mu / \rho)_i m_i / M)$$

d: densité du composé.

i : l'élément qui constitue le composé.

μ / ρ : coefficient d'absorption massique.

m_i : masse de l'élément i.

M : masse molaire du composé.

b-Description du diffractomètre automatique CCD

L'avantage de l'utilisation du diffractomètre Nonius Kappa est sa rapidité de mesure. Ce diffractomètre comporte une source de rayons X, un monochromateur à lame de graphite orientée suivant le plan (002), il permet de sélectionner la longueur d'onde K_α du molybdène. Trois axes (Omega, Kappa, Phi) pour le cristal, le quatrième axe θ pour positionner le détecteur des rayons X. Ce détecteur bidimensionnel est

placé à une distance de 25 mm du cristal. Il peut être animé d'un mouvement de translation horizontale, dont la distance cristal - détecteur varie de 25 à 170 mm. Le cristal est visualisé sur PC à l'aide d'une caméra montée directement sur l'appareil dirigée vers le cristal. Cependant, le centrage du cristal ne se fait pas optiquement sur le diffractomètre, comme pour d'autres appareils, mais directement sur l'ordinateur. Le détecteur n'enregistre pas les réflexions l'une après l'autre, mais enregistre un certain nombre de réflexions qui sont réparties sur un cône de révolution ayant pour sommet le cristal et pour angle d'ouverture 2θ .

*Méthode de résolution et d'affinement des structures à partir des données obtenues sur monocristal:

➤ **Traitement de l'intensité des réflexions (hkl)**

Avant exploitation, l'intensité des réflexions (hkl) doit subir certaines corrections :

- ❖ Correction du fond continu: pour chaque valeur de l'intensité brute (CPT), les valeurs FC1 et FC2 du fond continu de part et d'autre du pic sont retranchées puis normalisées ($1/NP1$) pour tenir compte des différentes vitesses de balayage :

$$I(hkl) = [CPT - 2(FC1 + FC2)]/NP1$$

- ❖ Correction des facteurs de Lorentz et de polarisation: pour une tache d'indice (hkl), l'expression du module du facteur de structure est la suivante :

$$F_{(hkl)} = [I_{(hkl)}/L_P]^{1/2}$$

où $I_{(hkl)}$ est l'intensité corrigée et L_P est l'expression globale des facteurs de Lorentz et de polarisation avec :

$$L_P = (\cos^2\alpha + \cos^22\theta) / (1 + \cos^2\alpha) \sin\theta$$

où θ est l'angle de Bragg et α l'angle de réflexion du monochromateur.

- ❖ Correction d'absorption: c'est le traitement le plus délicat, il est imposé lorsque la forme du cristal est irrégulière et que l'absorption n'est pas négligeable. Le composé étudié dans cette thèse contient des atomes lourds tels que le tellure, le thallium et l'argent, de ce fait, une correction d'absorption s'avère nécessaire après la détermination de la structure. En effet, cette correction a été faite par la méthode

numérique analytique basée sur la forme et l'indexation de toutes les faces du cristal à l'aide de la méthode multiscan SADABS [11].

➤ **Recherche d'une hypothèse structurale**

Les calculs ont été réalisés au moyen des programmes SHELX (SHELX86 [12] et SHELXL97) [13]. Toutes les méthodes de résolution des structures cristallines sont basées sur le calcul de la densité électronique $\rho(x, y, z)$.

$$\rho(x, y, z) = \left(\frac{1}{V_0} \right) \sum \sum \sum F_{(hkl)} \exp(-i\Phi)$$

$$\Phi = 2\pi (hx + ky + lz)$$

V_0 : volume de la maille élémentaire.

$F_{(hkl)}$: facteur de structure.

(hkl) : indices de Miller.

(x, y, z) : positions atomiques.

L'expérimentation ne fournit du facteur de structure que son module $F_{(hkl)}$:

$$I_{(hkl)} \approx$$

La clé du problème réside dans la détermination des différentes phases ϕ des facteurs de structure. Le principe de toutes ces méthodes consiste à faire une hypothèse structurale à partir de laquelle on déduit $F_{(hkl)}$ par transformée de Fourier inverse de la densité électronique :

$$F_{(hkl)} = V_0 \int \int \int_0^1 \rho(x, y, z) \exp[2i\pi(hx + ky + lz)] dx dy dz$$

$\rho(x, y, z)$: Densité électronique au point de coordonnées (x, y, z) .

On dispose de plusieurs méthodes permettant de faire une première hypothèse structurale :

❖ Interprétation de la fonction de Patterson:

Cette première méthode est utilisée essentiellement dans le cas où les structures à résoudre contiennent des atomes lourds. Le principe de la méthode de Patterson consiste à calculer la transformée de Fourier des $|F(hkl)|^2$:

$$P(u, v, w) = (1/V_0) \sum \sum \sum |F(hkl)|^2 \exp[2\pi i (hu + kv + lw)]$$

$$= (2/V_0) \sum \sum \sum |F(hkl)|^2 \cos[2\pi (hu + kv + lw)]$$

On démontre que:

$$P(u, v, w) = \int_V \rho(x, y, z) \cdot \rho(x + u, y + v, z + w) \cdot dv$$

L'analyse de cette fonction permet de remonter aux distances interatomiques. A l'aide des éléments de symétrie, on peut alors accéder aux positions relatives des atomes. On montre que chaque maximum de $P(u, v, w)$ est proportionnel à $(Z_i \cdot Z_j)$ produit des numéros atomiques des atomes i et j , il s'ensuit que les éléments pour lesquels Z est élevé domineront dans la fonction de Patterson. On peut, en conséquence, localiser facilement les atomes lourds. Leur position étant déterminée, on fait alors le développement de Fourier de la densité électronique totale en utilisant, pour les phases des atomes de la maille, celles des atomes lourds, qui sont largement dominantes.

❖ Les méthodes directes:

Physiquement, la densité électronique est toujours une fonction positive. La condition $\rho > 0$ conduit à établir entre les phases (ou signe) des facteurs de structure, des relations nécessaires ou simplement probables. La recherche des phases, basée sur l'exploitation de ces relations, est le fait des méthodes directes.

On utilise souvent pour la recherche de ces relations les facteurs de structure dont les modules sont les plus forts ; ce sont seulement ces modules dont on détermine les phases avec exactitude ou avec une certaine probabilité.

Une fois ces phases trouvées, il est alors possible de calculer la transformée de Fourier des seuls facteurs de structure dont les phases sont connues. Néanmoins, cet ensemble limité d'information ne conduit qu'à une résolution grossière de la structure, qui nécessite d'être ensuite affiner.

Du fait de la présence des atomes de tellure et de rubidium dans les composés objets de notre étude, nous avons utilisé la méthode de Patterson pour la résolution de leurs structures.

➤ **Affinement d'une structure cristalline**

La première étape de la résolution d'une structure consiste à trouver une bonne hypothèse structurale de départ. Cette étape ne donne, en général, que des valeurs approchées des positions atomiques ; il faut alors vérifier si le spectre calculé à partir de cette hypothèse correspond au spectre observé. On compare, à cet effet, les facteurs de structure calculés (F_c) sur la base de la distribution supposée d'atomes, à ceux observés (F_o) provenant des intensités mesurées. L'accord entre les deux listes de facteurs de structure donne une idée de la concordance entre la structure réelle et la structure proposée. Il s'agit ensuite d'ajuster les coordonnées atomiques de façon à ce que cet accord soit le meilleur possible. Cet ajustement est réalisé par la méthode des moindres carrés, la fonction à minimiser est :

$$\sum w \cdot (k \cdot |F_o| - |F_c|)^2 \quad (k \text{ est un facteur d'échelle})$$

Le critère d'un " bon affinement " est basé sur la valeur des deux facteurs d'accord R et R_w (facteur de confiance et facteur de confiance pondéré) :

k est un facteur de mise à l'échelle des facteurs de structure observés et calculés.

Dans les programmes SHELX, le calcul du facteur de confiance pondéré est basé sur F^2 et on le note R_{2w} :

$$R_{2w} = \sqrt{\frac{\sum (w(|F_o|^2 - |F_c|^2))^2}{\sum (w \cdot |F_o|^2)^2}}$$

(w est le poids attaché à chaque observation, c et g sont deux paramètres à affiner).

c-Détermination de l'état de valence par le < Bond Valence Model >

La stabilité des phases cristallisées peut être discutée de manière classique à l'aide de la procédure de minimisation du potentiel de Madelung, somme des potentiels électrostatiques de chaque site de la structure. Alternativement, Brown a proposé de considérer les composés inorganiques comme un graphe bi-partie de liaisons cation-anion. Dans ce modèle, on définit les valences formelles V_i de chaque atome, somme des valences de liaison S_{ij} , que l'on appelle aussi BVS, pour <Bond Valences Summations>. Une structure est stable si ses paramètres obéissent à certaines règles qui assurent la neutralité de cette structure.

Nous n'appliquerons que quelques-uns des principes du BVM. En effet pour le problème qui nous intéresse, ce modèle nous est particulièrement utile pour calculer le degré d'oxydation d'un site cationique. On utilise alors la < première règle de somme > qui stipule que le degré d'oxydation V_i d'un site est la somme des < valences de liaisons > S_{ij} fractionnaires ($V_i = \sum S_{ij}$). Ces idées ont permis de construire un modèle indépendant des effets de dégénérescence orbitale et de la nature ionique ou covalente des liaisons métal-oxygène, qui permet alors de calculer les valeurs de S_{ij} en fonction des distances inter atomiques métal-oxygène par :

Où $B=0.37$ est un paramètre fixe du modèle et R_0 un paramètre caractéristique de la liaison cation-anion considérée. La pertinence de ce modèle est alors justifiée de manière phénoménologique par le très bon accord entre valences attendues et les V_i calculées par le BVM sur une large classe d'oxydes de métaux de transitions [14,15].

Un unique paramètre R_0 apparaît alors comme une caractéristique universelle de chaque liaison cation-anion. Les valeurs de R_0 sont tabulées pour l'ensemble des oxydes où les cations sont dans un état de valence entière. Plusieurs justifications théoriques, du concept important de valence de liaison, ont permis une large acceptation de la validité du BVM [16]. Or il faut savoir que le BVM a ses limites, et

que l'écart à la règle de somme peut être élevé dans certains cas. Par exemple, lorsque par symétrie structurale, certains atomes sont à des positions cristallographiques spéciales, ils ne peuvent alors plus avoir les degrés de libertés de déplacements suffisants pour satisfaire les règles de somme. Ceci peut se traduire par des écarts pouvant aller jusqu'à 20% entre la valence attendue et celle calculée par les BVS. Les études structurales y sont donc des outils d'études privilégiés pour remonter à l'aide du BVM au degré d'oxydation effectif des ions par la détermination précise des distances inter atomiques.

III-2-Analyse Thermique (Analyse calorimétrique différentielle)

Les analyses thermiques sont des méthodes permettant d'avoir des renseignements sur l'évolution d'un matériau en fonction de la température, leurs utilisations en chimie du solide sont nombreuses. Elles concernent particulièrement les réactions à l'état solide, la décomposition thermique, les transitions de phases et la détermination des diagrammes de phases. La principale technique, utilisée au cours de ce travail est la calorimétrie différentielle sous atmosphère contrôlée.

Les températures de transition vitreuse (T_g), de cristallisation (T_c) et de début de cristallisation (T_0) (ou dite encore température de liquidus) ont été déterminées au moyen d'un appareil de type Netzsch STA 409. Les échantillons pulvérulents, de masse d'environ 30 mg, sont placés dans des petits creusets en platine non scellés. Les expérimentations sont réalisées de 20 à 500°C avec une vitesse de chauffe de 10°C/min sous atmosphère d'azote.

La température de transition vitreuse T_g est mesurée au point d'inflexion du changement de pente de signal calorimétrique associé à cette transition. La température de cristallisation T_c est obtenue en prenant l'intersection de l'extrapolation de la pente du pic exothermique avec l'extrapolation de la ligne de base.

III-3-Mesure de masse volumique

Les mesures de masses volumiques ont été réalisées à l'aide d'un pycnomètre à hélium de type Accupyc 1330. Le principe de la méthode repose sur la loi de Mariotte.

$$V_{ech} = (V_{cell} - V_{exp}) / ((P_1/P_2) - 1)$$

Le volume de la cellule (V_{cell}) et le volume d'expansion (V_{exp}) sont obtenus précisément après calibration de l'appareil ($V_{cell}=0.2421 \text{ cm}^3$ et $V_{exp}=0.7160 \text{ cm}^3$). La détermination du volume de l'échantillon permet de calculer sa masse volumique.

III-4 Spectroscopie vibrationnelle.

Au cours de cette thèse, les spectrométries de diffusion Raman et d'absorption infrarouge ont été largement utilisées pour l'étude de l'ordre local de nos matériaux.

Ils reposent sur le principe de l'interaction matière-rayonnement. Les spectres obtenus représentent alors les vibrations des atomes d'un système soumis à une excitation (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.

III-4-1-Diffusion Raman

L'effet Raman est un phénomène de diffusion de la lumière résultant de l'interaction des mouvements vibrationnels de systèmes polyatomiques avec une radiation électromagnétique [17]. Il fut mis en évidence expérimentalement par Sir C.V. Raman en 1928 [18], ce qui lui valu le prix Nobel de physique en 1930 [19]. Les bases théoriques furent posées successivement par Cabannes [20], Rocard [21] et Raman et Krishnan [22].

La diffusion des ondes électromagnétiques par des systèmes polyatomiques entraîne l'apparition d'ondes de très faibles intensités (seulement un photon sur un million est diffusé) et de fréquences différentes de celle de l'onde incidente. C'est une diffusion inélastique de la lumière où, les pertes ou gains d'énergie, sont associés aux mouvements de vibrations des atomes.

a-Description classique

Dans la description classique, le champ électrique du faisceau incident de la lumière monochromatique peut être représenté par une onde électromagnétique de pulsation ω_0 et de vecteur d'onde sous la forme :

Cette onde provoque une déformation du nuage électronique des atomes et de ce fait crée une densité de polarisation dans le matériau.

Où est le tenseur de polarisabilité d'ordre 2.

Sous l'effet des vibrations, les ions se déplacent par rapport à leur position d'équilibre de sorte que la polarisabilité α pourra subir des variations.

Les éléments du tenseur de polarisabilité peuvent alors s'écrire :

Où Q représente une coordonnée normale de vibration.

Dans le cas d'un cristal, l'évolution au cours du temps du mode de vibration de coordonnée normale Q , de pulsation ω et de vecteur d'onde peut s'exprimer par :

Par conséquent, une composante de la densité de polarisation s'écrit :

Or

D’ou

— —

Il apparait donc des variations du moment dipolaire de pulsation μ , ω et ν ce qui va engendrer l’émission de la lumière à la même fréquence que l’excitatrice ν_0 : (phénomène s’appelle la diffusion Rayleigh) et l’émission de la lumière de part et d’autre de l’excitatrice de manière symétrique à des fréquences $\nu_0 - \nu_V$ (effet Raman Stokes) $\nu_0 + \nu_V$ (effet Raman anti-Stokes).

La description classique, permet d’expliquer la dépendance en fréquence d’un spectre Raman mais s’avère incapable de justifier les différences d’intensité expérimentales entre les raies Stokes et les raies anti-Stokes, ces dernières étant systématiquement de plus faibles intensités que leurs homologues à température ambiante (Figure.II-1). L’aspect quantique du phénomène Raman va alors nous permettre d’expliquer cela.

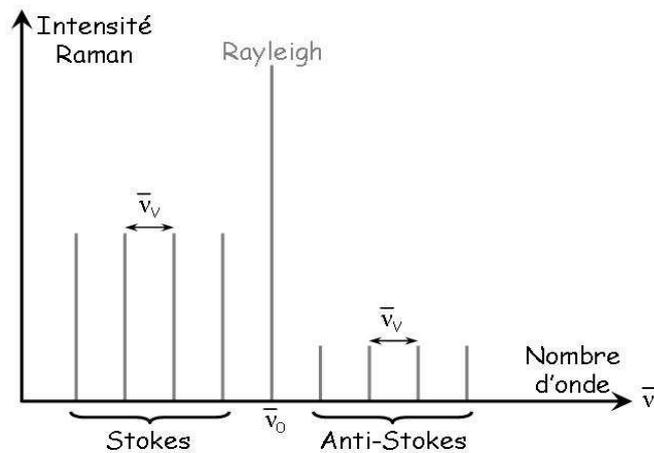


Figure.II-1: Représentation spectrale schématique de la diffusion Raman.

b-Description quantique

Afin de situer la diffusion Raman dans le diagramme énergétique issu de la théorie quantique, il faut faire appel à un niveau "virtuel" pour rappeler que le phénomène de diffusion est le résultat d'une interaction photon-molécule hors des conditions de résonance. Il importe de bien différencier le mécanisme d'excitation moléculaire présenté ici de celui mis en jeu lors de l'absorption d'un photon (figure.II-2).

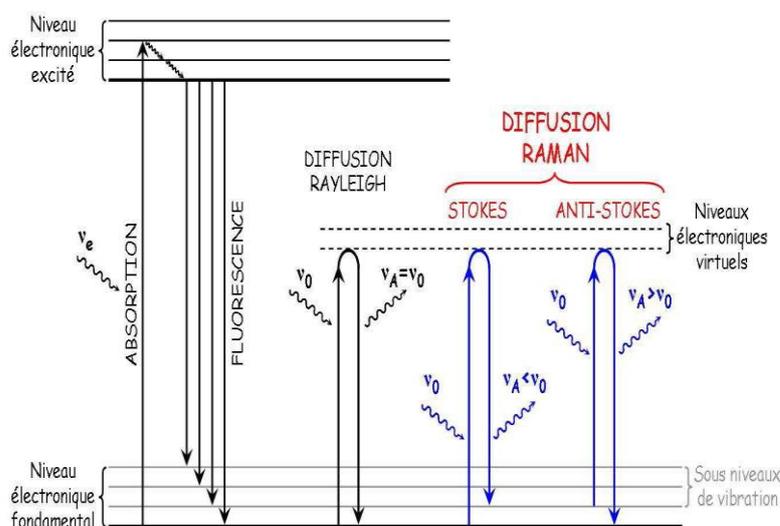


Figure II-2: Représentation énergétique de la diffusion Raman.

Dans la théorie quantique, les niveaux d'énergie vibrationnels de l'oscillateur harmonique sont donnés par :

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h \nu$$

Où $n = 0, 1, 2, \dots$ 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 m 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 :

—

Où n 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 $E = h\nu_0$.

Où E_i est le niveau énergétique initial du système et ν_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 ν telle que :

Soit, en se référant au niveau énergétique initial :

Où encore :

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 retrouve son niveau énergétique initial (E_i , $\Delta E=0$) avec l'émission d'un photon d'énergie $h\nu$. La diffusion est alors élastique, c'est l'effet Rayleigh.
- Soit le système se retrouve sur un niveau énergétique supérieur au niveau initial E_f , le photon perd alors de l'énergie qui est absorbée par le système atomique. C'est l'effet Raman Stokes.
- Soit à l'inverse, le système se retrouve sur un niveau énergétique inférieur au niveau initial E_i , et le photon gagne de l'énergie empruntée au système atomique. C'est l'effet Raman anti-Stokes.

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_i 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 :

$$N_f = N_i e^{-\frac{E_f - E_i}{k_B T}}$$

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'observer des 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 :

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{N_1}{N_2} \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^4$$

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 ν .

c-Règles de sélection

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

Où ψ_i est la fonction d'onde de l'état i , ψ_f celle de l'état f et \hat{P} l'opérateur du moment dipolaire.

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

Soit :

$$\alpha = \frac{1}{\nu^2} \sum_f \frac{\langle \psi_f | \hat{P} | \psi_i \rangle \langle \psi_i | \hat{P} | \psi_f \rangle}{\nu_f - \nu_i}$$

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 $\nu_f = \nu_i$ (ou $\Delta\nu=0$), et dans ce cas nous retrouvons la diffusion Rayleigh, laquelle ne dépend que de la polarisabilité [α_0].

Par contre, le second terme est non nul si $\frac{d\alpha}{dt} \neq 0$, c'est à dire si α (ou β) dans l'hypothèse harmonique), et si $\frac{d\alpha}{dt} \neq 0$, c'est à dire 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 $\frac{d\alpha}{dt}$.

d-Dispositif expérimental

Le spectromètre Raman utilisé au laboratoire est un T64000 commercialisé par la société HORIBA-Jobin Yvon, équipé d'une partie simple réseau (600 ou 1800 trait/mm) et d'une partie pré-monochromateur offrant la possibilité de travailler en mode triple réseaux (1800 traits/mm). La gamme de fréquences accessibles est donc très large de 5 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} .

Nous travaillons en mode rétrodiffusion. Le faisceau laser est focalisé sur l'échantillon par l'intermédiaire de l'objectif d'un microscope (x10, x50, x50LWD, x100). Le faisceau diffusé est collecté par le même objectif dans le sens inverse du passage du faisceau incident (Figure.II-3).

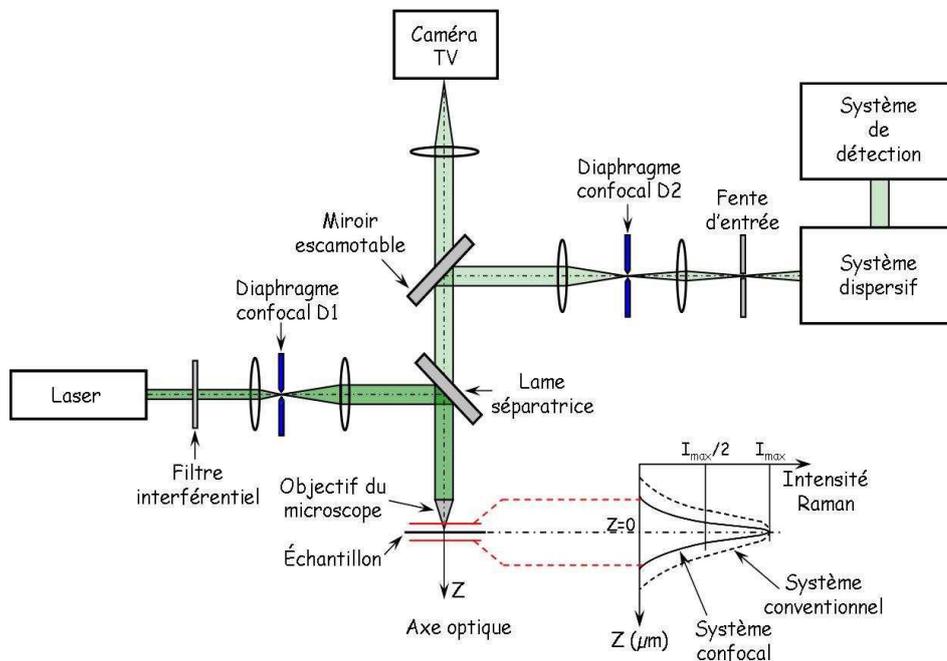


Figure II-3: Représentation schématique d'un système Raman confocal

Une amélioration importante de la résolution spatiale est obtenue à l'aide d'un système confocal. En effet la lumière d'une source ponctuelle est focalisée à la limite de diffraction sur un échantillon et la lumière diffusée est analysée à travers un diaphragme appelé diaphragme confocal. Ce système permet ainsi de mesurer l'intensité lumineuse réfléchie ou transmise par une toute petite partie de l'échantillon (de l'ordre du μm^3 si on travaille avec un objectif de grande ouverture numérique).

D'une manière générale un dispositif expérimental de spectroscopie Raman est constitué de :

Une source de lumière monochromatique : On utilise pour cela des lasers qui ont également l'intérêt de fournir un faisceau finement collimaté et polarisé. Dans notre cas, nous sommes équipés d'un laser Argon et d'un laser Krypton (SPABILITE 2017, Spectra physics). Les longueurs d'ondes utilisables sont donc 488 nm, 514 nm, 532 nm et 647 nm.

Un système optique : permettant de collecter la lumière diffusée par l'échantillon dans la direction définie par l'angle θ et de la transférer sur la fente d'entrée du spectromètre.

Un spectromètre dispersif : dans notre cas il est à triple monochromateur.

Un système de détection

Un système de détection très sensible : Dans notre cas il s'agit d'un détecteur CCD (Charged Coupled Device) Spectrum one refroidi à l'azote. 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).

III-4-2-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 ($0,78\mu\text{m} < \lambda < 1000\mu\text{m}$). L'IR est subdivisé en 3 régions : IR proche (de $2,5$ à $1,7\mu\text{m}$ ou de 5882 à 4000 cm^{-1}), IR moyen (28 à $2,5\mu\text{m}$ ou de 4000 à 357 cm^{-1}) et IR lointain ($28\mu\text{m}$ à $2000\mu\text{m}$ ou 357 à 5 cm^{-1}).

En 1666, Newton connaissait déjà l'existence d'un rayonnement au delà du spectre visible, du côté rouge, que Sir William Herschel avait 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 [23] obtienne les spectres infrarouges 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 (facile à mettre en œuvre).

a-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 voir 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.

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 :

Où « e » représente l'épaisseur de l'échantillon traversé, ϵ 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 et d'autre part la variation du moment dipolaire par rapport aux coordonnées normales de

vibration doit être non nulle, d'où —
avec .

b-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 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 (Figure.II-4).

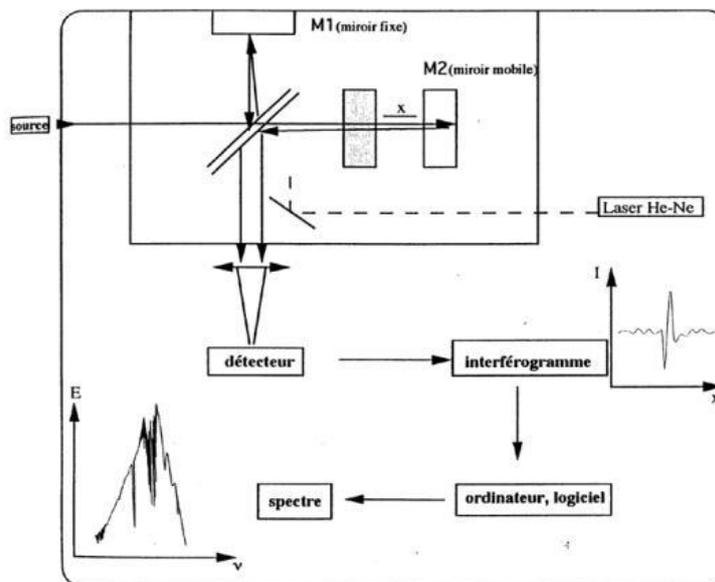


Figure .II-4: Principe d'un interféromètre de Michelson.

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

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 $I(\nu)$ est l'intensité lumineuse modulée pour chaque élément spectral issue de l'interféromètre.

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

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 $B(D)$ (« box car ») définie ainsi : $B(D)=1$ si $|x| \leq L/2$ et $B(D)=0$ si $|x| > L/2$. 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 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 : CO_2 , H_2O ...). Le second enregistrement tient compte des paramètres précédents et de l'absorption de l'échantillon. Le calcul de — point par point conduit à l'obtention d'un spectre d'absorption ou de transmission infrarouge.

Le laboratoire est équipé d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier ThermoFisher 6700. La source est un globalar (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 $\lambda=632,8\text{nm}$ (rouge) alors que l'autre miroir est fixe. Pour le moyen IR la séparatrice est en KBr alors qu'en IR lointain on utilise une séparatrice en polyéthylène.

c-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 (KBr, CSI, PE...) dans le domaine spectral étudié ($4000-15\text{ cm}^{-1}$). Devant l'étendue du domaine spectral étudié, il est nécessaire de choisir la matrice d'accueil avec attention adéquate pour chaque domaine. A cette fin nous employons l'iodure de césium pour le domaine spectral qui couvre 200 à 1000 cm^{-1} , le polyéthylène dans la région spectral $15-700\text{ cm}^{-1}$ et finalement le KBr entre $400-4000\text{ cm}^{-1}$. Dans notre cas, par combinaison des spectres sur ces 3 domaines on obtient ainsi le spectre IR sur la gamme $15-1000\text{ cm}^{-1}$. Les spectres sont enregistrés jusqu'au 1000 cm^{-1} car au dessus de cette fréquence aucune vibration spécifique n'est présente.

III-5-Modélisation et calculs LADY.

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... Or l'étude de l'organisation structurale de matériaux désordonnés, indispensable à la compréhension

des propriétés physiques, passe obligatoirement par l'étude des phases cristallisées homologues. L'attribution précise des bandes de vibrations ne peut se faire que par une modélisation des spectres vibrationnels. Pour cela, nous utilisons le logiciel de modélisation LADY (Lattice Dynamics toolkit). En effet c'est au moyen d'un modèle empirique que ce logiciel nous permet, non seulement, de modéliser les spectres vibrationnelles (Raman et IR) mais aussi d'accéder à des grandeurs mécaniques de nos matériaux tel que les constantes piézoélectriques et élastiques.

III-5-1-LADY (LAttices DYnamics).

Le logiciel LADY constitue une version améliorée du logiciel CRYME (CRYstal MEchanics) [24]. 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 piézoélectriques, 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 et d'autre part pour calculer leurs constantes piézo-électrique.

III-5-2-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. Il utilise deux approches : le potentiel VFF (Valence Force Field) et le potentiel IAP (Inter Atomic Potential). Lorsque le potentiel IAP est employé, seules les interactions entre deux atomes i et j sont

considérées alors que dans le cas du potentiel VFF la géométrie de la phase cristallisée est considérée comme étant un équilibre statique. Avec ce dernier potentiel devront être déterminées les constantes de force reliées aux variations des longueurs des liaisons de valence et les constantes de force reliées aux variations des angles entre deux liaisons de valence.

Pour obtenir un modèle universel applicable à toutes les phases cristallisées de notre étude basée sur les réseaux complexes des tellurites, nous utilisons un potentiel de type VFF (Valence Force Field). Grâce à cette utilisation, des résultats auto-cohérents et physiquement transparents sont obtenus. Dans ce type de modèle, nous considérons l'ensemble des changements géométriques l_t ou l_s des fragments structuraux k qui représentent la source d'élasticité de notre réseau.

Soit la matrice l dont les éléments $\{l\}$ peuvent être associés :

- ❖ aux élongations des liaisons (*stretching*) ($\Delta(X-O), \Delta(O-O)$),
- ❖ aux déformations des angles (*bending*) ($\Delta(O-X-O), \Delta(X-O-X)$).

Nous pouvons à partir de l'approximation harmonique, définir l'énergie de déformation de notre système sous la forme :

$$- \quad \text{que l'on peut exprimer sous la forme} \quad - \quad ,$$

Dans laquelle K_{tt} est associé aux éléments diagonaux de la matrice K des constantes de force (raideur de liaison ou d'angle) et K_{ts} aux éléments non diagonaux (constantes d'interaction liaisons-liaisons, etc...).

Nous pouvons aussi introduire les matrices :

- r dont les éléments $\{r\}$ sont les déplacements atomiques cartésiens, et, donc, la base des vibrations microscopiques et dont la relation avec la matrice l est : $l = B_r r$

- U dont les éléments $\{u\}$ sont la base des déformations macroscopiques dont la relation avec la matrice l est : $l = B_u U$.

Les énergies de vibration ΔV^{vib} et de déformations ΔV^{def} peuvent donc s'écrire :

$$- \quad - \quad ,$$

Où B_r est la matrice des constantes de force atomiques ;

$$-\quad -\quad ,$$

Où est la matrice de constantes élastiques.

En réécrivant l'énergie vibrationnelle de la façon suivante :

$$-\quad ,$$

Nous pouvons, en introduisant les masses m_i des atomes i , la transformer ainsi :

$$-\quad -\quad -\quad -\quad -$$

En posant : $-$ comme les coordonnées atomiques pondérées par la masse,

et $-$ $-$ comme la matrice dynamique

On obtient :

$$-$$

Puis nous introduisons un nouvel ensemble de coordonnées Q , appelées coordonnées normales, combinaisons linéaires des coordonnées telles que :

ce qui implique que

Nous obtenons donc la possibilité d'écrire l'énergie ΔV^{vib} sous la forme :

$$-\quad -\quad .$$

On cherche la matrice L capable de diagonaliser la matrice D ce qui implique que la matrice L est la matrice des vecteurs propres de la matrice D , c'est-à-dire :

$$.$$

Grâce à cet opérateur, on obtient la possibilité de présenter l'énergie vibratoire sous la forme :

$$-\dots - ,$$

Où n est le numéro de l'oscillateur normal, de fréquence angulaire ω_n .

Il est important de noter que pour chaque vibration ω_n , nous pouvons associer le vecteur propre L_n dont les composantes sont les déplacements atomiques cartésiens associés à cette vibration.

III-5-3-Propriétés diélectriques

Dans notre étude, nous considérons uniquement les propriétés diélectriques de composés de symétrie orthorhombique ou supérieure, ainsi la constante diélectrique relative peut être présentée sous la forme :

$$-\frac{\dots}{\dots} -$$

Où μ_n sont le dipôle et le volume de la maille primitive et ω_n est connu comme la « force de l'oscillateur n ».

La constante diélectrique statique peut s'écrire :

$$-$$

Par la suite nous appellerons les valeurs ω_n « force diélectrique de l'oscillateur n ». Dans la terminologie des propriétés vibrationnelles des cristaux, le terme « phonon » (qui vient de la théorie quantique) est souvent utilisé comme un terme équivalent aux oscillateurs normaux classiques. C'est pourquoi les valeurs peuvent être considérées comme la contribution des phonons à la constante diélectrique statique et ainsi nous obtenons :

Pour avoir $\frac{dQ_i}{dr_{ik}}$ il nous faut calculer les valeurs Q_i . Pour cela, la dérivée $\frac{dQ_i}{dr_{ik}}$, qui représente la valeur de base, peut être exprimée de la façon suivante :

$$\frac{dQ_i}{dr_{ik}} = \sum_k \frac{dQ_i}{dr_{ik}} \frac{dr_{ik}}{dr_{ik}}$$

Où $\frac{dr_{ik}}{dr_{ik}}$ est un élément des vecteurs propres \mathbf{e}_k .

Un modèle de charges atomiques variables est prévu dans le logiciel LADY. Ceci suggère la variation de la charge de l'atome i due au changement de la distance r_{ik} entre lui et l'atome k . Si cette distance correspond à une liaison chimique, cette variation de charge peut être interprétée comme le résultat du flux de charge électronique dans la liaison interatomique.

Dans ce modèle, la charge Q_i est calculée à partir de la formule :

$$Q_i = \sum_k \frac{Q_k}{r_{ik}^2}$$

Cette formule contient deux types de paramètres de notre modèle :

Q_k : Charge atomique statique ;

$\frac{1}{r_{ik}^2}$ Qui est un paramètre obtenu par une procédure d'affinement.

III-5-4-Propriétés élastiques

Les constantes élastiques comprennent un terme extérieur et de la contribution de la relaxation atomique. Celui-ci peut être facilement écrit par l'introduction de l'ampleur de la relaxation atomique le long des coordonnées normales sous pression homogène P :

Quand :

D'où les constantes totales d'élasticité s'écrivent :

III-6-Mesure de l'indice de réfraction d'une pastille vitreuse

Les mesures par ellipsométrie ont été conduites en utilisant la méthode de réflexion à l'angle de Brewster (figure. II-5). C'est une méthode basée sur la réflectivité des interfaces. Une onde polarisée est envoyée sur un échantillon sous air, via un angle d'incidence connu : les mesures se font à l'air libre. Le champ électrique de cette onde peut être, soit dans le plan d'incidence (polarisation p), soit perpendiculaire au plan d'incidence (polarisation s). Une partie de cette onde est réfléchi à l'interface (air – pastille). Un détecteur, placé à l'angle de réflexion, enregistre l'intensité de la totalité du signal réfléchi. La valeur du coefficient de réflexion du champ électrique dépend de la polarisation s ou p, et de l'angle d'incidence θ de l'onde.

L'indice de réfraction est égal au rapport de la valeur de la vitesse c de la lumière se propageant dans le vide sur la valeur de la vitesse v_m de la lumière se propageant dans le matériau : $n = c/v_m$. L'indice de réfraction d'un verre peut être modifié en changeant la composition chimique de ce dernier. Les propriétés optiques des verres sont fondées sur les interactions du milieu avec les ondes électromagnétiques auxquelles ils sont soumis.

Afin de mesurer expérimentalement les indices de réfraction des verres, il est tout d'abord impératif de commencer par polir les échantillons vitreux. Cette étape de polissage permet d'obtenir des échantillons avec des surfaces planes, parallèles entre

elles et présentant des épaisseurs contrôlées. Pour cela, les verres sont collés sur un support pour polissage à l'aide d'une résine. Le tout est déposé en premier temps sur un papier abrasif collé sur un plateau tournant, recevant un jet d'eau. Le papier abrasif, contenant des grains de SiC, sert pour l'étape d'enlèvement de matière, permettant ainsi de définir des surfaces planes pour les verres. Les disques de papier abrasif sont renouvelés en diminuant, à chaque étape, la taille des grains de SiC. La deuxième étape consiste à obtenir un poli optique. Pour cela, les disques de papier abrasif sont alors remplacés par des feutres (matière non agressive mécaniquement), qui sont imbibés d'une émulsion contenant des particules de diamant. Là encore, à chaque étape, une nouvelle émulsion est utilisée, avec des tailles de particules de diamant de plus en plus petites. L'étape finale consistera à polir le verre à l'aide d'oxyde de cérium, en milieu humide. Cette étape permettra de conférer un éclat optique au verre.

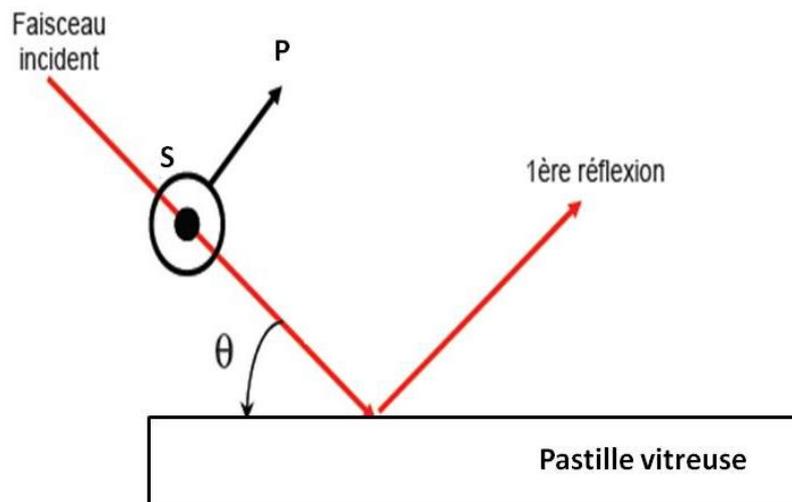


Figure. II-5: Illustration des réflexions de Fresnel à la surface d'une couche mince.

Au cours d'une mesure par ellipsométrie, l'évolution de ce signal est enregistrée en fonction de la variation de l'angle d'incidence du faisceau polarisé, et de sa réflexion vers le détecteur. Dans la pratique, la source laser est souvent fixe, et l'échantillon ainsi que le détecteur pivotent (schéma figure. II-6).

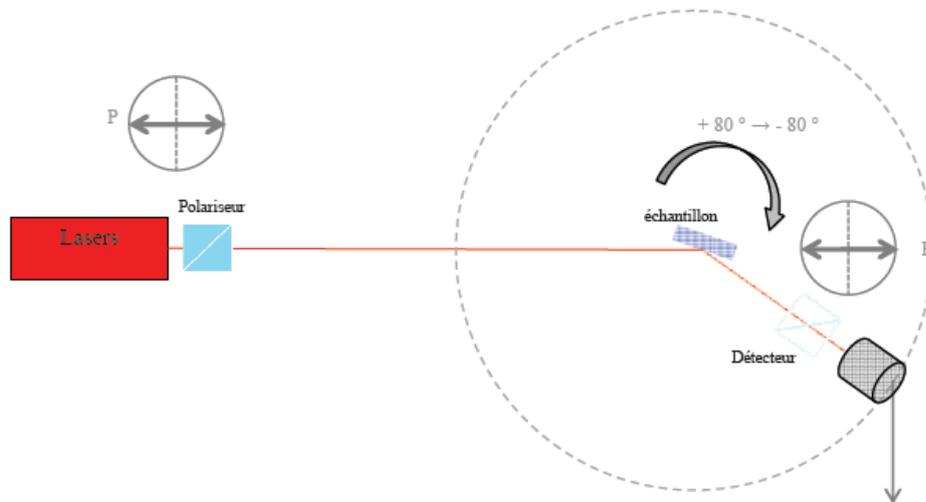


Figure. II-6: Schéma du montage de la réflexion à l'angle de Brewster.

Ce dispositif nous a permis de confirmer l'épaisseur et de déterminer l'indice de réfraction des pastilles vitreuses à 935 nm et à 633 nm. Une méthode numérique est utilisée pour modéliser le signal réfléchi dans un domaine angulaire de $[10^\circ; 80^\circ]$ (développée à l'Institut des Sciences Moléculaires par Vincent Rodriguez [25]).

III-7-Spectroscopie UV-Visible et proche Infrarouge.

Les verres étant souvent colorés, ils absorbent à des longueurs d'onde situées dans la gamme du visible. Ces longueurs d'ondes d'absorption peuvent par conséquent être facilement déterminées par spectrophotométrie d'absorption UV-Visible.

Les spectres de transmissions optiques et de réflexion qui diffusent des matériaux vitreux ont été enregistrés à température ambiante sur un spectrophotomètre Varian Cary 5000 (Gamme spectrale 190 – 3300 nm ; Résolution spectrale utilisée : 2 nm) en configuration double faisceau. Les échantillons se présentaient, soit sous la forme de pastilles (pour les mesures de transmission optiques) de quelques mm d'épaisseur dont les faces avaient été soigneusement polies, soit sous la forme de poudres finement broyées (pour les mesures de réflexion diffuse).

III-8-Spectrophotoluminescence.

La fluorescence est une émission de lumière de très courte durée, provenant de molécules ou ions portés dans un état excité, par une stimulation lumineuse dont les longueurs d'onde se situent dans un domaine allant de l'infrarouge, à l'ultra violet. Dans le spectrofluorimètre utilisé, représenté sur la figure ci-dessous (figure.II-7), la source de lumière utilisée est une lampe Xénon. Une décharge entre deux électrodes provoque l'excitation du gaz qui va émettre un spectre continu allant de l'ultraviolet au proche infrarouge en passant par le visible. Le monochromateur d'excitation fonctionnant entre 200 et 800 nm sélectionne une bande étroite de longueurs d'onde dans le spectre continu de la lampe. Cette lumière, focalisée sur l'échantillon, porte les molécules ou les ions dans un état électronique excité. La lumière émise lors du retour à l'équilibre est recueillie à l'aide du monochromateur d'émission. Le photomultiplicateur convertit la lumière en signal électrique, signal qui sera interprété par le système informatique.

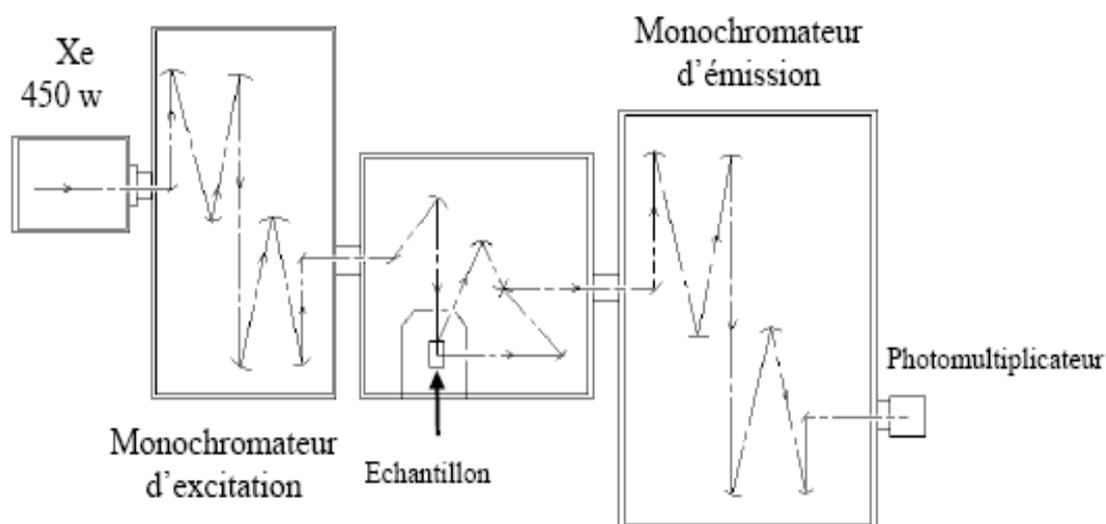


Figure. II-7: Schéma optique d'un spectrofluorimètre.

Deux types de spectres peuvent être mesurés: les spectres d'émission et ceux d'excitation :

Dans le premier cas, la longueur d'onde d'excitation est gardée constante et le monochromateur d'émission permet de sélectionner les diverses longueurs d'onde

d'émission sur une plage donnée. Dans le deuxième cas, le monochromateur d'émission est fixé sur une longueur d'onde donnée et sélectionne la longueur d'onde d'excitation à l'aide du monochromateur correspondant. Un spectre représente la quantité de photons (intensité) émis par le matériau à chaque longueur d'onde d'étude. Le maximum de fluorescence sera obtenu à la longueur d'onde qui correspond à la plus forte probabilité de transition.

Caractéristiques du spectrofluorimètre utilisé :

- Varian Cary Eclipse
- Lampe Xénon pulsée à 80 Hz (pulse de 2 μ s) avec une puissance crête équivalente à 75 kW.
- Monochromateur d'excitation (200 à 900 nm)
- Monochromateur d'émission (200 à 900 nm)
- Réseau : 1200 Traits/mm, blasés à 370 nm (excitation) et à 440 nm (émission)
- Photomultiplicateurs (R 928) refroidi
- Pilotage informatique

Références chapitre II

- [1]. W.A. Dutton and W.C. Cooper, *Chemical Reviews*, 1966. 66(6): p. 657-675.
- [2]. V.G. Tronev, and B.N. Kulikovskii, *Zhurnal Neorganicheskoi*, 1962. 7: p. 2278-2280.
- [3]. R.N. Knyazeva, and A.S. Gushchina, *Neorganicheskie Materialy*, 1968. 4(6): p. 999-1000.
- [4]. E. Montignie, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 1930. 193: p. 191.
- [5]. E.E. Aynsley, *Journal of the Chemical Society*, 1953: p. 3016-3019.
- [6]. E.E. Browning, and W.R. Flint, 1909. 28: p. 112-118.
- [7]. J.F. Norris, *Journal of the American Chemical Society*, 1906. 28(12): p. 1675-1684.
- [8]. G.O. Oberhelman, and P.E. Browning, *American Journal of Science*, 1914. 36: p. 399-400.
- [9]. J.P. Malugani, G. Robert et R. Mercier, *Material Research Bulletin*, vol 15, 715, 1980.
- [10]. PDF 4+ Intern. Center for Diffraction Data, New town Square, USA, 2008.
- [11]. Bruker, SADABS. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, (2001).
- [12]. G.M. Sheldrick, Shelexs-86, program for the solution of crystal structures, University of Göttingen, Germany, 1997
- [13]. G.M. Sheldrick, ShelexL-97, program for crystal structure determination, University of Göttingen, Germany, 1997
- [14]. I. Brown, D. Altermatt, 1985, *Acta Cryst. B*, B41, 244-247.
- [15]. V. Urusov, 1995, *Acta Cryst. B*51, 641-9.
- [16]. C. Preiser, J. Losel, I. Brown, M. Kunz, A. Skowron, 1999, *Acta Cryst. B*, 55(5), 698-711.
- [17]. B. Moulin, *Spectrom de diffusion Raman pulsée pour les hautes températures- Applications à LiNbO₃ et d'autres oxydes modèles*, 2002, Université d'Orleans.

- [18]. C.V. Raman and K.S. Krishnan, "A new type of secondary radiation", *Nature*, 1928. 121 p.501-502.
- [19]. C.V. Raman, "The molecular scattering of light", *Nobel Lectures*, 1930. *Physics* 1922-1941 p.267-275.
- [20]. J. Cabannes, "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.
- [21]. Y. Rocard, "New diffused radiations", *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 1928. 186 p.1107-1109.
- [22]. C.V. Raman and K.S. Krishnan, *Proceeding of the Royal Society of London*, 1929. A122 p.23-35.
- [23]. W.W. Coblentz, *handbook Investigations of Infrared Spectra*. 1962. 642 pp. pages.
- [24]. M.B.Smirnov, 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.
- [25] V. Rodriguez and C. Sourisseau, *Journal of the Optical Society of America B* (2002), 19, 2650.

Chapitre III : Etude des systèmes $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O-Ag}_2\text{O}$ et
 $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O-CeO}_2$

L'étude complète d'un système ternaire nécessite la connaissance détaillée des pseudo-binaires mis en jeu. Dans le chapitre I, nous avons rappelé les données bibliographiques sur les verres, respectivement, des systèmes $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O}$, $\text{TeO}_2\text{-Ag}_2\text{O}$, $\text{TeO}_2\text{-CeO}_2$, $\text{Tl}_2\text{O-Ag}_2\text{O}$ et $\text{Tl}_2\text{O-CeO}_2$. Dans ce chapitre, nous détaillerons d'abord notre étude des deux systèmes ternaires $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O-Ag}_2\text{O}$ et $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O-CeO}_2$, puis nous conclurons sur l'influence de divers ajouts sur les propriétés des verres du pseudo-binaire $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O}$.

I. Etude du système $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O-Ag}_2\text{O}$

I-1- Domaine vitreux.

Afin de déterminer les conditions opératoires adéquates, nous avons réalisé des essais préliminaires en faisant varier certains paramètres de la synthèse tels que la température, le temps de fusion, la vitesse de refroidissement (trempe)...

Pour chaque synthèse, nous avons pesé systématiquement les nacelles avant et après le cycle thermique afin de contrôler que les mélanges réactionnels ne subissent aucune variation de masse. Une prise de masse peut indiquer en particulier une oxydation du mélange réactionnel. Dans le cas du carbonate de thallium Tl_2CO_3 , une perte de masse correspondante au dioxyde de carbone CO_2 a été vérifiée pour les synthèses en creuset de platine.

Dans les conditions expérimentales retenues (échantillons en poudre, 200 mg chauffage à 800°C , nacelle en Pt, trempe dans la glace et temps de fusion de 20 min), un large domaine vitreux a été mis en évidence (figure III-1). Les limites de celui-ci ont été déterminées par analyse radiocristallographique (DRX) de plusieurs échantillons de compositions voisines.

L'étude des domaines vitreux des binaires est en accord avec les travaux antérieurs (cf chapitre I).

Au cours de notre étude, le domaine vitreux du binaire $\text{TeO}_2\text{-Ag}_2\text{O}$ a été étendu, et le ternaire $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O-Ag}_2\text{O}$ qui n'avait fait, jusqu'ici, l'objet d'aucune étude systématique n'a été développé.

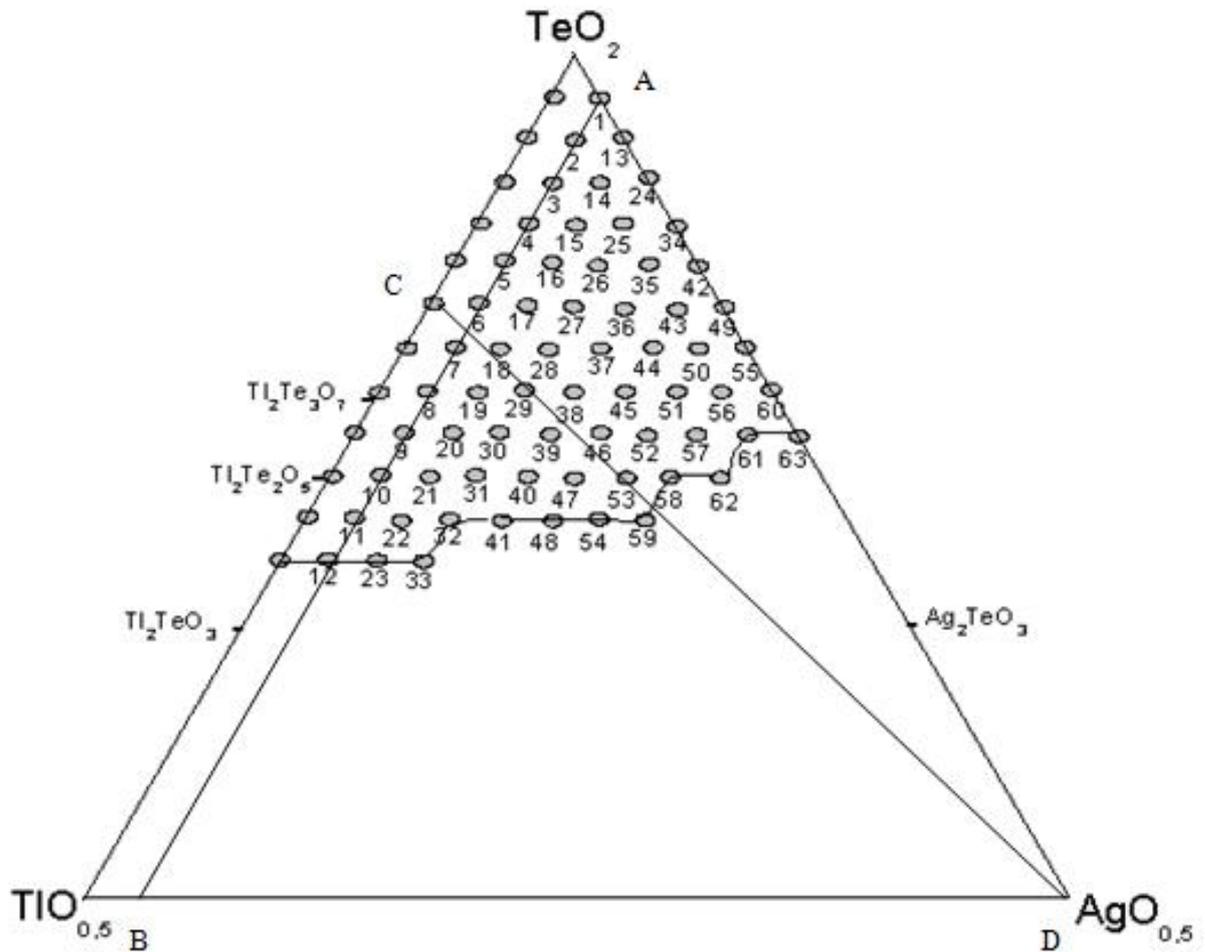


Figure 1-III: Domaine vitreux du système $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O-Ag}_2\text{O}$ (trempe sévère)

Pour les mesures optiques, on prépare dans ces mêmes conditions mais des masses beaucoup plus importantes (2 g) des pastilles vitreuses.

La figure III-1 montre que le domaine vitreux du système $\text{TeO}_2\text{-Ag}_2\text{O}$ est moins entendu que celui du binaire $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O}$.

Cette différence pourra être liée, entre autre, à l'évolution des dimensions des cations ($r_{\text{Tl}^+} > r_{\text{Ag}^+}$). En effet, du point de vue cinétique, avant le début de la cristallisation, une redistribution diffusionnelle des différents constituants du verre

s'impose ; celle-ci sera d'autant plus difficile que les constituants sont plus volumineux.

I-2- Quelques propriétés physiques (ρ , T_g, T_c, n₀) des verres du système TeO₂-Tl₂O-Ag₂O

Les caractéristiques physiques de tous les échantillons vitreux du système TeO₂-Tl₂O-Ag₂O sont reportées dans le tableau. III-1.

Ces verres transparents sont de couleur jaune dont l'intensité diminue, d'une part, avec la teneur croissante en Ag₂O et, d'autre part, avec la teneur décroissante en TlO_{0.5}.

**Mesure de la masse volumique :*

La masse volumique ρ est la propriété des verres a plus fréquemment mesurée. Les masses volumiques sont consignées dans le tableau III-1. Leurs évolutions en fonction de la teneur en ajout d'AgO_{0.5} et TlO_{0.5} sont présentées respectivement sur les courbes des figures III-2 et III-3. Ces dernières montrent qu'à teneur constante en AgO_{0.5}, la masse volumique des verres augmente linéairement avec la teneur en TlO_{0.5}. Il en est de même pour un taux en TlO_{0.5} constant, la masse volumique croit avec le taux croissant en AgO_{0.5}. Pour une composition donnée, les masses volumiques des verres du système TeO₂-Tl₂O sont supérieures à celles des verres du système TeO₂-Ag₂O (Tableau III-1). Ceci est lié à l'évolution des masses atomiques de ces éléments ($m_{Ag} < m_{Tl}$). Les verres TeO₂-Tl₂O sont donc plus denses que ceux du système TeO₂-Ag₂O.

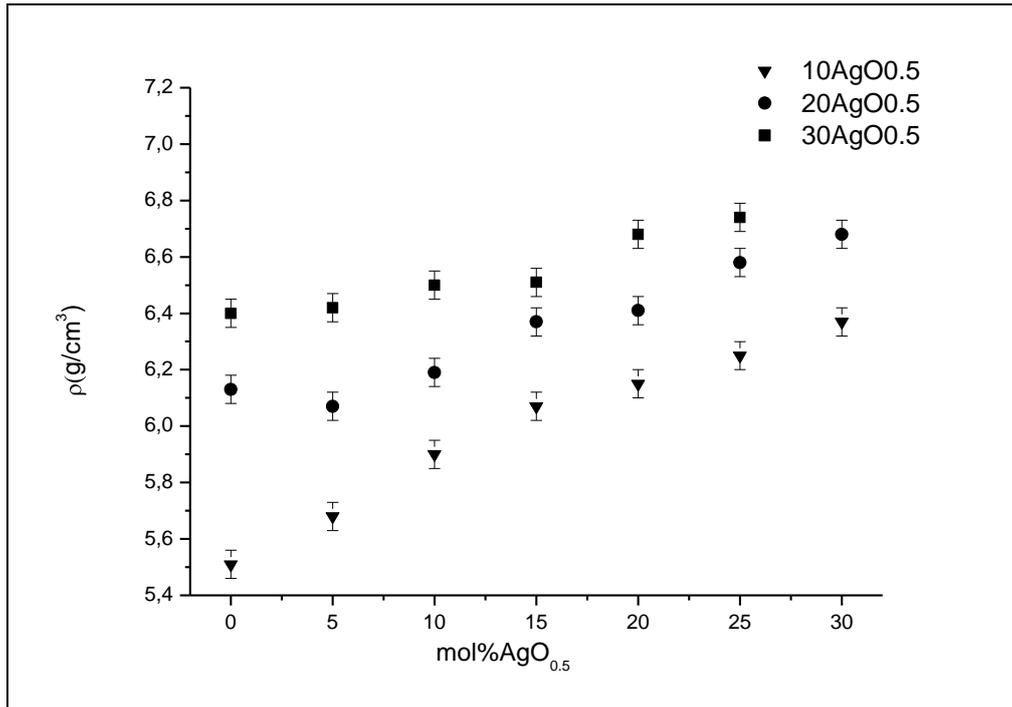


Figure III-2: Evolution des masses volumiques des verres du système $\text{TeO}_2\text{-Ti}_2\text{O-Ag}_2\text{O}$ en fonction de la teneur de $\text{AgO}_{0.5}$.

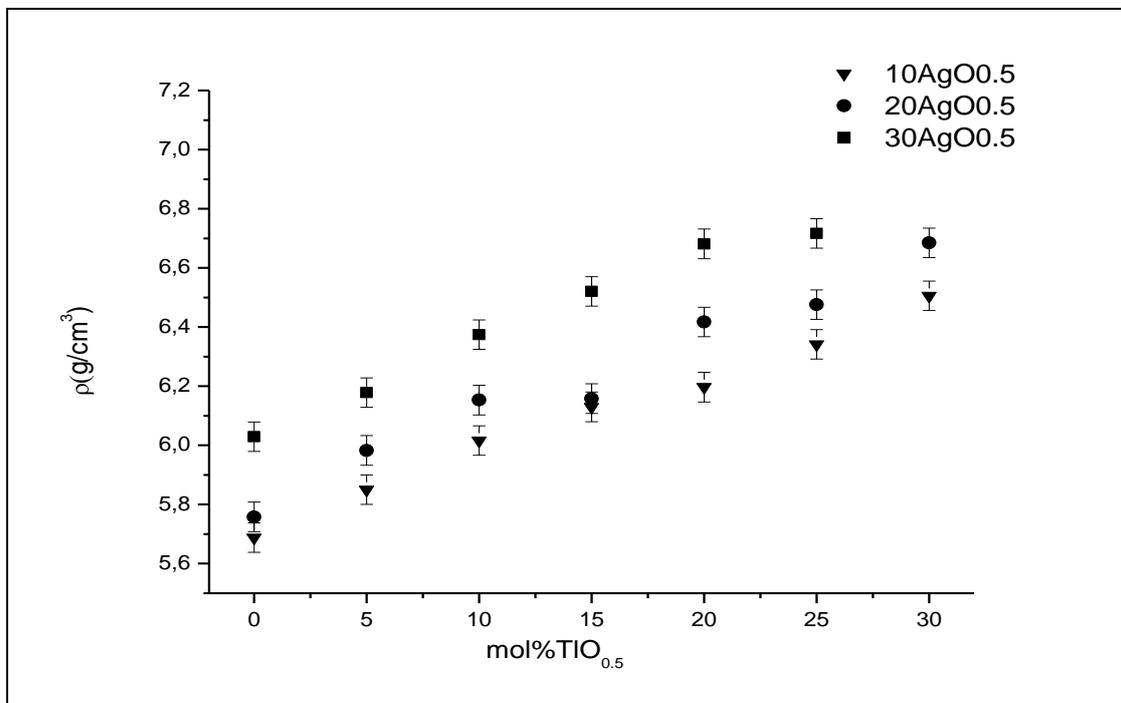


Figure III-3: Evolution des masses volumiques des verres du système TeO₂-Tl₂O-Ag₂O en fonction de la teneur de TlO_{0.5}.

**Mesure de la stabilité des verres :*

Lorsqu'on parle de la stabilité d'un matériau, on doit préciser le genre de stabilité dont il est question (stabilité thermique, chimique, mécanique...). Par contre lorsqu'on parle de la stabilité des verres, il s'agit généralement de la stabilité thermique vis à vis de la dévitrification (cristallisation). C'est ainsi qu'on la définit comme étant la résistance des verres à la dévitrification au cours d'un recuit (en particulier à proximité ou légèrement au dessus de T_g) [1]. Autrement dit, on peut dire tout simplement qu'un verre est stable dans un domaine de température donné quand il reste à l'état vitreux dans ce domaine.

La détermination de la stabilité des verres est d'une importance capitale pour les applications technologiques. Par exemple, si les verres ne sont pas stables, il sera difficile de fabriquer des fibres sans qu'il ait dévitrification, ou bien d'utiliser ces verres pour le stockage des déchets radioactifs puisque leur dévitrification constitue un danger à long terme [2].

Plusieurs critères de stabilité, basés sur les températures mesurées par DSC (Differential Scanning Calorimetry), sont proposés. On peut citer par exemple les facteurs suivants :

$$T_g/T_f, H_r = (T_c - T_g)/(T_f - T_g), T_c - T_g \text{ ou } T_0 - T_g$$

Où T_g: Température de transition vitreuse;

T_f : Température de fusion du verre ;

T_c : Température du maximum de cristallisation du verre

T₀ : Température du début de cristallisation

H_r : paramètre de Hruby

L'analyse des courbes de DSC et des thermodiffractogrammes des différents échantillons a permis de déterminer leurs températures de transition vitreuse et de

première cristallisation. La température de transition vitreuse T_g est mesurée au point d'inflexion du changement de pente de signal calorimétrique associé à cette transition. La température de début de cristallisation T_0 est obtenue en prenant l'intersection de l'extrapolation de la pente du pic exothermique avec l'extrapolation de la ligne de base. La température de la première cristallisation est mesurée au sommet du pic exothermique comme montre la figure.III-7.

En pratique, on se contente souvent de la différence T_c-T_g ou T_0-T_g qui constitue le critère de stabilité thermique des verres. La température de transition vitreuse et les températures du maximum de cristallisation de nos verres sont présentées dans le tableau III-1.

Les courbes de la figure III-4 montrent que pour une teneur donnée en $\text{AgO}_{0.5}$, les températures de transition vitreuse T_g diminuent avec le taux croissant en $\text{TlO}_{0.5}$ ainsi qu'avec le taux croissant en $\text{AgO}_{0.5}$.

Pour des verres à base de tellure, de nombreux auteurs ont interprété les variations de la température de transition vitreuse T_g en fonction de la composition par des considérations structurales. Sekiya et al. [3] suggèrent qu'une évolution linéaire de T_g implique une évolution structurale de même type.

Cuevas et al. [4] observent une évolution de T_g en fonction de l'oxyde modificateur semblable à celle observée dans nos verres, et ont montré que la modification de la coordination de l'atome de tellure (passage du disphénoïde TeO_4E à la pyramide trigonale TeO_3E) conduisait à une diminution des valeurs de T_g . Dans ce cas, la diminution de T_g reflète l'apparition d'atomes d'oxygène non pontants qui fragilisent le réseau vitreux ou plus précisément provoquant la dépolymérisation du réseau vitreux.

Tableau III-1: Masses volumiques et caractéristiques thermiques [T_g, T_c et T_c-T_g] de l'ensemble des échantillons vitreux synthétisés au sein du système $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O-Ag}_2\text{O}$.

N°	Composition (mol%) $\text{TeO}_2\text{-TlO}_{0.5}\text{-AgO}_0$	T _g (±5°C)	T _c (±5°C)	T _c -T _g (±5°C)	Density (±0.05)
[9]	90-10-0	277	320	43	5.51
[9]	80-20-0	245	322	77	6.13
[9]	70-30-0	204	317	113	6.40
1	90-00-10	260	290	24	5.63
13	90-00-10	260	290	30	5.68
24	85-00-15	250	276	26	5.76
34	80-00-20	246	277	31	5.75
42	75-00-25	240	273	33	5.81
49	70-00-30	225	270	45	6.02
55	65-00-35	210	268	58	6.12
60	60-00-40	195	268	73	6.24
63	55-00-45	177	244	67	6.28
2	90-05-5	264	288	24	5.70
14	85-05-10	247	298	51	5.85
25	80-5-15	234	275	41	5.95
35	75-5-20	214	276	62	5.98
43	70-05-25	213	267	54	6.04
50	65-05-30	199	267	77	6.17
56	60-05-35	183	266	83	6.28
61	55-05-40	165	233	68	6.37
3	85-10-5	251	282	31	5.68
15	80-10-10	226	287	61	5.90
26	75-10-15	210	273	63	6.07
36	70-10-20	195	268	73	6.15
44	65-10-25	189	263	74	6.25
51	60-10-30	172	260	88	6.37
57	55-10-35	158	227	69	6.44
62	50-10-40	141	205	64	6.42
4	80-15-5	231	281	50	5.90
16	5-15-10	211	275	64	6.13
27	70-15-15	191	270	79	6.23
37	65-15-20	181	258	77	6.15
45	60-15-25	169	260	91	6.40
52	55-15-30	151	222	69	6.52
58	50-15-35	135	208	73	6.49
5	75-20-5	208	281	73	6.07
17	70-20-10	197	276	79	6.19
28	65-20-15	173	258	85	6.37
38	60-20-20	155	234	79	6.41
46	55-20-25	145	219	74	6.58
53	50-20-30	128	192	64	6.68
59	45-20-35	115	154	39	6.70
6	70-25-5	191	270	79	6.27
18	65-25-10	173	268	95	6.34
29	60-25-15	152	255	103	6.26
39	55-25-20	133	203	70	6.47
47	50-25-25	124	193	69	6.70
54	45-25-30	111	161	50	6.71
7	65-30-50	171	266	95	6.42
19	60-30-10	140	260	120	6.50
30	55-30-15	129	202	73	6.51
40	50-30-20	120	178	58	6.68
48	45-30-25	112	150	38	6.74
8	60-35-5	151	244	93	6.57
20	55-35-10	131	215	84	6.67
31	50-35-15	105	182	77	6.63
41	45-35-20	110	156	46	6.64
9	55-40-5	130	221	91	6.73
21	50-40-10	111	173	62	6.72
32	45-40-15	98	150	52	6.98
10	50-45-5	120	214	94	6.85
22	45-45-10	90	154	64	6.91
33	40-45-15	83	111	28	7.19

11	45-50-5	103	170	67	7.02
23	40-50-10	78	110	32	7.16
12	40-55-5	85	108	23	7.20

Sur le binaire $\text{TeO}_2\text{-Ag}_2\text{O}$, les températures de T_g sont en accord avec celles données par S. Rossignol et al. [5], ce qui montre que la température de transition vitreuse est peut sensible aux conditions de synthèse dans le cas de ces verres.

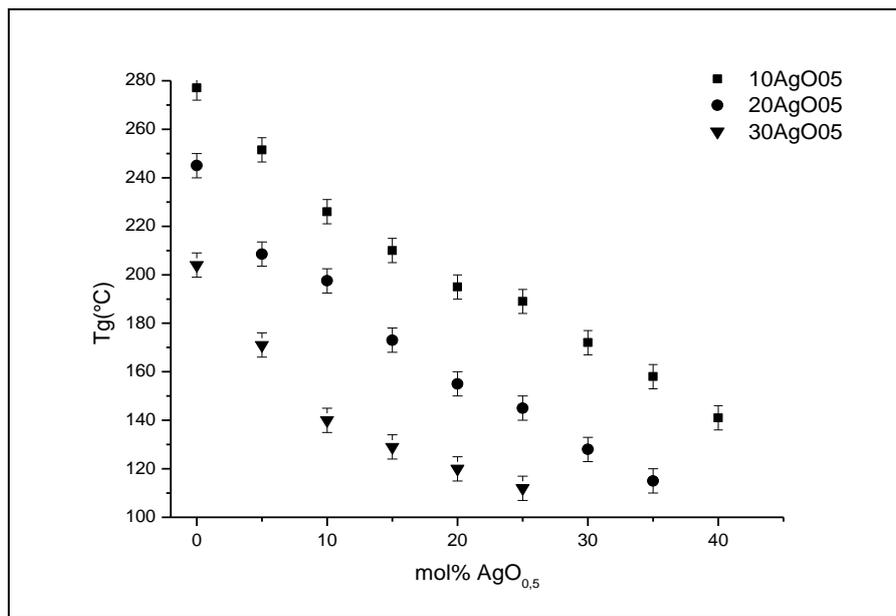


Figure III-4: Evolution des températures de transition vitreuse T_g des verres du système $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O-Ag}_2\text{O}$ en fonction de la teneur en thallium.

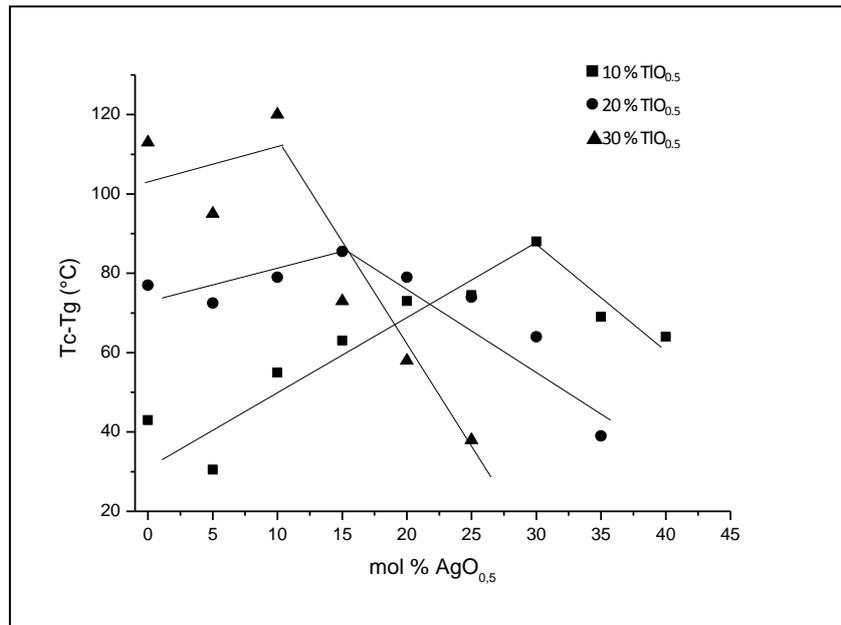


Figure III-5: Evolution de la stabilité thermique ($T_c - T_g$) des verres du système $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O-Ag}_2\text{O}$ en fonction de la composition.

Comme montre la figure III-5, le domaine de stabilité thermique défini en pratique par la différence $T_c - T_g$, est relativement étroit et variable avec la teneur croissante en thallium et en argent.

L'analyse des courbes de DSC de divers échantillons vitreux nous a permis de dégager trois types de comportement de stabilité thermique :

-Le premier est relatif aux échantillons de la limite du domaine vitreux (éch.n° 1, 2, 3, 12, 13, 23, 24, 25, 33, 34, 42 voir tableau III-1) qui ont une différence $T_c - T_g$ relativement faible (23 à 41°C). Ce sont les moins stables du système binaire. Cette instabilité se traduit, dans la pratique, par des difficultés de synthèse et de mise en forme des verres.

-Le second correspond aux échantillons (4, 5, 6, 11, 14-17, 21, 22, 26, 27, 30-32, 35-41, 46-50, 52-55, 57-63 tableau III-1). La différence $T_c - T_g$, (45 à 83°C) montre que la stabilité thermique de ces verres augmente.

-Le troisième type concerne les échantillons (7, 8, 9, 10, 18, 19, 20, 28, 29 tableau III-1). Pour ces verres riches en $\text{TiO}_{0.5}$, aucun pic exothermique défini de cristallisation

n'a été observé par DSC (pour une vitesse de chauffage et de refroidissement de $10^\circ\text{C}/\text{min}$), confirmant ainsi la grande stabilité thermique de ces verres. Le comportement de ces verres est donc proche de celui des verres du système binaire $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O}$. Ces échantillons stables peuvent se révéler d'une importance capitale pour des futures applications. On sait, par exemple, qu'une différence de température ΔT minimale de 100°C est préférable lors d'un processus de fibrage [6].

II. Etude du système $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O-CeO}_2$

II-1-Domaine vitreux

Le domaine vitreux observé dépend bien entendu des conditions expérimentales. Dans notre cas, il est extrêmement petit, il rejoint les deux binaires $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O}$ et $\text{TeO}_2\text{-CeO}_2$. Un chauffage à 800°C dans une nacelle en Pt, suivi d'une trempe dans la glace, nous a conduit au diagramme de la figure III-6. Les limites du domaine ont été déterminées par analyse X des échantillons, de compositions voisines, situées de part et d'autre de la ligne de séparation verre-cristal.

Comme le montre la figure III-6, nos résultats, en ce qui concerne le binaire $\text{TeO}_2\text{-CeO}_2$, sont en accord avec ceux des travaux de El. Mallawany [7]. Nous avons pu mettre en évidence l'existence de verres au sein du ternaire, ce qui n'avait pas été rapporté jusqu'ici.

Les verres obtenus sont transparents et de couleur jaune. La couleur de ces verres est sensible à l'introduction de CeO_2 et Tl_2O . L'augmentation de la teneur en oxyde de cérium ou de thallium modifie la couleur jaune qui tend vers l'orange.

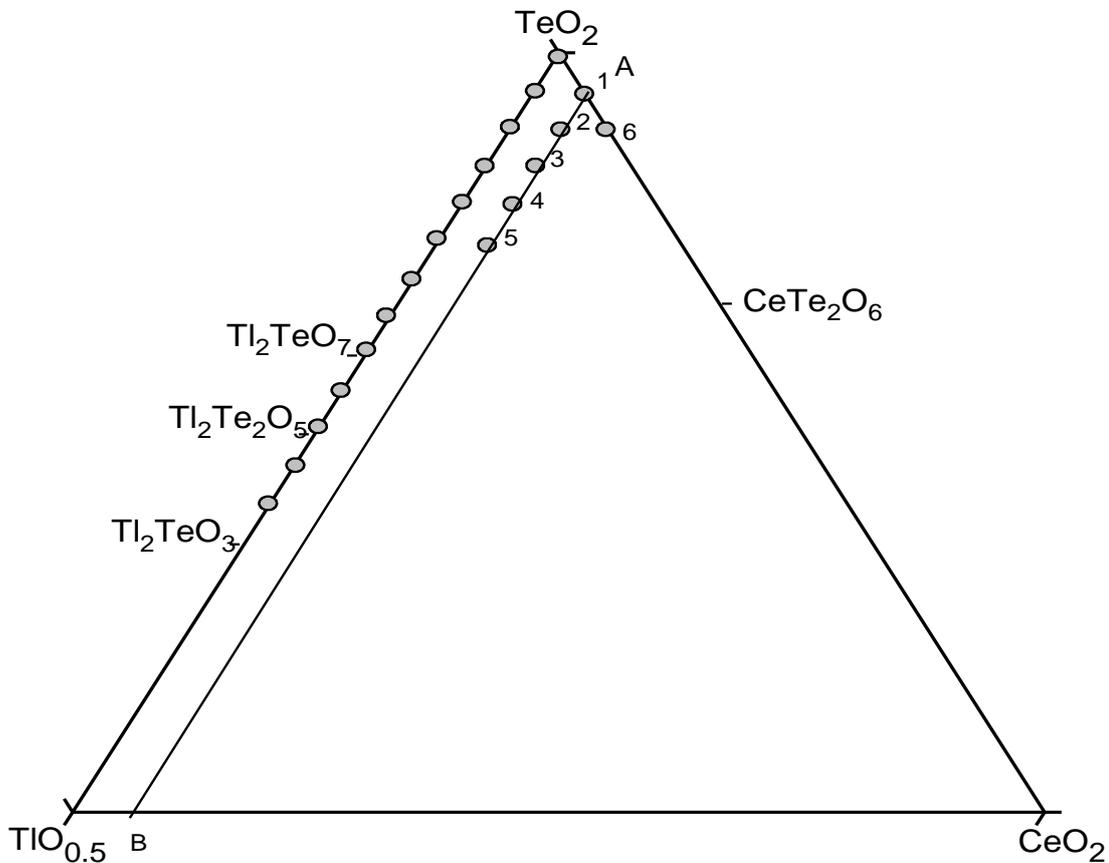


Figure III-6: Domaine vitreux du système $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O-CeO}_2$ (trempe sévère).

II-2- Quelques propriétés physiques (ρ , T_g , T_c , n_0) des verres du système $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O-Ag}_2\text{O}$.

Les valeurs de (T_c , T_0 , T_c et T_0-T_g) sont regroupées dans le tableau III-2 et leur évolution est présentée dans la figure. III-8. Les masses volumiques des différents échantillons sont consignées également dans le tableau III-2 et leur évolution est mise en évidence dans la figure. III-9.

Tableau III-2: Masses volumiques et caractéristiques thermiques [T_g , T_c , T_0 et T_0-T_g] des échantillons vitreux du système $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O-CeO}_2$.

Mol%	Mol%	Mol%	T_g	T_0	T_c	T_0-T_g	Densité
------	------	------	-------	-------	-------	-----------	---------

$\text{TlO}_{0.5}$	TeO_2	CeO_2	($\pm 5^\circ\text{C}$)	(± 0.05)			
0	95	5	307	322	340	15	6.1
5	90	5	290	318	340	28	6.19
10	85	5	246	316	340	70	6.23
15	80	5	219	307	324	88	6.32
20	75	5	190	306	-	-	6.4
0	90	10	330	340	366	26	6.14

L'observation de ces résultats nous permet de dire :

-Dans le binaire $\text{TeO}_2\text{-CeO}_2$, la température de transition vitreuse T_g augmente lorsqu'on substitue TeO_2 par CeO_2 .

-Les résultats obtenus dans le ternaire $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O-CeO}_2$ montrent un accroissement des valeurs de T_g lorsque la proportion de l'oxyde associé (Tl_2O ou CeO_2) augmente. Cet accroissement est plus ou moins marqué suivant la nature de l'oxyde.

-Les courbes de la figure III-8 montrent qu'à teneur constante en CeO_2 , la stabilité thermique des verres du ternaire $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O-CeO}_2$ croît avec le taux en Tl_2O .

Par ailleurs, il est très intéressant de noter que pour le verre de composition en pourcentage molaire $75\text{TeO}_2\text{-20TlO}_{0.5}\text{-5CeO}_2$ aucun pic exothermique n'est observé. Donc la stabilité thermique de cet échantillon n'a pas pu être évaluée numériquement mais elle est probablement très élevée. Cette absence de pic de cristallisation a été reportée par Kosuge et al. [8] lors de leur étude du système $\text{TeO}_2\text{-K}_2\text{O-WO}_3$. Ceci est le cas typique d'un verre d'une grande stabilité. En effet ces verres subissent une liquéfaction continue au dessus de T_g [9].

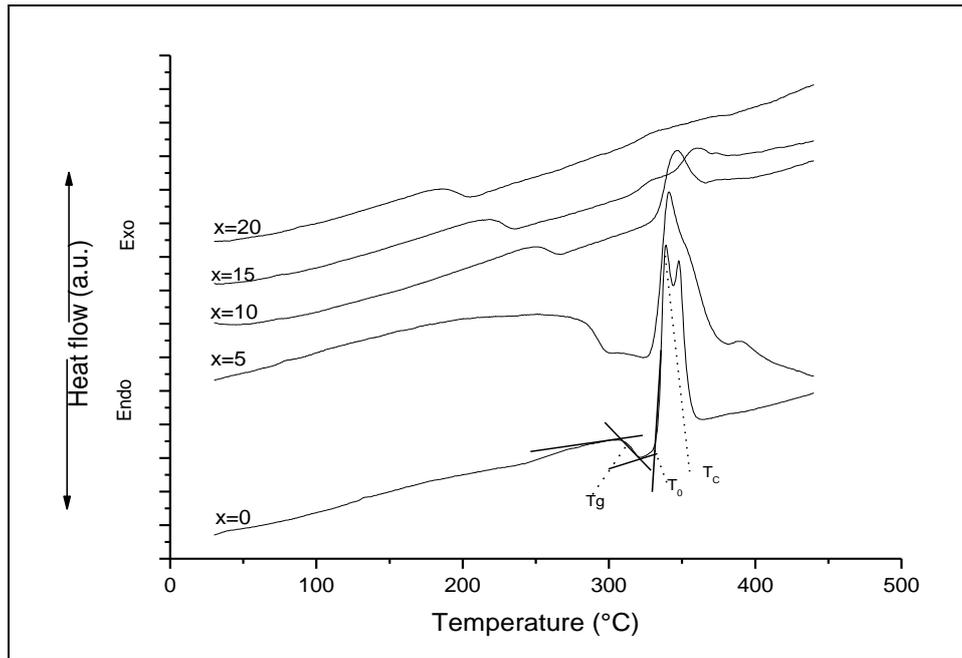


Figure. III-7: Thermogrammes des échantillons vitreux de composition $y\text{-TiO}_{0.5}\text{-}(100\text{-}5\text{-}y)\text{TeO}_2\text{-}5\text{CeO}_2$ avec $0 \leq y \leq 20$.

-L'évolution de la masse volumique de ces verres suit très logiquement l'évolution de la masse atomique des cations de l'ajout. En effet, plus le taux en thallium augmente plus la masse volumique des verres croît.

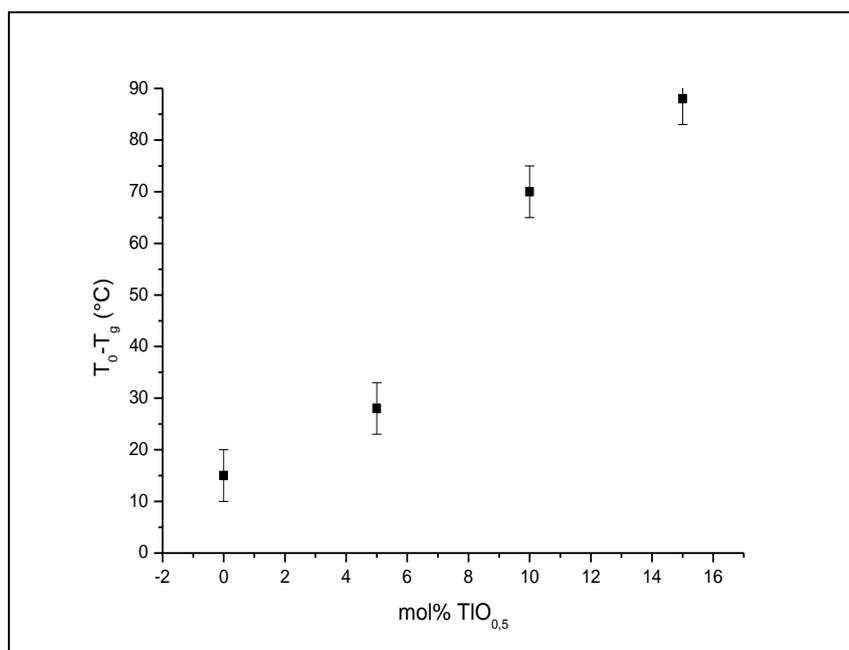


Figure. III-8: Evolution de la stabilité thermique $T_0\text{-}T_g$ des verres du système $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O-5CeO}_2$ en fonction de % en mol de $\text{TlO}_{0,5}$.

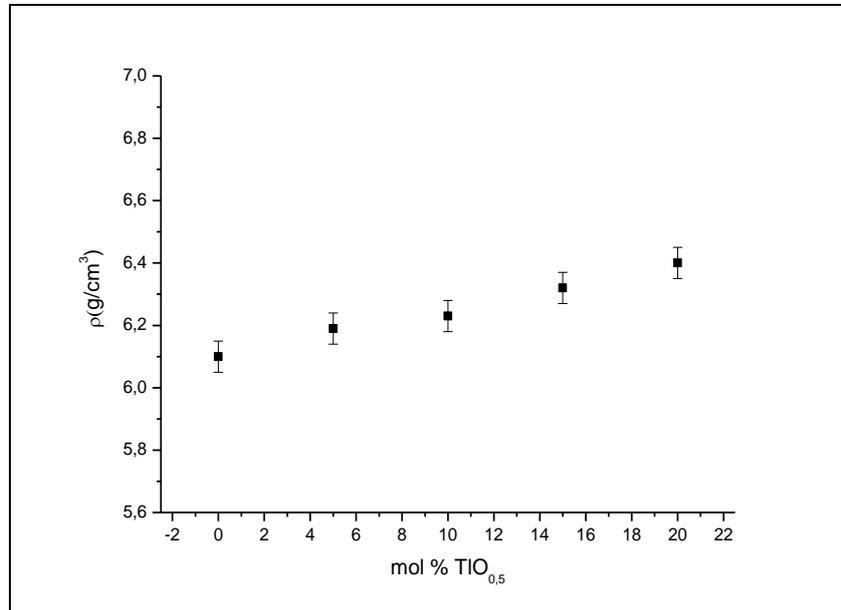


Figure. III-9: Evolution des masses volumiques des verres du système $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O-CeO}_2$ en fonction de la teneur de $\text{TlO}_{0,5}$.

II-3-Cristallisation des échantillons vitreux

L'analyse couplée, DSC/thermodiffraction des RX, de deux échantillons vitreux sur le système binaire $\text{TeO}_2\text{-CeO}_2$ a permis d'identifier deux types de comportement thermique en fonction de la teneur en CeO_2 (le tableau III-3). Les diagrammes de diffraction des rayons X représentatifs de chaque comportement (compositions 5 et 10% en mole de CeO_2) sont respectivement présentés figures III-10 et III-11.

Les thermodiffractogrammes ont été enregistrés sous atmosphère inerte (azote) pour éviter l'oxydation.

Tableau.III-3: Récapitulatif des différentes étapes de cristallisation des phases observées pour les verres du système $\text{TeO}_2\text{-CeO}_2$ (T_c : température à partir de laquelle apparaissent les premiers cristaux).

N°	Compositions (%)			T (°C)	Phases cristallisées observées par DRX
	TeO_2	$\text{TiO}_{0.5}$	CeO_2		
1	95	0	5	320	$\alpha\text{-TeO}_2 + \gamma\text{-TeO}_2 + \delta\text{-TeO}_2$
6	90	0	10	320 420	Faible quantité de $\alpha\text{-TeO}_2 + \gamma\text{-TeO}_2 + \text{CeTe}_2\text{O}_6$ Transformation de $\gamma\text{-TeO}_2$ en $\alpha\text{-TeO}_2$

Les deux échantillons vitreux ne présentent pas le même comportement à la cristallisation. Le processus de cristallisation complexe présente plusieurs étapes (3 à 4 suivant les échantillons).

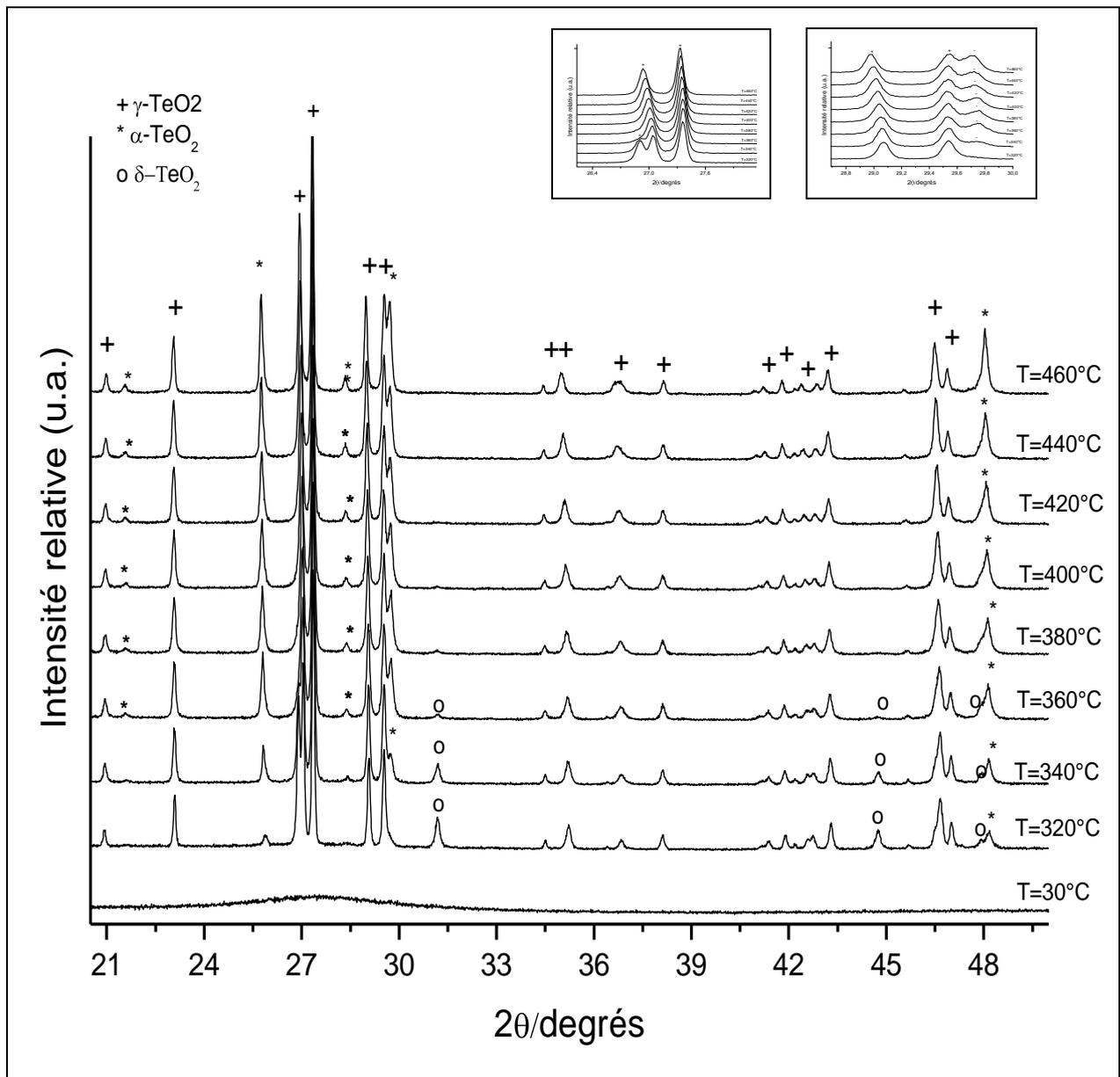


Figure III-10: Diffractogrammes de diffraction X à diverses températures et sous atmosphère contrôlée d'azote du verre de composition $95\text{TeO}_2\text{-}5\text{CeO}_2$.

Echantillon N°1 :

-Cristallisation de la variété métastable $\text{TeO}_2\text{-}\delta$ se fait à une température entre 320°C et 360°C . Ce comportement est similaire à celui observé dans les systèmes $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$ [10] et $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ [11]. Simultanément avec la phase $\text{TeO}_2\delta$, il y a formation des phases $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ et $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$. Ceci est confirmé par la courbe d'analyse

thermique DSC (figure III-11). En effet, la courbe de DSC du verre de composition $95\text{TeO}_2\text{-5CeO}_2$, en pourcentage molaire, présente deux pics exothermiques larges, très proches montrant plusieurs événements thermiques simultanés. Ces deux pics intenses peuvent être attribué à la cristallisation simultanée des trois phases $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$, $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ et $\text{TeO}_2\text{-}\delta$.

Au-delà de 360°C , la variété δ de TeO_2 disparaît. En effet $\text{TeO}_2\text{-}\delta$ se transforme en la variété stable α avec la température croissante.

-la phase $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ subsiste sur toute la gamme de température sans décomposition apparente.

Echantillon N°6 :

-Contrairement au verre N°1 (voir figure III-10), dans le verre de composition $90\text{TeO}_2\text{-10CeO}_2$ en pourcentage molaire et au cours de la cristallisation, on ne voit pas l'apparition de la phase métastable $\text{TeO}_2\text{-}\delta$. Ce comportement a été déjà observé dans la cristallisation des verres de composition supérieure à 10% en moles de $\text{NbO}_{2.5}$ du système $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ [11].

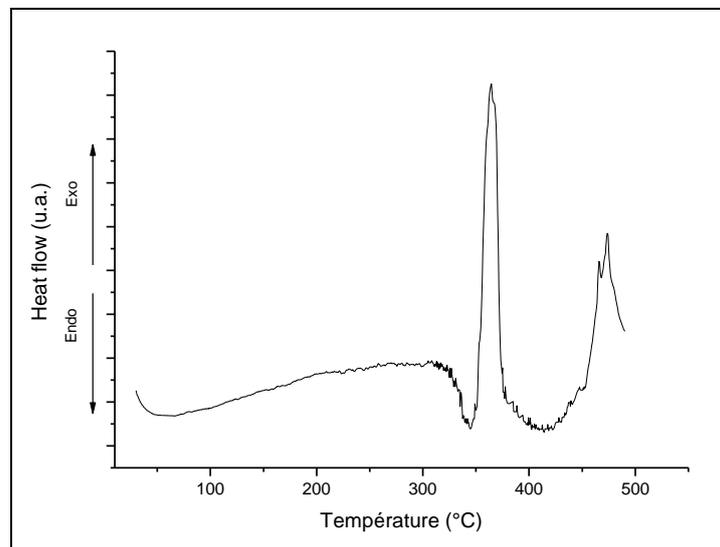


Figure. III-11: Courbe DSC du verre de composition $90\text{TeO}_2\text{-10CeO}_2$.

-Pour ce verre, les phases cristallisées $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$, $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ et CeTe_2O_6 cristallisent presque simultanément ce qui se traduit sur la courbe DSC (figure. III-11) par une

bande exothermique large et deux épaulements de part et d'autre (3 phénomènes) proche de 370°C .

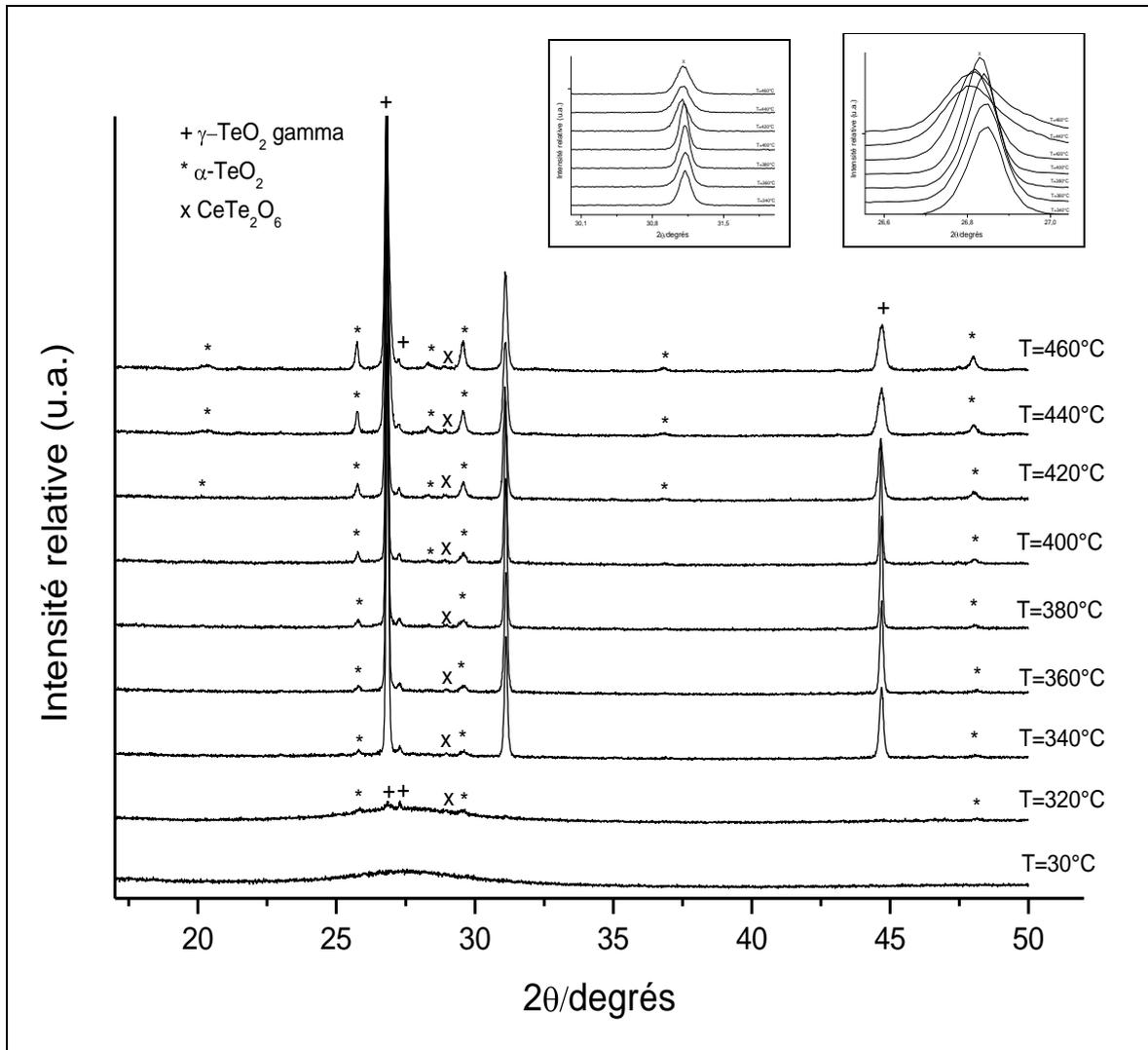


Figure. III-12: Diagrammes de diffraction X à diverses températures et sous atmosphère contrôlée d'azote du verre de composition $90\text{TeO}_2\text{-}10\text{CeO}_2$.

-A partir de 400°C , dans les diagrammes de diffraction des rayons X en fonction de la température, on voit que l'intensité des pics de diffraction de $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ diminue en faveur des pics de la variété α . De ce fait, on peut conclure que la variété $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ se transforme en partie la variété stable α avec la température croissante.

Références chapitre III

- [1]. M. C. Weinberg, Journal of Non Crystal Solids, 167,81,(1994).
- [2]. R. R.-G. Duan, K.-M. Liang and S.-R. Gu, Journal of European Ceramic Society, 18, 1131-1137, (1998).
- [3]. T.Sekiya, N.Mochida and S. Ogawa, Journal of Non-Crystal Solids, 185 (1995) 135.
- [4]. R. F. Cuevas, L. C. Barbosa, A.M. de Paula, Y. Liu, V. C.S. Reynoso, O. L.Alves, N. Aranha and C. L. Cesar, Journal of Non-Crystal Solids, 191 (1995) 107.
- [5]. S.Rossignol, J.M.Réau, B.Tanguy,J.J.Videau ,J.Portier,J.Dexpert-Ghys and B.Piriou, Journal of Non-Crystal Solids, 162 (1993) 244-252.
- [6]. B. G. Aitken and A. J. G. Ellison, Corning INC, Brevet n°US6194334 (2001).
- [7]. RA.H. El-Malawany, handbook tellurite glasses, 2002, 9.
- [8]. T.Kosuge, Y. Benino, V. Dimitrov, R. Sato and T. Komatsu, Journal of. Non-Crystal Solids, 242 (1998) 154.
- [9]. A. A. Bahgat, I. I. Shaltout and A. M. Abu-Elazm, Journal of Non-Crystal Solids, 150 (1992) 179.
- [10]. S.Blanchandin, P. Marchet, P.Thomas,J.C Champarnaud-Mesjard, B. Frit, A.Chagraoui, Journal of the Materials Science, vol 34,n°17, 4285-4292, 1999.
- [11]. S.Blanchandin, P.Thomas, P. Marchet, J.C Champarnaud-Mesjard and B. Frit, Journal of Materials Chemistry, vol 9, 1785-1788,1999.

Chapitre IV: Etude structurale et vibrationnelle des
échantillons vitreux et cristallisés des systèmes $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O-}$
 Ag_2O et $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O-CeO}_2$

L'approche structurale d'un verre est complexe et nécessite la mise en œuvre de nombreuses techniques d'analyse très complémentaires. Les techniques de caractérisation classique utilisées dans le cas des composés cristallisés dotés d'une périodicité tridimensionnelle sont inadaptées. C'est pourquoi, il faut s'appuyer sur des techniques aux approches statistiques, comme la spectrométrie Raman, la spectrométrie Mössbauer, La RMN du solide ou la spectroscopie d'absorption des RX, qui donnent des renseignements sur l'environnement local des atomes.

Notre étude porte sur les verres des systèmes $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O-Ag}_2\text{O}$ et $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O-CeO}_2$. L'étude structurale de ces verres devrait nous permettre d'avancer quelques hypothèses sur la corrélation entre les propriétés optiques et la structure locale. Pour déterminer l'environnement de l'atome de tellure, nous avons utilisé deux techniques complémentaires, la diffusion Raman et la spectroscopie d'absorption des RX. Pour être fructueuses, ces études s'appuieront sur les caractéristiques structurales des phases cristallisées de références : TeO_2 , $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$, $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$, Tl_2TeO_3 , Ag_2TeO_3 , CeTe_2O_6 (voir chapitre I) ainsi que sur la nouvelle phase AgTlTeO_3 élaborée au cours de cette thèse.

I-Etude structurale d'AgTlTeO₃

Un monocristal jaune et transparent ($0,12 \times 0,05 \times 0,02 \text{ mm}^3$) a été mesuré sur un diffractomètre automatique à quatre cercles Nonius Kappa utilisant la raie K_α du molybdène dont les conditions d'enregistrement reportées dans le tableau. IV-1. Les intensités collectées sont corrigées des effets d'absorption par une méthode multiscan SADABAS [1].

I-1-Détermination structurale

Les atomes de tellure, de thallium et d'argent sont d'abord localisés par la méthode directe en utilisant le programme ShelxS [2], respectivement dans les positions générales 8c (Te, Tl, Ag) du groupe d'espace Iba2. Puis une synthèse de fourrier différence permet de localiser les 3 positions anioniques (O(1), O(2), O(3)) dans les sites 8c. L'affinement par moindre carrés sur F^2 , des coordonnées atomiques et des coefficients d'agitation thermique anisotrope (programme SHELXL-97 [3])

conduit aux facteurs de reliabilité $R_1=0.0374$ et $WR_2=0.0986$ pour 404 réflexions indépendantes. Les coordonnées atomiques affinées et les coefficients d'agitation thermique anisotrope sont regroupés respectivement aux tableaux IV-2 et IV-3. Les principales distances interatomiques et les principaux angles de liaisons ainsi que les valences électrostatiques, calculés par la méthode de Brown [4, 5] sont consignés au tableau IV-4.

Tableau. IV-1: Conditions d'enregistrement des données et d'affinement de la structure cristalline AgTlTeO₃

Température	293(2) K
Masse molaire	487,85g/mol
Longueur d'onde	0,71073Å
Crystal system	orthorhombic
Groupe d'espace	I ba2
Maille	a=14,708(7) α=90
	b=10,745(6) β=90
	c= 5,166(3) γ=90
Volume	816,5(8) Å ³
Z	8
Data collection instrument	NONIUS Kappa-CCD
Densité (calculée)	7,937 Mg/m ³
Réflexions collectées	51,065 mm ⁻¹
F (000)	1632
Domaine angulaire	5,18° to 21,92°
Limite d'enregistrement sur h, k, l	-15<h<15, -11<k<11, -5<l<5
Coefficient d'absorption	490
Réflexions indépendantes	404 [R (int) =0,0581]
Méthode d'affinement	Full-matrix least-squares on F ²
Goodness-of-fit sur F ^{2(a)}	1,055
R [I > 2σ (I)] ^(b)	R1=0,0374, wR2=0,0986
R (ensemble des données)	R1=0,0441, wR2=0,1106
Coefficient d'extinction	0,00034(6)
Flack parameter	0,48(2)

$$G.O.F. = \left\{ \sum w(F_0^2 - F_C^2) / (N_{obs} - N_{parm}) \right\}^{1/2}$$

$$(a) R1 (F) = \sum \|F_0\| - \|F_C\| / \|F_0\| ; wR2(F^2) = \left\{ \sum [w(F_0^2 - F_C^2)^2] / \sum [w(F_0^2)] \right\}^{1/2}$$

Tableau. IV-2: Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotrope équivalents d'AgTlTeO₃ (les incertitudes sont données entre parenthèse).

Atomes	site	x	y	z	U _{eq}
Tl	8c	0.40918(6)	0.12024(5)	0.5062(3)	0.0182(6)
Ag	8c	0.25709(11)	0.12125(10)	0.0037(15)	0.0252(7)
Te	8c	0.39837(12)	0.37217(7)	0.0057(12)	0.0098(6)
O(1)	8c	0.2727(10)	0.3904(9)	0.010(7)	0.033(4)
O(2)	8c	0.4021(8)	0.2008(9)	0.010(8)	0.056(5)
O(3)	8c	0.4006(10)	0.3619(10)	0.639(4)	0.017(3)

Tableau. IV-3: Coefficients d'agitation thermique anisotrope (10⁻³ Å²) d'AgTlTeO₃ (les incertitudes sont données entre parenthèses).

Atome	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Tl	0,0129(7)	0,0140(7)	0,0277(7)	- 0,0006(9)	-0,001(3)	0,0006(3)
Ag	0,0109(13)	0,0335(12)	0,0311(11)	- 0,0008(15)	0,006(3)	-0,0098(5)
Te	0,0034(9)	0,0092(9)	0,0167(10)	0,0022(13)	-0,004(4)	-0,0009(3)
O(1)	0,017(7)	0,036(8)	0,045(8)	-0,036(13)	-0,003(18)	-0,009(5)
O(2)	0,021(7)	0,008(6)	0,140(14)	-0,039 (19)	-0,032(18)	-0,009(5)
O(3)	0,026(9)	0,018(7)	0,008(7)	-0,005(6)	-0,001(6)	-0,008(6)

The anisotropic displacement factor exponent takes the form $U_{ij} = \exp [-2\pi^2(h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka*b*U_{22} + \dots)]$.
Esd's in the last digit are given in parentheses

Tableau. IV-4: Liste des principales distances interatomiques (Å) et des principaux angles (°) dans la phase AgTlTeO_3 .

dist	d/Å	angle	-/deg
Tl-O1 ⁽ⁱ⁾	2,678(15)	O1-Tl-O3 ⁽ⁱ⁾	89,6(4)
Tl-O2 ^(IVi)	2,71(4)	O2-Tl-O2 ^(IVi)	88,9(7)
Tl-O3	2,689(12)	O3-Tl-O2 ^(IVi)	86,0(4)
Tl-O2	2,74(4)	O1-Tl-O2 ⁽ⁱ⁾	88,3(8)
Ag-O2	2,298(11)	O1-Ag-O1 ⁽ⁱ⁾	160,0(7)
Ag-O3 ⁽ⁱⁱ⁾	2,429(16)	O3-Ag-O1 ⁽ⁱⁱ⁾	89,9(4)
Ag-O1 ⁽ⁱⁱⁱ⁾	2,519(10)	O2-Ag-O3 ⁽ⁱⁱ⁾	148,7(8)
Ag-O1 ⁽ⁱ⁾	2,59(4)	O1-Ag-O1 ⁽ⁱⁱⁱ⁾	174,4(4)
Ag-O1 ⁽ⁱⁱ⁾	2,65(4)	O2-Ag-O1 ⁽ⁱ⁾	97,2(6)
Ag-O1	2,902(10)	O3-Ag-O1 ⁽ⁱ⁾	86,3(10)
Te-O2	1,842(10)	O2-Te-O1	97,8(5)
Te-O1	1,859(15)	O2-Te-O3	87,3(14)
Te-O3	1,90(2)	O1-Te-O3	91,9(13)

Les erreurs son données entre parenthèses.

Codes de symétrie:

i:-x+1/2, -y+1/2, z-1/2 ; ii:-x+1/2, -y+1/2, z+1/2 ; iii:-x+1/2, y-1/2, z ; IVi : x, y, z-1

I-3-Description de la structure

Une projection du contenu de la maille selon le plan (xoy) et sa perspective sont présentées respectivement dans les figures IV-1 et IV-2. Les arrangements atomiques des polyèdres de coordination des différents cations sont présentés à la figure IV-3.

Comme c'est le cas pour tous les composés à base d'oxydes de tellure et de thallium, la distribution des liaisons chimiques (arrangement anionique) autour des

cations est fortement anisotropique (dissymétrique). Cette distribution est caractéristique des activités stéréochimiques intenses des paires libres $5s^2$ et $6s^2$ issues respectivement des atomes de Te et Tl.

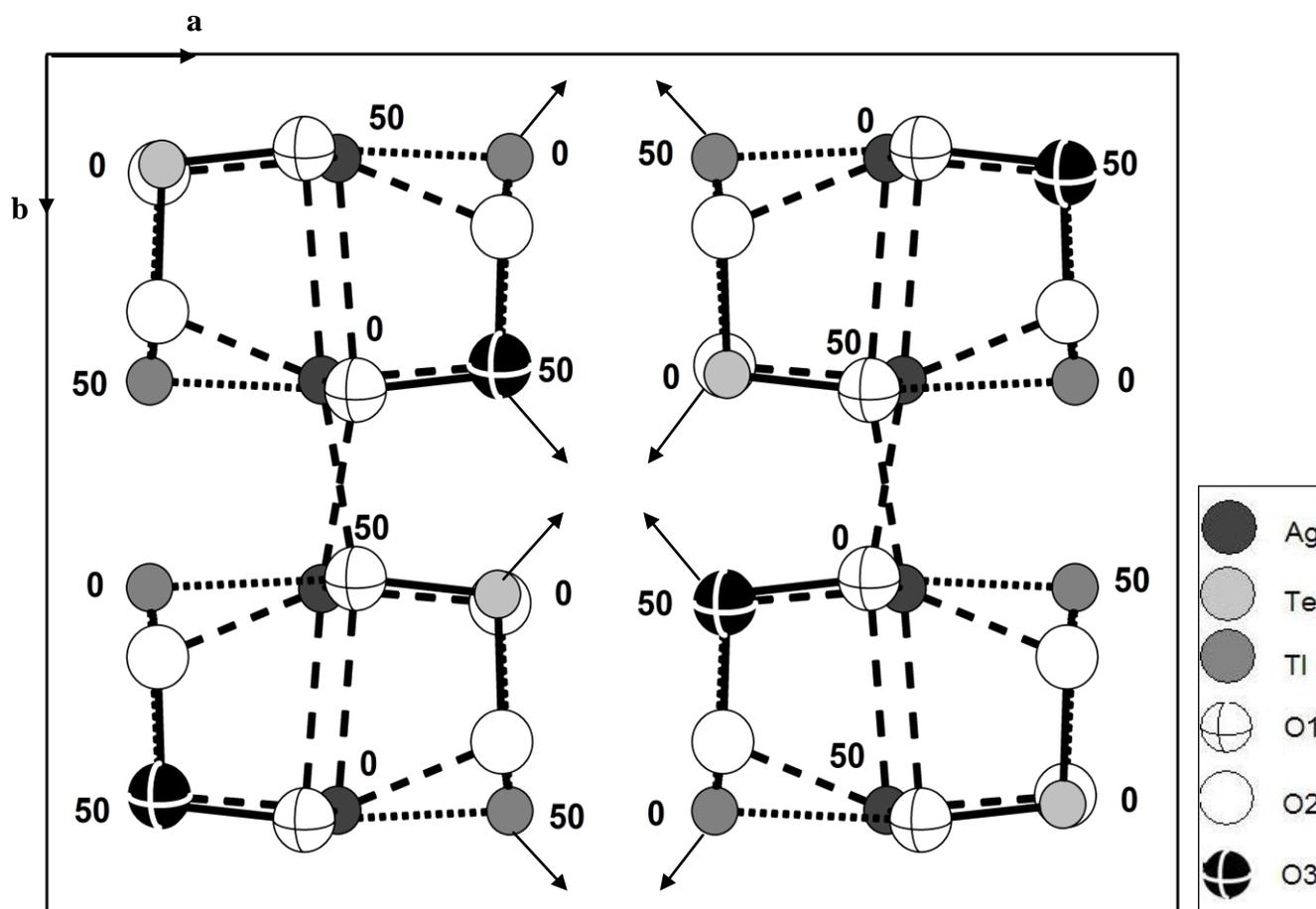


Figure IV-1: Projection dans le plan (001) de la structure de la phase cristallisée AgTlTeO_3 (les flèches visualisent les paires libres E stéréochimiquement actives des cations Te et Tl ; les positions des atomes Te, Tl et Ag selon l'axe z sont présentées aussi).

Dans le cas de notre phase cristallisée AgTlTeO_3 , différents polyèdres cationiques sont observés :

- Les trois liaisons courtes Te-O ($1,842(10) \text{ \AA}$; $1,8459(15) \text{ \AA}$; $1,90(2) \text{ \AA}$) forment une pyramide trigonale TeO_3 déformée avec la paire libre E dirigée de manière à constituer le quatrième sommet du tétraèdre TeO_3E (figure. IV-3).

Ces 3 liaisons dont la somme de valence est de 4,02 et qui forment des angles O-Te-O de valeurs $87,3^\circ(14)$; $91,9^\circ(13)$ et $97,8^\circ(5)$ occupent une demi-sphère autour de l'atome de tellure, alors que l'autre semi-sphère est occupée par la paire libre E ce qui représente une sorte de zone morte pour les liaisons chimiques. Par conséquent, les 3 interactions Te....O non liantes ($2,939 \text{ \AA}$; $3,038 \text{ \AA}$ et $3,274 \text{ \AA}$) surviennent dans cette zone et forment des cavités vides (Figure IV-1 and IV-3).

-Le polyèdre de coordination autour du cation Tl peut être décrit comme un disphénoïde (4 liaisons chimiques Tl-O dont la longueur allant de $2,678(15)$ à $2,74(4)$). La somme des bandes de valence est de 0,93. Dans ce disphénoïde, deux liaisons (Tl-O(1) et Tl-O(3)) sont relativement courtes et les deux autres [Tl-O(2)]₂ sont longues. De ce fait la paire libre E du thallium est orientée vers le cinquième sommet de la bipyramide trigonale TlO_4E (Fig. IV-3) ce qui conduit aussi à la formation de zones vides dans la structure (Figures. IV-1 et IV-3).

-Contrairement au tellure et au thallium, l'atome d'argent ne possède pas de paire libre. Il se trouve entouré par six atomes d'oxygène formant ainsi un octaèdre déformé AgO_6 dont 5 liaisons comprises entre $2,298(10)$ et $2,65(4) \text{ \AA}$ et une distance plus longue à $2,902(10) \text{ \AA}$ (Fig. IV-3). La somme des bandes de valences dans cet octaèdre est de 0,94.

Par analogie avec les deux phases cristallisées Tl_2TeO_3 et Ag_2TeO_3 précédemment étudiées, la structure d' AgTlTeO_3 est de type NaCl déformé.

L'empilement structural de cette phase cristallisée peut se décrire comme une succession de feuillets parallèles au plan $[0\ 1\ 0]$ (Figures IV-1 et IV-4). Ces feuillets simples sont formés par la mise en commun de sommets ou d'arêtes entre les polyèdres de coordination TeO_3 , TlO_4 et AgO_6 . Les paires libres des cations Te et Tl pointent toutes en direction de l'interfeuillelet justifiant ainsi la formation de ces feuillets.

Du point de vue cristallographique, la structure d' AgTiTeO_3 est de type îlots. Elle est formée séparément par des ortho-anions $[\text{TeO}_3]^{2-}$ et deux cations Ti^+ et Ag^+ liés aux anions par des forces électrostatiques.

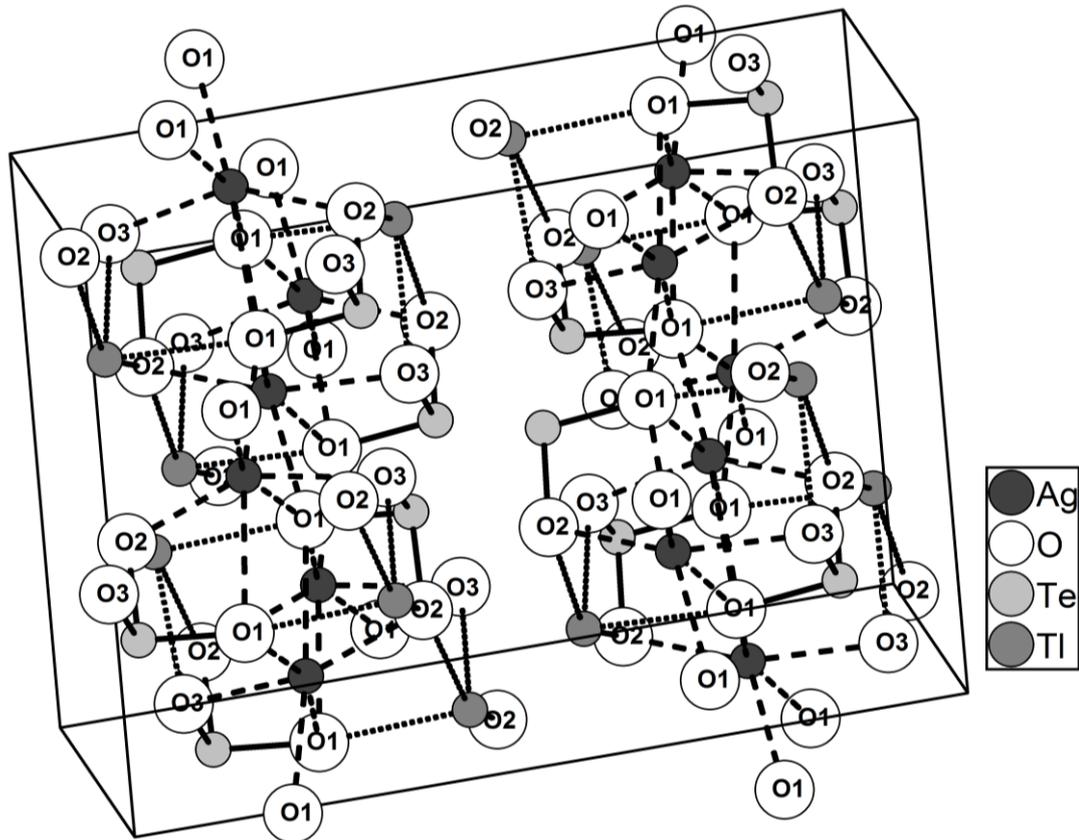


Figure IV-2: Projection en perspective de la maille de la phase AgTiTeO_3 .

Les figures IV-1 et IV-4 montrent :

-Une succession de feuillets $\text{TeO}_3\text{-TiO}_4/\text{AgO}_6/\text{TeO}_3\text{-TiO}_4$ parallèlement à la direction $[0\ 1\ 0]$.

-Chaque disphénoïde TiO_4 est lié à trois pyramides TeO_3 (par des sommets ou des arêtes) et à deux disphénoïdes TiO_4 (à travers des sommets O(2)).

-Chaque octaèdre AgO_6 est lié, d'une part, à quatre pyramides TeO_3 et quatre disphénoïdes TiO_4 à travers des sommets O(1) et d'autre part à six octaèdres AgO_6 par la mise en commun des arêtes O(1)-O(1).

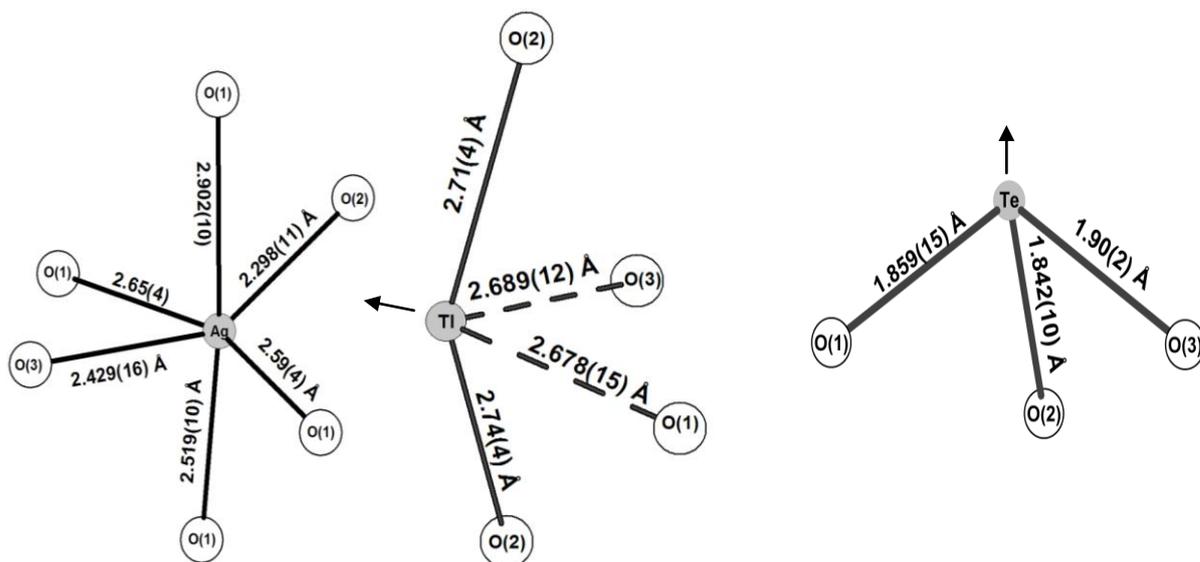


Figure. IV-3: Polyèdres de coordination des atomes de tellure, du thallium et d'argent rencontrés dans la structure d'AgTlTeO₃.

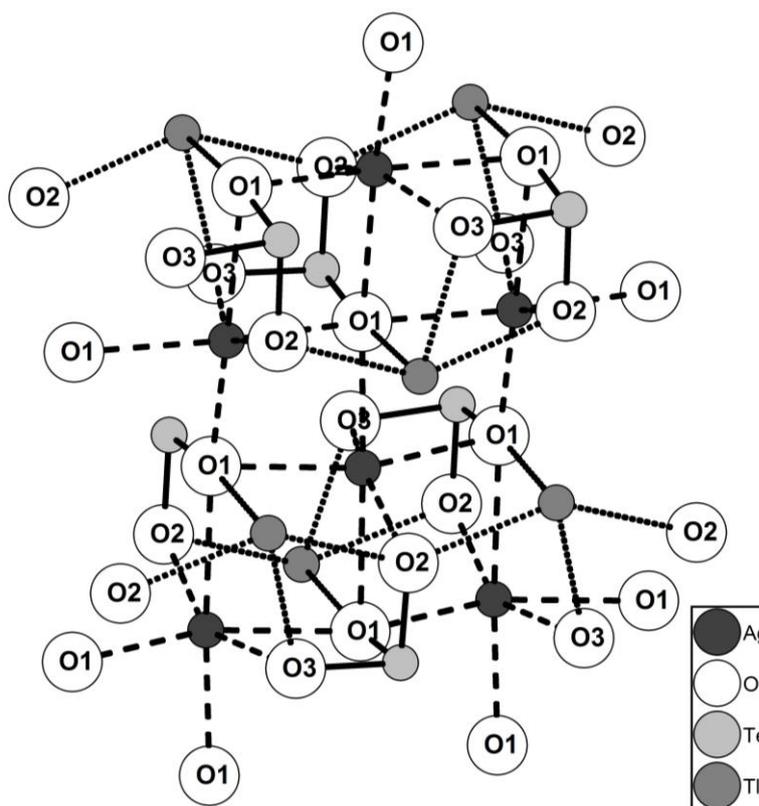


Figure. IV-4 : Vue en perspectives d'une couche AgTlTeO₃ parallèle à la direction [010].

I-4-Recherche d'une variété d' AgTlTeO_3 à haute température

Les différentes études des phases cristallisées Ti_2TeO_3 [6, 8] et Ag_2TeO_3 [9, 10] montrent qu'elles se présentent sous forme de deux variétés allotropiques différentes α et β respectivement à haute et à basse température.

Se basant sur ces études et partant sur le fait que notre nouvelle phase cristallisée AgTlTeO_3 n'est qu'un mélange équimolaire des phases Ti_2TeO_3 et Ag_2TeO_3 , l'étude du comportement à la température de cette phase suivie par thermodiffraction des RX ont été menées et présentées sur la figure. IV-5.

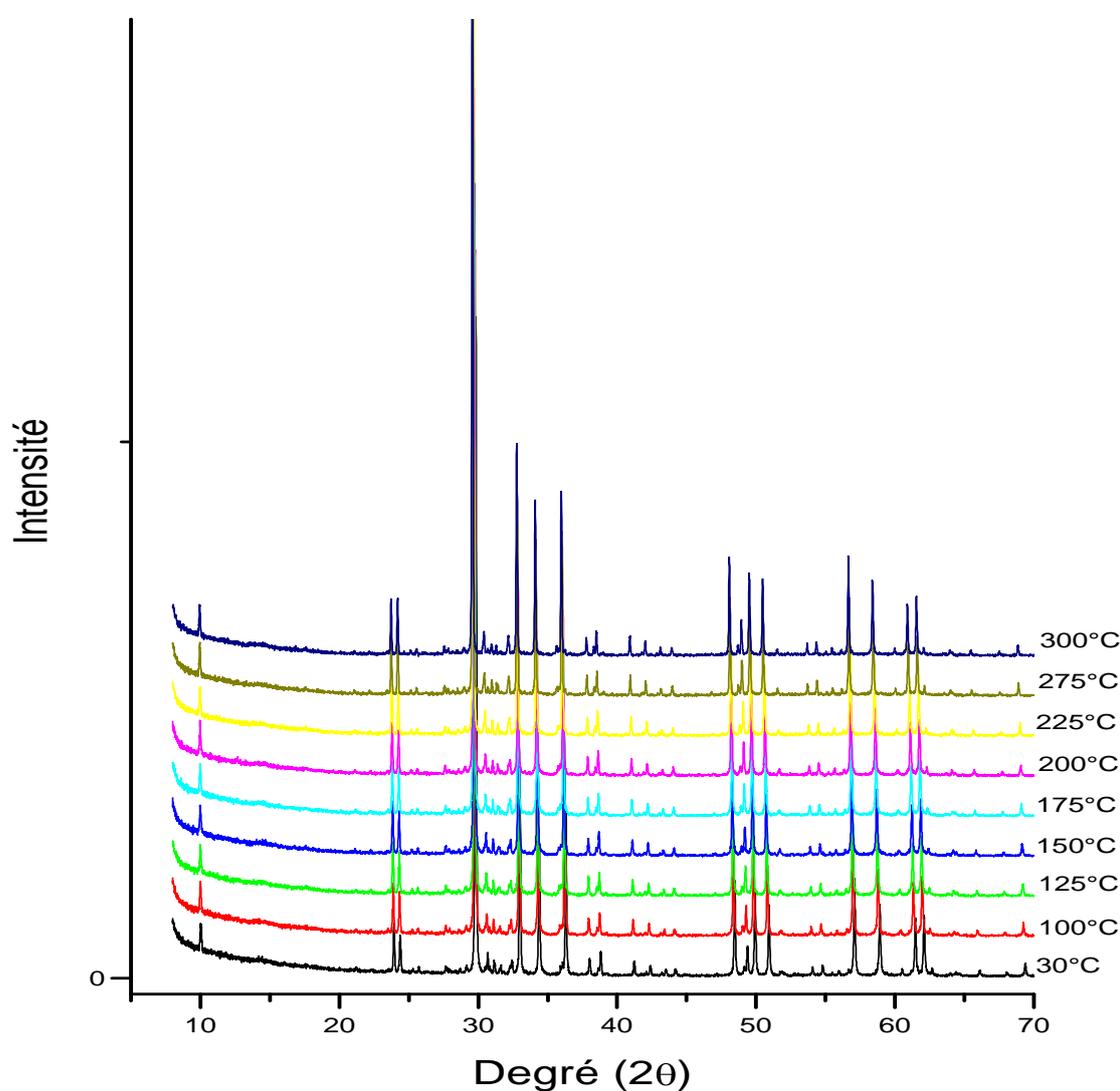


Figure. IV-5: Diagramme de diffraction des rayons X à diverses températures de la phase AgTlTeO_3 .

L'analyse thermodiffraction des RX de la phase cristallisée AgTlTeO_3 n'a mis en évidence aucun changement de phase sur la gamme de température étudiée. Aucune raie de diffraction supplémentaire n'est apparue en fonction de la température ce qui nous permet de conclure que la phase cristallisée AgTlTeO_3 n'a pas une variété allotropique entre 30 et 300°C. Ce résultat a été bien vérifié par une étude thermique différentielle. En effet, la courbe DSC de la phase cristallisée AgTlTeO_3 n'as mis en évidence aucune transition de phase.

II. Etude vibrationnelle des échantillons vitreux et cristallisés des systèmes $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O-Ag}_2\text{O}$ et $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O-CeO}_2$

Ces dernières années, de nombreux travaux portant sur la structure des verres ont été menées [11]. Cependant, l'étude de la structure des verres n'est pas une chose aisée à mettre en œuvre, car ceux-ci sont caractérisés par un désordre important et par une absence de périodicité à grande échelle. La spectroscopie vibrationnelle (Raman et IR) a été privilégiée dans ce travail. Une analyse quantitative du degré de polymérisation des verres pourra être conduite en utilisant la spectroscopie Raman. Pour ce faire, deux facteurs sont à prendre en considération :

- les positions des bandes, reliées aux constantes de forces interatomiques.
- les intensités de celles-ci, reliées aux variations de polarisabilité.

II-1-Système $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O-Ag}_2\text{O}$

II-1-1- Etude vibrationnelle des échantillons cristallisés

Habituellement, dans le cas des oxydes cristallins de formule $\text{X}_n\text{Y}_m\text{O}_p$, la ressemblance des spectres vibrationnels des verres et des phases cristallisées de compositions identiques (le spectre du verre enveloppe celui de la phase cristallisée) est interprétable sans ambiguïté : les fragments structuraux constituant la base des réseaux cristallisés et vitreux sont similaires. Ces faits sont bien connus dans le cas des formateurs de verres « classiques » comme les silicates et les phosphates [12]. En effet, cette ressemblance des spectres vibrationnels est due à une organisation structurale très voisine (arrangement des premières sphères de coordinence, distribution du nuage électronique autour des atomes). Les spectres des verres

représentent l'enveloppe des spectres de phases cristallisées et ceci s'explique par le désordre de la structure inhérent à cet état de la matière.

Dans le cas des matériaux à base d'oxyde de tellure, la situation est plus complexe : les spectres vibrationnels des verres et des phases cristallisées sont souvent différents, on peut en déduire que les groupements structuraux élémentaires sont aussi différents. A partir de la modélisation des spectres vibrationnels de ces phases, « l'empreinte spectroscopique » des fragments structuraux pourra être établie puis appliquée au cas des verres.

a-Etude des spectres vibrationnels de la phase Tl_2TeO_3

i) Spectres vibrationnels expérimentaux

Les figures IV-6 et IV-7 présentent les spectres vibrationnels (Raman et Infrarouge) respectivement d'une poudre de composition Tl_2TeO_3 enregistrée à la température ambiante. Une étude antérieure de ces spectres vibrationnels à été menée par A. Mirgorodsky et al. [13] sans pouvoir aboutir a un spectre calculé parfaitement semblable au spectre expérimental. Cette insuffisance venait du faite que la modélisation de Mirgorodsky et al. a été effectuée à l'aide du programme Cryme. Un logiciel qui avait pour majeur inconvénient l'impossibilité d'introduire plus que 8 atomes par maille. Dans ce travail de thèse, on reprend cette étude avec le logiciel Lady qui est une version plus récente de Cryme et en se basant sur une nouvelle courbe des constantes de forces des interactions Tl-O recalculée au cours de cette thèse. Le spectre de diffusion Raman calculé après l'ajustement des constantes de forces des différentes liaisons est montré à la figure. IV-6.

Le spectre de diffusion Raman est dominé par une bande intense située vers 725 cm^{-1} et contient 5 bandes de plus faible intensité à $704, 670, 660, 645$ et 634 cm^{-1} . Une bande d'intensité faible est également observable à 290 cm^{-1} . L'absence de ponts symétriques Te-O-Te est démontrée par l'absence de bande située vers 450 cm^{-1} .

ii) Modélisation du spectre vibrationnel

La modélisation des spectres vibrationnels de la phase cristallisée Tl_2TeO_3 , à partir des données cristallographiques, à l'aide du logiciel LADY (voir chapitre II) nous permet de reproduire de manière raisonnable, du moins en ce qui concerne la position des bandes de vibration, le spectre expérimental de diffusion Raman (figure IV-6). Le spectre expérimental est représenté 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. Malgré la reproduction satisfaisante des fréquences de vibrations, le problème de la reproduction médiocre de l'intensité de ces vibrations ne nous laisse pas indifférent. A partir de notre analyse, cette discordance est directement associée au modèle de calcul qui utilise des paramètres inconnus — — (dérivés de polarisabilités longitudinales et transversales (approximation des liaisons de valences Te-O) et dont l'estimation correcte n'est pas si évidente.

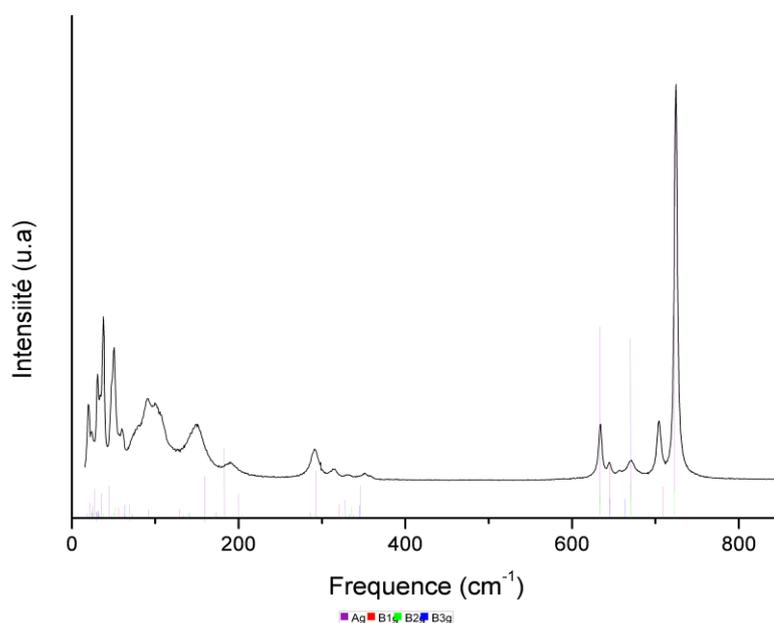


Figure IV-6: Spectres de diffusion Raman expérimental et calculé du composé Tl_2TeO_3 .

iii) Potentiel appliqué au calcul de la phase cristallisée Tl₂TeO₃

Les potentiels interatomiques ont été décrits par l'approximation du champ de force de valence modifié (car on a ajouté les interactions O-O). Les valeurs des constantes de forces reliées aux variations des liaisons (Te-O ($k_{\text{Te-O}}$), et Tl-O ($K_{\text{Tl-O}}$)) et des interactions O-O ($K_{\text{O-O}}$), exprimées en mdyn. Å⁻¹, sont décrites respectivement par les expressions analytiques : $K_{\text{Te-O}} =$ _____

$K_{\text{Tl-O}} =$ _____ appliquées entre 0 et 4 Å et

$K_{\text{O-O}} =$ _____ appliquée entre 0 et 4 Å.

Ces 3 expressions rendent compte des courbes déterminées empiriquement précédemment au laboratoire, notamment $K_{\text{Te-O}}$ ($l_{\text{Te-O}}$) et $K_{\text{O-O}}$ ($l_{\text{O-O}}$) (figures IV-8 et IV-9) [13-15] et de la courbe $K_{\text{Tl-O}}$ ($l_{\text{Tl-O}}$) déterminée empiriquement au cours de cette thèse (figures IV-10). Les valeurs des constantes de forces diagonales (bending-bending :) et non diagonales (bending-stretching et stretching-stretching) reliées aux variations des angles entre les liaisons de valences (des angles ayant une liaison commune) impliquées sont présentées ci-dessous (tableau. IV-5).

On définit par « bending » les mouvements des atomes perpendiculairement à la liaison et par « stretching » le déplacement des atomes strictement le long de la liaison.

Le calcul a montré que les constantes non diagonales (stretching-stretching) n'ont pas d'effet sur la reproduction du spectre expérimental, donc leurs valeurs ont été estimées à zéro de façon à minimiser le nombre de paramètres indépendants.

Pour considérer l'origine de l'éclatement des bandes dans les spectres, les variations des angles, formés d'une part par les liaisons intramoléculaires et d'autres part par les interactions dynamiques inter moléculaires des pyramides TeO₃, seront aussi introduites et présentées dans le tableau IV-5.

Le spectre vibrationnel calculé montre que les fréquences des bandes de vibrations dans le spectre vibrationnel de la phase cristallisée Tl₂TeO₃ ont été reproduites. En effet, l'absence de vibration dans la région 400 à 600 cm⁻¹ est aussi parfaitement reproduite

Le calcul montre que les vibrations stretching des liaisons Te-O terminales de longueur (1.86-1.87Å) sont en partie à l'origine de la bande la plus intense du spectre située à 725 cm⁻¹.

Tableau. IV-5: Constantes de force des angles de valence diagonales et non diagonales appliquées à la phase Tl₂TeO₃ (mdyn.Å.rad⁻²).

		Distances (Å) et angles (°)	Constantes de force diagonale	Constantes de force non diagonale
intra-Te-intra	O-Te-O	1,8678 1,8713 98,14	0,55	0,05
	O-Te-O	1,8678 1,8775 98,12	0,55	0,05
	O-Te-O	1,8713 1,8775 96,25	0,55	0,05
intra-Te-inter	O-Te-O	1,8678 3,0662 176,34	0,3	0
	O-Te-O	1,8678 3,1086 92,99	0,3	0
	O-Te-O	1,8678 3,9795 116,16	0,3	0,2
	O-Te-O	1,8713 3,0662 82,84	0,3	-0,5
	O-Te-O	1,8713 3,1086 79,29	0,3	0
	O-Te-O	1,8713 3,9795 132,55	0,3	0
	O-Te-O	1,8775 3,9795 49,53	0,3	-0,35

Bien que la correspondance des fréquences entre le spectre expérimental et celui calculé est assez bonne, le problème de la reproduction des intensités relatives entre les bandes restent assez équivoque essentiellement pour les basses fréquences.

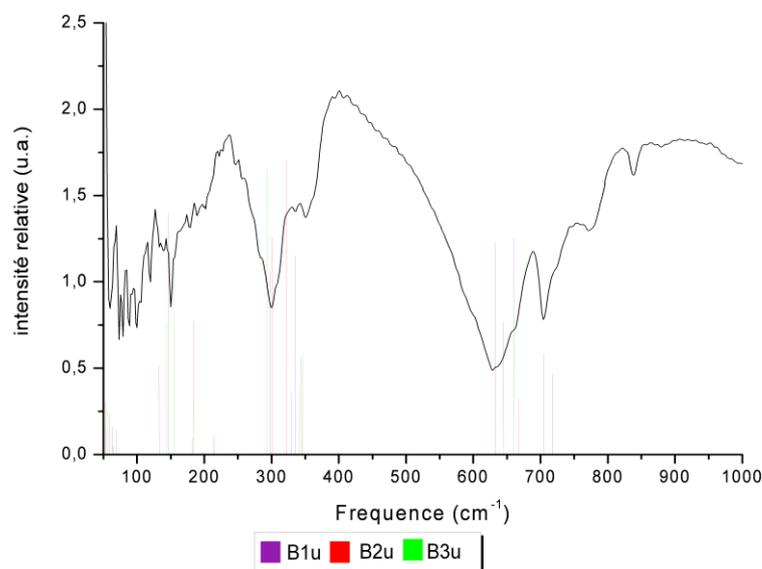


Figure. IV-7: Spectre de transmission IR expérimental comparé avec les positions et les intensités des modes IR calculées pour la phase Tl_2TeO_3 .

vi) Attribution des bandes du spectre vibrationnel

De point de vue chimique, le composé Tl_2TeO_3 doit être considéré comme une structure classique d'ortho-tellurite. Cette structure est donc de type îlot et elle comporte dans sa maille huit ortho-anions isolés (quasi-moléculaire) et seize cations Tl^+ [14]. De ce fait, l'attribution détaillée (c'est à dire en termes de déplacement des atomes) de toutes les bandes du spectre de diffusion Raman devient une procédure encombrante. C'est pourquoi nous présentons ici leurs attributions qualitatives en termes de vibrations des différents micro-fragments structuraux qui forment les anions $[\text{TeO}_3]^{2-}$ (vibrations internes et mouvements de translations et rotations combinés avec les translations des atomes de thallium qu'on appelle vibrations externes).

A cause des larges distances entre ortho-anions voisins, les interactions entre eux sont relativement faibles devant leurs interactions internes. De ce fait la répartition des degrés de liberté correspondante à une formule de Tl_2TeO_3 est présentée dans le tableau IV-6.

Tableau. IV-6: Répartition des degrés de liberté de la phase Tl_2TeO_3 .

	Différents type de degré de liberté		Nombre de degré de liberté
Entité $[\text{TeO}_3]^{2-}$	Vibrations internes	« stretching »=élongation	3
		« Bending »=déformation	3
	Vibrations externes	Rotation	3
		Translation	3
2 Cations Tl^+	Vibrations externes	Translation	6

Bien que dans la structure Tl_2TeO_3 , les pyramides TeO_3 ne sont pas totalement symétriques, (symétrie C_1 ($1.8678 \leq \text{Te-O} \leq 1.8775$)), leurs spectres vibrationnels peuvent être décrits par le groupe de symétrie C_{3v} (symétrie de la pyramide TeO_3) Ces spectres sont présentés par les modes de vibration (A_1+E).

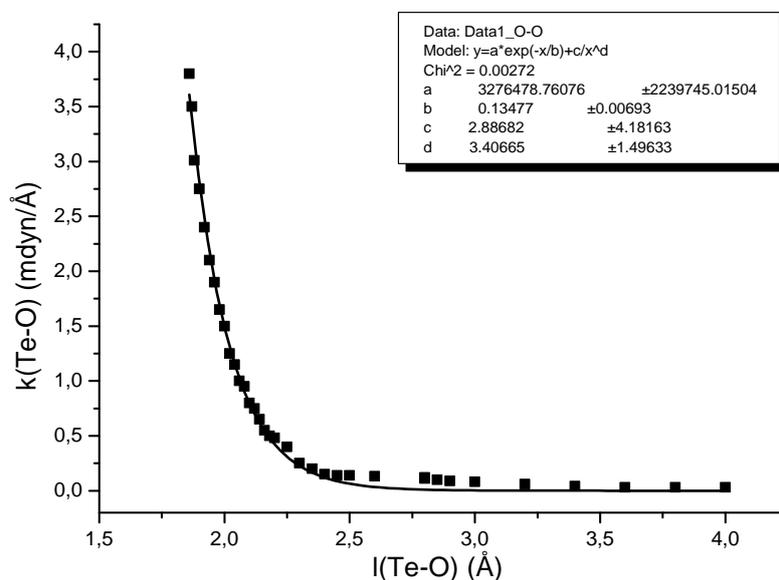


Figure. IV-8: Evolution des constantes de force des interactions Te-O en fonction de la distance interatomique [15].

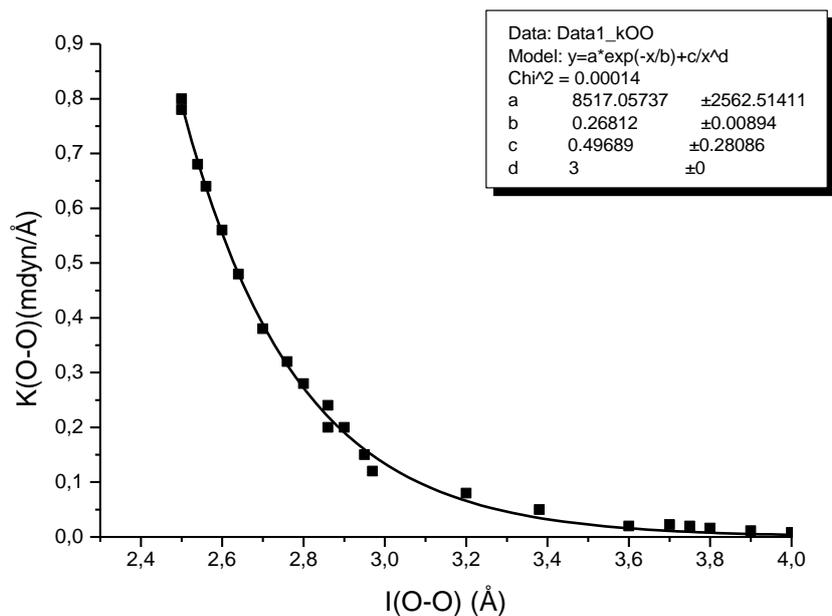


Figure. IV-9: Evolution des constantes de force des interactions O-O en fonction de la distance interatomique [13].

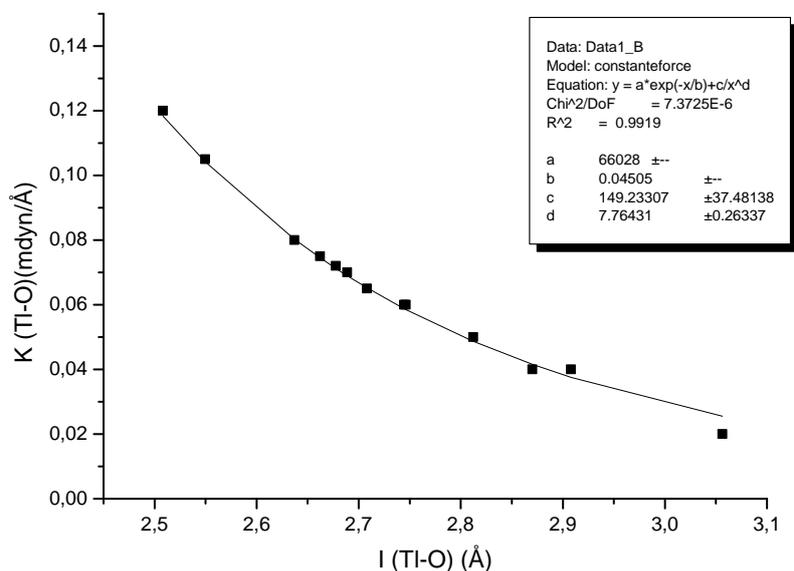
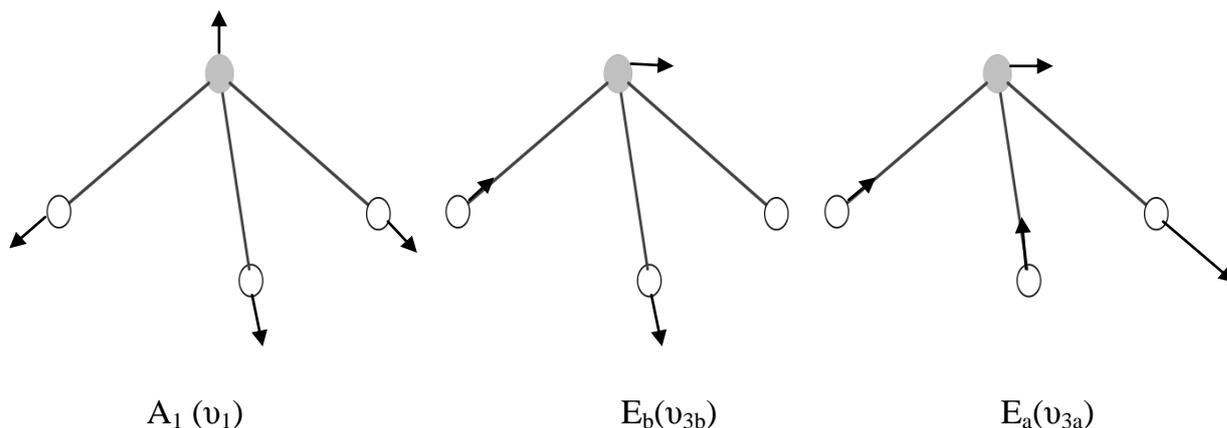


Figure. IV-10: Evolution des constantes de force des interactions Tl-O en fonction de la distance interatomique.

Une molécule TeO_3 est constituée de 4 atomes donc 12 modes normaux sont attendus, repartis comme dans le tableau. IV-6. L'ensemble de ces modes [16] est représenté ci-dessous (figure. IV-11).

(ν_1 ; ν_{3a} ; ν_{3b} :stretching) A_1+E



(ν_2 ; ν_{4a} ; ν_{4b} :bending) A_1+E

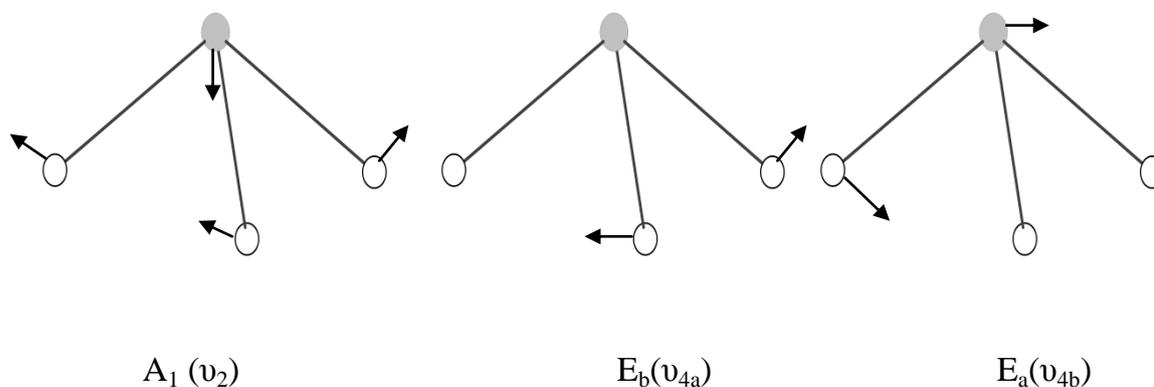


Figure IV-11: Coordonnées normales et modes de vibrations de la molécule TeO_3 isolée.

A partir du résultat du calcul, la partie du spectre vibrationnel Raman au dessus de 200 cm^{-1} contient les vibrations internes des entités TeO_3 . Parmi ces vibrations, celles qui sont groupés entre 250 et 400 cm^{-1} correspondent aux déformations

« bending » et celles qui sont à des fréquences supérieures à 600 cm^{-1} correspondent aux mouvements d'élongation « stretching ».

Au dessous de 200 cm^{-1} , se sont les vibrations externes qui représentent les mouvements des entités TeO_3 et des cations (Tl^+) (se sont les translations qui n'engendrent aucun changement dans la longueur de liaison ou bien dans l'angle et les mouvements de rotations des entités TeO_3).

La modélisation des spectres vibrationnels de la phase cristallisée Tl_2TeO_3 reproduit correctement l'absence de bande de vibration dans la région $400\text{-}600\text{ cm}^{-1}$. Ceci vérifie bien l'absence de pont Te-O-Te dans la structure de cette phase.

Nous ne décrivons en détail que les sept bandes de vibrations principales ($290, 328, 346, 633, 670$ et 722 cm^{-1}) dans le domaine spectral $200\text{-}800\text{ cm}^{-1}$.

Les modes A_g qui correspondent aux modes totalement symétriques représentent les vibrations en phase des fragments de la structure cristallisée Tl_2TeO_3 . Pour ces modes de vibration, les déplacements de chaque atome d'oxygène du même type sont symétriquement équivalents. La bande située à 725 cm^{-1} , calculée à 722 cm^{-1} , sur le spectre de diffusion Raman correspond au mode d'élongation des liaisons Te-O terminales (ν_1). Les vibrations des liaisons de chaque entité TeO_3 sont en phase ce qui provoque une forte variation du volume du nuage électronique et donc de la polarisabilité du réseau cristallisé. Ceci justifie l'intensité particulièrement forte de cette bande.

La vibration de fréquence 670 cm^{-1} du spectre Raman, calculée à la même fréquence, correspond essentiellement au mode de vibrations E_b (ν_{3b}) des pulsations des liaisons Te-O terminales, alors que la vibration de fréquence 635 cm^{-1} du spectre Raman et calculée à 633 cm^{-1} , correspond essentiellement au mouvement de vibrations E_a (ν_{3a}) des pulsations de ces mêmes liaisons.

Les bandes dans la gamme $290\text{-}350\text{ cm}^{-1}$ sont attribuées à la vibration symétriques des angles O-Te-O « bending ». En effet, la vibration située à 300 cm^{-1} sur le même spectre, calculée à 293 cm^{-1} , correspond au mouvement de vibration A_1

des angles. Les bandes à 328 et à 351 cm^{-1} , calculées à 325 et à 346 cm^{-1} sont associées respectivement aux modes de vibrations E_A et E_B des angles.

Les liaisons Ti-O les plus courtes correspondent essentiellement aux bandes de vibrations dans la région $120\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ 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 vibrations du spectre d'absorption infrarouge ne contredit pas celle du spectre Raman. En effet, la répartition de ces bandes selon les fréquences est la même entre le spectre IR et Raman.

b-Etude des spectres vibrationnels de la phase Ag_2TeO_3

i) Spectres vibrationnels expérimentaux

La maille élémentaire de ce composé comporte quatre unités Ag_2TeO_3 soit vingt quatre atomes. Ainsi soixante douze branches de phonons sont attendues. Elles sont réparties uniformément entre les huit représentations irréductibles du groupe, C_{2h}^5 et $\Gamma = 18A_g + 18B_g + 17A_u + 16B_u$, y compris les trois modes acoustiques ($A_u + 2B_u$). La théorie des groupes prévoit trente six vibrations actives en Raman ($18A_g + 18B_g$) et trente trois vibrations actives en infrarouge ($17A_u + 16B_u$).

Les spectres vibrationnels (Raman et IR) d'une poudre de composition Ag_2TeO_3 ont été enregistrés à la température ambiante et sont présentés dans les figures IV-12 et IV-13.

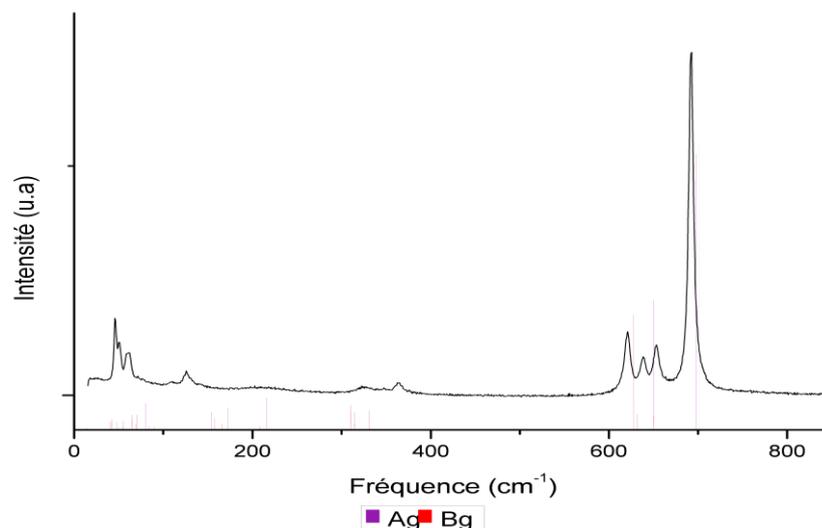


Figure. IV-12: Spectres de diffusion Raman expérimental et calculé du composé Ag_2TeO_3 .

Le spectre de diffusion Raman est dominé par une bande intense située vers 700 cm^{-1} et 3 bandes de plus faible intensité à 620, 640 et 650 cm^{-1} . Deux bandes d'intensité moyennement faibles sont situées dans la gamme de fréquence 320-380 cm^{-1} et enfin une bande large d'intensité faible est également observable à 210 cm^{-1} .

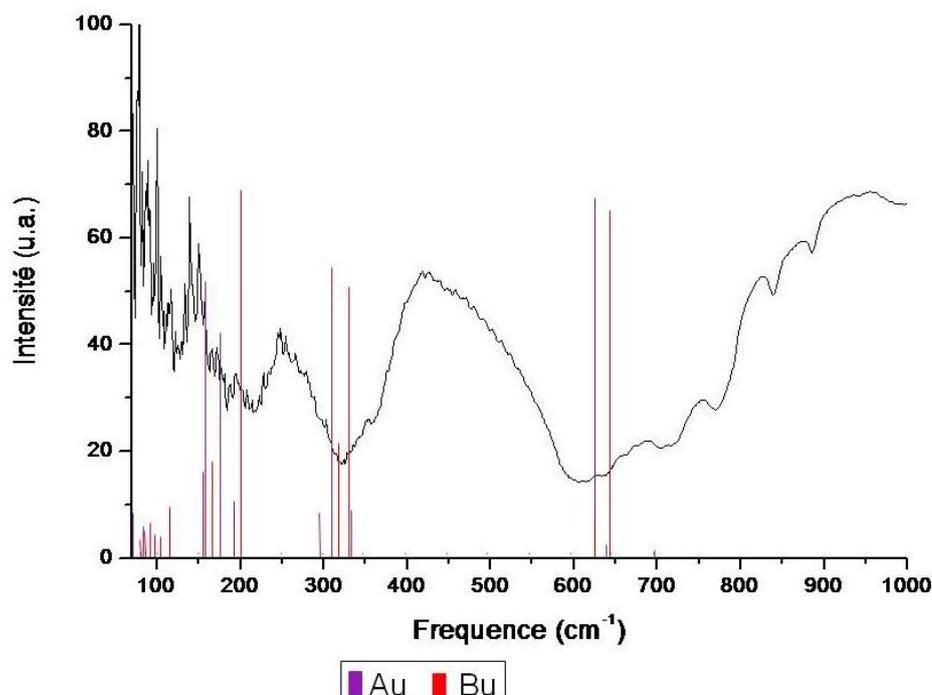


Figure. IV-13: Spectres de transmission IR expérimental et calculé du composé Ag_2TeO_3 .

ii) Modélisation du spectre vibrationnel et
Potentiel appliqué à la phase cristallisée Ag_2TeO_3

De la même façon que pour la phase Tl_2TeO_3 , nous avons modélisé le spectre de diffusion Raman de la phase Ag_2TeO_3 à l'aide du logiciel LADY (voir chapitre II).

Les calculs empiriques de modélisation des spectres vibrationnels de cette phase sont réalisés à partir d'un potentiel basé sur le modèle VFF (Valence Force Field). Les constantes de forces reliées aux variations des longueurs de liaisons Te-O ($K_{\text{Te-O}}$) et O-O ($K_{\text{O-O}}$), sont décrites par les mêmes expressions analytiques que celles appliquées pour la modélisation des spectres vibrationnels de la phase Tl_2TeO_3 (Figures IV-8 et IV-9), alors que celles reliées aux variations des longueurs de liaisons Ag-O ($K_{\text{Ag-O}}$) sont décrites par la relation déterminée dans cette partie de thèse $K_{\text{Ag-O}} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{r_{\text{Ag-O}}} \frac{d^2 V}{dr_{\text{Ag-O}}^2} \right)$. (figure IV-14).

Comme dans le cas de la phase Tl_2TeO_3 , les valeurs des constantes de forces non diagonales (stretching-stretching) ont été estimées à zéro alors que les constantes de forces restantes sont représentées ci-dessous (tableau. IV-7).

Tableau. IV-7: Constantes de force des angles de valence diagonales et non diagonales appliquées à la phase Ag_2TeO_3 (mdyn. Å. rad²).

	Distances (Å) et angles (°)	Constante de force diagonale	Constantes de force non diagonale
O-Te-O	1,8675 1,8730 96,95	0,5	0,2
O-Te-O	1,8675 1,8788 96,93	0,5	0,0
O-Te-O	1,8730 1,8788 95,68	0,5	0,0

Le calcul a montré que la variation des angles formés par les liaisons inter moléculaires des pyramides TeO_3 ne sera pas nécessaire et qu'en tenant compte uniquement des liaisons intramoléculaires, une bonne reproduction du spectre expérimental du point de vue fréquence et intensité sera possible.

iii) Attribution des bandes de spectre vibrationnel

Comme la phase Ag_2TeO_3 est une structure type des matériaux tellurites, sa description sera plus simplifiée en parlant séparément des modes de vibrations des ortho-anions $[\text{TeO}_3]^{2-}$ et des modes de vibrations des cations Ag^+ pour une formule de Ag_2TeO_3 comme montre le tableau suivant :(tableau. IV-8).

Tableau. IV-8: Répartition des degrés de liberté de la phase Ag_2TeO_3

	Différents type de degré de liberté		Nombre de degré de liberté
Entité $[\text{TeO}_3]^{2-}$	Vibrations internes	« Stretching »	3
		« Bending »	3
	Vibrations externes	Rotation	3
		Translation	3
2 Cations Ag^+	Vibrations externes	Translation	6

D'après les données cristallographiques de la phase Ag_2TeO_3 , mentionnées dans la littérature [9], les trois liaisons Te-O (1,871(8) ; 1,865(9) et 1,879 (8)) qui forment la pyramide TeO_3 sont presque équivalentes, ce qui nous permet d'attribuer a ce dernier la symétrie C_{3v} qui n'est que la somme des modes de vibrations A_1+E (voir figure. IV-11).

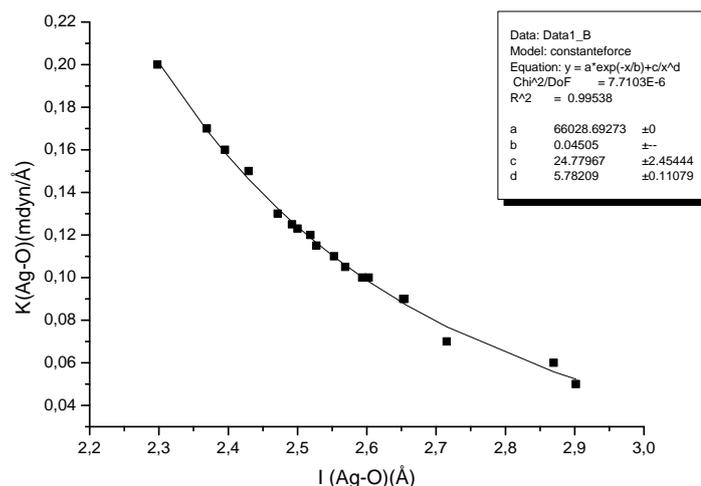


Figure. IV-14: Evolution des constantes de forces des interactions Ag-O en fonction de la distance interatomique.

La modélisation des spectres vibrationnels de la phase cristallisée Ag_2TeO_3 reproduit correctement les 3 domaines de fréquences des bandes présentes dans le spectre expérimental.

En effet, le domaine des bandes à des fréquences supérieures à 600 cm^{-1} a été attribué au mouvement de pulsation des pyramides TeO_3 . L'absence simultanée de bandes, dans le domaine spectral $400\text{-}600\text{ cm}^{-1}$, dans le spectre expérimental et calculé a été expliquée par le fait que cette structure est de type îlot et par suite on ne peut pas voir de bandes propres aux vibrations des ponts.

Les bandes de vibrations qui se situent entre 250 et 400 cm^{-1} traduisent les modes de vibrations des bending.

Finalement, la manifestation des modes de vibrations externes des pyramides TeO_3 (translation et rotation) ainsi que les mouvements de translation des cation Ag^+ apparaît clairement dans la partie des plus basses fréquences (en dessous de 200 cm^{-1}).

c-Etude des spectres vibrationnels de la phase AgTlTeO_3

i) Spectres vibrationnels expérimentaux

La maille primitive de ce composé comporte quatre unités AgTlTeO_3 soit 24 atomes, soixante douze branches de phonons sont donc attendues réparties dans les

différentes représentations irréductibles du groupe C_{2V} ($17A_1+18A_2+17B_1+17B_2$), dont les trois modes acoustiques (A_1, B_1, B_2). La théorie des groupes prévoit toutes les vibrations actives en Raman ($17A_1+18A_2+17B_1+17B_2$) alors qu'uniquement les vibrations ($17A_1+17B_1+17B_2$) sont actives en IR.

Les spectres de diffusion Raman et IR d'une phase cristallisée AgTlTeO_3 ont été enregistrés à la température ambiante et sont présentés sur les figures IV-15 et IV-16.

La partie haute (au-delà de 600 cm^{-1}) du spectre Raman expérimental d' AgTlTeO_3 comporte une bande intense située à 720 cm^{-1} suivie d'une bande d'intensité moyenne à 635 cm^{-1} puis d'une bande faible vers 680 cm^{-1} . Le domaine de plus basses fréquences du spectre comporte une bande large à 340 cm^{-1} et une autre d'intensité plus marquée à 305 cm^{-1} .

De point de vue cristallographique, il est important de noter que la structure AgTlTeO_3 est de type îlot. Elle est constituée de 4 anions complexes $[\text{TeO}_3]^{2-}$, 4 cations Ag^+ et 4 cations Tl^+ .

ii) Modélisation du spectre vibrationnel et
potentiel appliqué à la phase cristallisée
 AgTlTeO_3

Comme pour les autres phases cristallisées, la modélisation des spectres vibrationnels du composé AgTlTeO_3 est effectuée à l'aide du logiciel LADY (voir chapitre II) et présentée sur les figures. IV-15-IV et IV-16.

En utilisant comme toujours un potentiel basé sur le modèle VFF (Valence Force Field), les constantes de forces reliées aux variations des longueurs de liaisons Te-O ($K_{\text{Te-O}}$), O-O ($K_{\text{O-O}}$), Tl-O ($K_{\text{Tl-O}}$), Ag-O ($K_{\text{Ag-O}}$) sont décrites par les mêmes expressions analytiques que celles appliquées pour la modélisation des spectres vibrationnels des phases Tl_2TeO_3 et Ag_2TeO_3 (Figures du IV-8 au IV-10 et IV-14).

Les valeurs des constantes de forces diagonales et non diagonales reliées aux variations des angles entre les liaisons de valences impliquées sont présentées ci-dessous (tableau IV-9).

Tableau. IV-9: Constantes de force des angles de valence diagonales et non diagonales appliquées à la phase AgTlTeO_3 (mdyn. Å. rad⁻²).

	Distances (Å) et angles (°)	Constantes de force diagonale	Constantes de force non diagonale
O-Te-O	1,8422 1,8591 97,75	0,5	-0,05
O-Te-O	1,8422 1,8984 87,32	0,5	0,0
O-Te-O	1,8591 1,8984 91,94	0,5	0,0

iii) Attribution des bandes du spectre vibrationnel

Comme dans le cas des deux phases cristallisées Tl_2TeO_3 et Ag_2TeO_3 , AgTlTeO_3 est une structure de type îlot. La distribution des différents modes de vibrations propres aux entités TeO_3 , dans une seule unité d' AgTlTeO_3 , est présentée dans le tableau IV-10.

Tableau. IV-10: Répartition des degrés de liberté de la phase AgTlTeO_3 .

Entité $[\text{TeO}_3]^{2-}$		Différents types de degré de liberté		Nombre de degré de liberté	
		Vibrations internes	« stretching »		3
			Vibrations externes	« Bending »	3
		Rotation		3	
Cations		Vibrations externes	Translation		3
			Translation		3

Prenons toujours en compte que les vibrations (translations et rotations) sont généralement associées aux mouvements des atomes lourds (comme les entités TeO_3 et les cations Tl^+ et Ag^+) qui ont des forces de liaison très faibles, les positions de ces vibrations doivent normalement se situer dans le domaine de fréquences le plus bas du spectre.

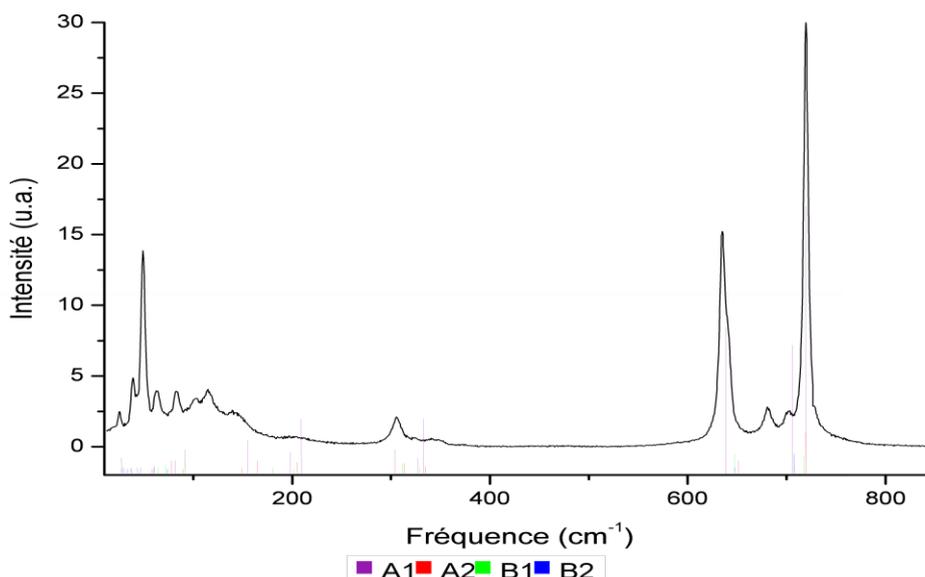


Figure. IV-15: Spectres de diffusion Raman expérimental et calculé du composé AgTlTeO_3 .

Cette prévision est confirmée par la forme du spectre expérimental Raman et IR qui montre que la majorité des bandes de vibrations sont situées en dessous de 200 cm^{-1} . Les données déduites de l'analyse des vecteurs propres calculés sont en accord avec la description qu'on a présenté ci-dessus.

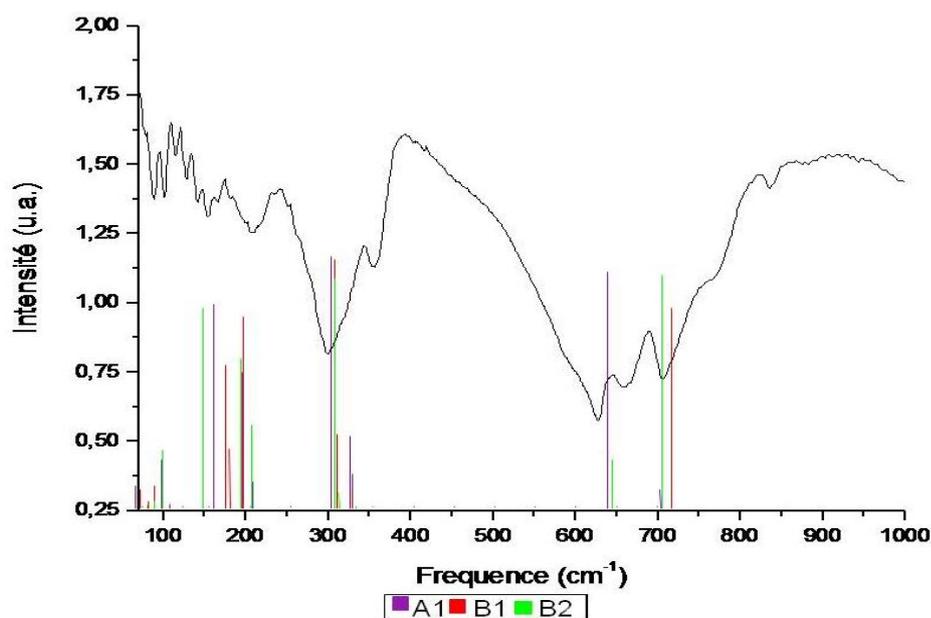


Figure. IV-15: Spectres de transmission IR expérimental et calculé du composé AgTlTeO_3 .

Partant de cette analyse, les bandes de vibrations d' AgTlTeO_3 qui occupent la région de 600 à 800 cm^{-1} peuvent être attribuées sans ambiguïté aux vibrations de type « stretching » des liaisons Te-O terminales. En ce qui concerne les bandes situées dans l'intervalle $200\text{-}600\text{ cm}^{-1}$, leur origine n'est pas si claire. En effet, on peut les attribuer à l'effet des forces des ponts O-Te-O avec celui des interactions O-O, Tl-O et Ag-O les plus fortes.

En comparant les spectres expérimentaux Raman et IR (figures IV-15 et IV-16), on remarque que ces 3 domaines de fréquences existent dans les deux cas avec un léger décalage en fréquence. Ce décalage n'est qu'une indication sur la faiblesse de l'éclatement du groupe facteur.

En se basant sur le calcul, les vibrations externes des entités TeO_3 et les mouvements des cations Tl^+ et Ag^+ sont essentiellement gouvernés par les forces faibles des interactions interatomiques (anion-anion et anion-cation) supérieures à 2.3 \AA . En effet, on peut dire que les mouvements des cations sont mixés avec les vibrations externes des anions complexes $[\text{TeO}_3]^{2-}$.

Compte tenu d'une part, que la plus courte interaction Ag-O (2.3 \AA) est plus forte que celle de Tl-O (2.6 \AA) et d'autre part, que la masse atomique de l'argent est faible en la comparant à celle du thallium et des entités TeO_3 , l'attribution des modes situés entre $170\text{-}220\text{ cm}^{-1}$ peuvent être attribuer aux interactions Ag-O tandis que ceux qui appartiennent à la partie la plus basse en fréquence du spectre vibrationnel ($<170\text{ cm}^{-1}$) sont dominés essentiellement par les bandes associées aux interactions Tl-O et ensuite par les faibles interactions inter-pyramidales (entre les pyramides TeO_3).

L'existence de bandes vibrationnelles à des fréquences très basses ($<20\text{ cm}^{-1}$), calculées par notre modèle de calcul, dans les spectres vibrationnels Raman et IR semble correspondre à la réalité (figures IV-15 et IV-16). En effet, ceci semble une caractéristique typique des spectres vibrationnels des ortho-telurites $[\text{TeO}_3]^{2-}$ provenant de l'importante masse atomique des entités TeO_3 . (le calcul ab initio, le plus récent, de la phase Li_2TeO_3 [17] montre l'existence de plusieurs modes de vibrations à des fréquences proches de 30 cm^{-1}).

Si on considère que la symétrie des anions $[\text{TeO}_3]^{2-}$ est C_{3v} (comme dans le cas de Tl_2TeO_3 et Ag_2TeO_3) alors les ponts Te-O-Te et les liaisons terminales Te-O

peuvent être décrites par la somme des modes A_1+E d'une pyramide AX_3 [16]. Selon notre modèle de calcul, l'important éclatement et intensité des deux bandes à 719 et 635 cm^{-1} dans le spectre Raman de AgTlTeO_3 ont pour origine la forte assymétrie des pyramides TeO_3 (d'après le tableau.IV-4, les longueurs des 3 liaisons Te-O sont différentes). Par conséquent, il est plus correct de considérer la symétrie des groupements $[\text{TeO}_3]^{2-}$ comme une symétrie triviale C_1 et pas une symétrie C_{3v} .

Du point de vue général, les spectres vibrationnels Raman et IR de la phase AgTlTeO_3 correspondent avec les caractéristiques chimiques et structurales de cette phase présentée dans le paragraphe (I-3) de ce chapitre. En fait, ces spectres reflètent les propriétés intrinsèques des structures ortho-tellurites (comme Ti_2TeO_3 et Ag_2TeO_3) auxquelles appartient la structure AgTlTeO_3 .

vi) Constantes élastiques et diélectriques de AgTlTeO_3

Les constantes élastiques et diélectriques du composé AgTlTeO_3 ont été calculées, au cours de cette thèse, à l'aide du programme Lady (voir chapitre II).

Appartenant à la classe cristallographique C_{2v} , le réseau cristallin de la phase AgTlTeO_3 a une permanente (mais dépendant de la température) polarisation macroscopique définie par un vecteur P orienté le long de l'axe z. La variation de la polarisation ΔP induite par unité de déformation homogène $U_{kl}(k=1-6$ d'après les notations de Voigt [18]) permet de déterminer le tenseur de coefficient piézoélectrique — dans le quel $\alpha=1, 2, 3$ correspondent aux coordonnées cartésiennes x, y et z. Les constantes élastiques et piézoélectriques calculées sont présentées dans le tableau. IV-11. La valeur de la constante piézoélectrique e_{33} ainsi obtenue qui semble être très proche de celle trouvée pour les oxydes possédant les meilleures caractéristiques pour la piézoélectricité, peut être considérée comme un marqueur d'une pyroélectricité élevée d' AgTlTeO_3 .

Tableau. IV-11: Constantes élastiques C_{kl} (GPa) et piézoélectriques e_{ij} (c/m^2) calculées pour la phase cristallisée AgTlTeO_3 .

e_{ij}	$ij=$	15		24		31		32		33	
		0,969		-0,116		-0,905		-0,052		0,022	
C_{kl}	$kl=$	11	22	33	21	31	32	44	55	66	
		37,3	16,9	41,6	6,3	12,1	3,7	6,1	11,1	2,8	

Pour compléter les informations sur les propriétés piézoélectriques d' AgTlTeO_3 , les valeurs des constantes élastiques estimées par notre modèle de calcul sont aussi présentées dans le tableau. IV-11. Ces données semblent être raisonnables, à l'exception des constantes de cisaillement dont les valeurs peuvent être soupçonnées d'être sous estimées en raison des constantes de forces considérées dans les polyèdres de coordination autour des atomes d'argent et de thallium.

v) conclusions sur l'étude vibrationnelle de la phase AgTlTeO_3

La détermination des propriétés structurales et vibrationnelles du nouveau cristal AgTlTeO_3 nous a permis de le classer comme un composé de type ilot dont la partie anionique est formée par des ortho-anion isolés $[\text{TeO}_3]^{2-}$ alors que la partie cationique est formée par des ions Ag^+ et Tl^+ . A partir de notre modèle de calcul, les constantes élastiques estimées montrent une forte anisotropie des élasticités de cisaillement, ce qui est bien en accord avec la description structurale, précédemment décrite, de notre phase est qui dis qu'elle est constituée par des couches parallèles le long de l'axe z (C_{33} est la plus élevée). Quand aux valeurs des tenseurs piézoélectriques, elles montrent bien que notre phase AgTlTeO_3 possède un fort caractère pyro-electrique qui théoriquement peut la générer des effets optiques non linéaires de second ordre.

d-Interprétation générale de l'attribution des bandes de vibration des phases cristallisées du système $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O-Ag}_2\text{O}$.

Une bande intense dans la région des hautes fréquences du spectre de diffusion Raman d'un tellurite cristallin doit nécessairement être reliée à un mouvement d'élongation de liaisons covalentes Te-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 Te-O-Te covalent dans cette structure. 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 vibrations symétriques des ponts Te-O(2)-Te avec son pendant antisymétrique à 611cm^{-1} . Une telle situation est analogue à celle observée dans 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 [19], nous observons dans le spectre de diffusion Raman deux bandes de vibration situées à 460 et 1085cm^{-1} .

La bande située à 460cm^{-1} est la plus intense du spectre de diffusion Raman, elle est attribuée au mouvement de vibrations symétriques 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 vibrations 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 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-1-2- Etude vibrationnelle des échantillons vitreux

a-Interprétation des spectres

Une étude rigoureuse des spectres Raman des verres du système $(100\text{-x-y})\text{TeO}_2\text{-xTi}_2\text{O-yAg}_2\text{O}$ nécessite la modélisation des spectres des phases cristallisées du système : Ti_2TeO_3 , Ag_2TeO_3 et AgTiTeO_3 . Ces études détaillées au paragraphe précédent vont nous servir de référence pour analyser les résultats de l'étude des verres de ce système.

Deux types d'échantillons vitreux ont été examinés :-les verres avec une teneur en $\text{AgO}_{0.5}$ fixe et une variable teneur en $\text{TiO}_{0.5}$ et TeO_2 (les Figures du IV-18 jusqu'au IV-23 et figure IV-26) et les verres où l'on maintient le rapport $\text{TeO}_2/\text{TiO}_{0.5}$ constant ($\text{TeO}_2/\text{TiO}_{0.5}=2.33$) et l'on fait varier la teneur en $\text{AgO}_{0.5}$ (ligne(CD) voir figure III-1 du chapitre III) Figures IV-25 and IV-27.

Sur le premier type des verres et afin d'éviter les répétitions, nous ne présentons en détails que l'étude des verres du ternaires $(100\text{-x})\text{TeO}_2\text{-xTiO}_{0.5}\text{-5AgO}_{0.5}$ (ligne (AB) voir figure III-1 du chapitre III) (figures IV-18 et IV-26).

Les spectres de diffusion Raman correspondant à tous les types des verres ont été enregistrés à 25°C et présentés sur les figures IV-17 aux IV-27.

L'allure des ces spectres de diffusion Raman est modifiée par l'ajout de l'oxyde modificateur Ti_2O ou Ag_2O . En effet, le spectre du verre de composition TeO_2 pur comporte quatre bandes principales, dont la plus intense est située à 658 cm^{-1} et

présente un épaulement vers 728cm^{-1} . Situées respectivement à 450 et 507cm^{-1} , se trouvent les bandes correspondant aux ponts Te-O-Te et caractéristiques de la polymérisation du verre. Au fur et à mesure de l'ajout de Tl_2O (ou Ag_2O), on constate que la bande située vers 728cm^{-1} se déplace vers 725cm^{-1} et voit son intensité augmenter de façon importante.

Ces spectres mettent en évidence la destruction du réseau tridimensionnel et la formation de la phase Tl_2TeO_3 (ou Ag_2TeO_3). Pour $x=0.5$, le nombre d'atome d'oxygène apporté par le modificateur Tl_2O (ou Ag_2O) est égal au nombre d'unité TeO_2 . L'existence de la phase ortho-tellurite indique que les ions O^{2-} entrent dans la sphère de coordinence de TeO_2 formant ainsi l'ortho-anion $[\text{TeO}_3]^{2-}$. Le verre de composition $x=0.5$ dont le spectre enveloppe strictement celui du composé Tl_2TeO_3 (ou Ag_2TeO_3), cristallise en produisant le composé Tl_2TeO_3 (ou Ag_2TeO_3) dans lequel les anions complexes sont séparés par des liaisons Tl-O ou Ag-O faibles (2.5\AA et 2.7\AA respectivement). Afin de pouvoir quantifier ces modifications, les spectres Raman des verres de composition $x=0$, $x=0.25$, $x=0.45$, $y=0$, $y=5$ et $y=15$ ont été décomposés en oscillateurs gaussiens, à l'exception du pic Boson qui a été reproduit par une fonction log normale (Figures 26-IV et 27-IV), à l'aide du logiciel Focus [20].

Pour cette étude on va considérer que les spectres Raman de nos verres ne sont qu'une superposition des spectres des verres purs de TeO_2 et de Tl_2TeO_3 [15] (figure IV-17). Théoriquement, les spectres des verres du système $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O}$ (Fig.18, $y=0$) dans la région $400\text{-}800\text{cm}^{-1}$ doivent être décomposés en 10 oscillateurs, dont 6 provenant du spectre de TeO_2 pur et 4 du spectre de Tl_2TeO_3 pur. Or, on remarque que ces deux derniers possèdent 3 oscillateurs communs occupant les mêmes fréquences dans les deux cas.

Ces oscillateurs sont respectivement 'X' à 620cm^{-1} , 'Y' à 660cm^{-1} et enfin 'Z' à 725cm^{-1} .

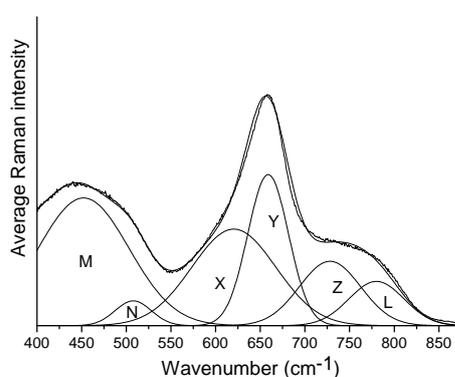
De ce fait et afin d'augmenter l'objectivité de notre décomposition, il est possible de réduire le nombre d'oscillateurs au dessus de 550cm^{-1} . Ces 5 oscillateurs sont répartis de la manière suivante :

3 parmi eux (Y, Z et X) sont placés à $660 \pm 5\text{cm}^{-1}$, $725 \pm 5\text{cm}^{-1}$ et $620 \pm 5\text{cm}^{-1}$. Ils sont reliés aux bandes dominant des spectres de TeO_2 et Tl_2TeO_3 (ou Ag_2TeO_3).

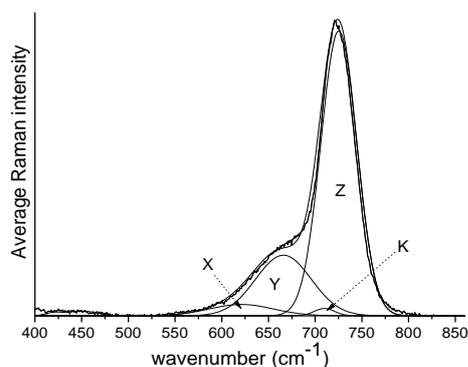
Les deux autres oscillateurs L ($780 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$) et K ($706 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$) étaient nécessaires pour reproduire la région à hautes fréquences du verre pur TeO_2 et Tl_2TeO_3 respectivement.

En plus de ces 5 oscillateurs, il était bien évident d'ajouter dans la région de $400\text{-}500 \text{ cm}^{-1}$ deux oscillateurs en plus de celui à 780 cm^{-1} propres uniquement au verre de TeO_2 pur.

Les figures IV-26 et IV-27 montrent que les oscillateurs M, N, L, Y et X diminuent en intensité de façon importante avec l'ajout de l'oxyde de thallium (ou l'oxyde de l'argent) alors que dans le même temps les bandes représentées par les oscillateurs K et Z augmentent en intensité.



labels	W	I
M	452	1,44
N	507	0,28
X	620	1,09
Y	658	1,71
Z	728	0,73
L	780	0,5



labels	W	I
X	620	0,24
Y	666	1,29
K	710	0,157
Z	725	6,1

Figure. IV-17: Décomposition des spectres Raman des verres de composition Tl_2TeO_3 et TeO_2 en oscillateurs gaussiens.

Focalisons-nous sur le spectre Raman du composé $x=0.25$. Sur ce spectre, les bandes Y et Z ont les mêmes intensités car le nombre d'unités TeO_2 est similaire au nombre de pyramides $[\text{TeO}_3]^{-2}$. Le spectre expérimental présentée une bande dont le

maximum est situé vers 690 cm^{-1} et qui est le résultat de la somme des deux oscillateurs.

Les bandes M et N, dont la position est la même que dans le verre de TeO_2 , correspondent au mouvement de vibration des ponts Te-O-Te. Cette bande diminue (voire disparaît) avec l'ajout de Tl_2O (ou Ag_2O) ce qui implique la disparition progressive des ponts Te-O-Te. Dans le même temps, l'intensité de l'oscillateur K augmente et cet oscillateur est caractéristique uniquement des mouvements de pulsation des pyramides $[\text{TeO}_3]^{2-}$.

Ainsi, le verre se dépolymérise par rupture des ponts Te-O-Te pour former des pyramides $[\text{TeO}_3]^{2-}$ isolées reliées entre elles par des contacts électrostatiques Tl-O et Ag-O. Ceci conduit à penser que les quasi-molécules TeO_2 captent des ions O^{2-} apportés par l'oxyde modificateurs Tl_2O et Ag_2O pour former des pyramides $[\text{TeO}_3]^{2-}$ isolées. De plus, l'augmentation graduelle de ces oscillateurs semble montrer une séparation de phase et la différence de concentration de chacune de ces phases dirige la variation d'intensité des oscillateurs.

L'évolution quantifiée de ces diverses bandes (rapport des aires des bandes) avec le taux croissant en oxyde de thallium (et l'oxyde d'argent) nous a mené aux interprétations suivantes.

Le massif situé dans le domaine $600\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ a été considéré dans chaque cas comme la « somme » de cinq oscillateurs X, Y, K, Z et L. Chaque bande individuelle est caractérisée par son intensité, son nombre d'onde au maximum d'intensité, sa largeur à mi-hauteur et enfin la contribution gaussienne. Ces paramètres sont ajustés jusqu'à ce qu'un accord satisfaisant soit réalisé entre le spectre expérimental et le spectre calculé.

De l'ensemble de ces données, il apparaît clairement :

-que le rapport $(G_X+G_Y) / (G_K+G_Z+G_L)$ augmente avec le taux croissant en oxyde de thallium, signe d'une transformation progressive des quasi-molécules TeO_2 en des anions complexes $[\text{TeO}_3]^{2-}$. Il est à noter que cette évolution reste quasi-linéaire, soit progressive, jusqu'à 30% puis devient plus marqué entre 35% et 55% en ajout.

-que le rapport $(G_M+G_N) / (G_X+G_Y+G_K+G_Z+G_L)$ qui représente la part relative des ponts Te-O-Te simples et doubles par rapport aux entités TeO_4 , TeO_{3+1} ou TeO_3

décroît linéairement avec le taux croissant en thallium. Ceci traduit le caractère de plus en plus isolé des entités TeO_x ($3 \leq x \leq 4$) dans les verres. La transformation est traduite par le schéma suivant :

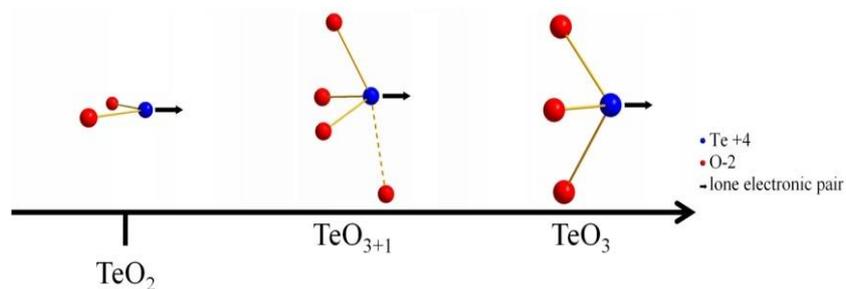


Schéma: Evolution des entités structurales de TeO_2 à TeO_3 selon la quantité d'oxyde modificateur ajoutée. L'atome Te est coloré en bleu, les atomes O en rouge et la paire libre de l'atome Te est symbolisée par une flèche noire. Les pointillés matérialisent la liaison longue.

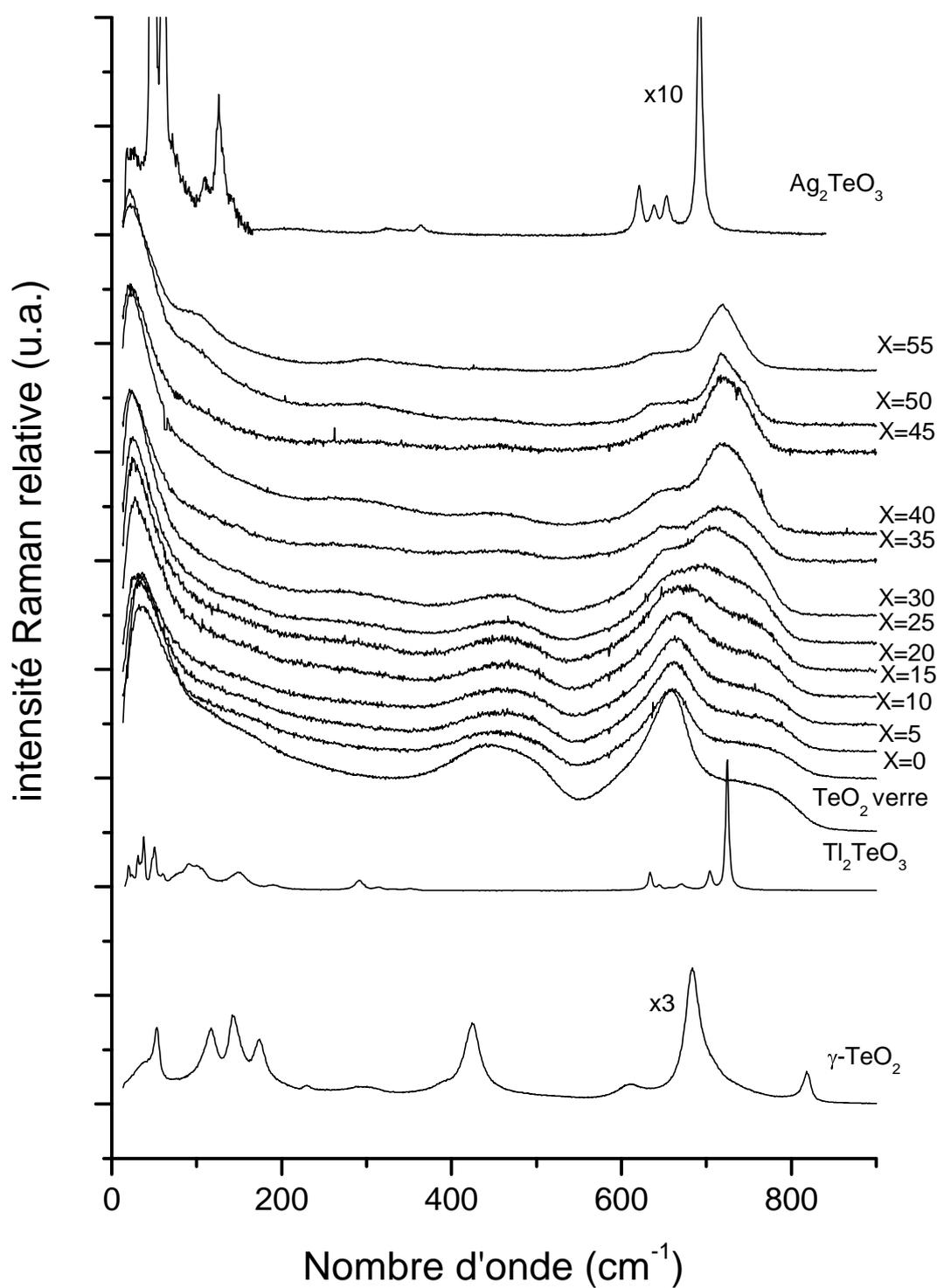


Figure. IV-18: Spectres de diffusion Raman des verres du système $(100-x)\text{TeO}_2\text{-}x\text{TiO}_{0.5}\text{-}5\text{AgO}_{0.5}$.

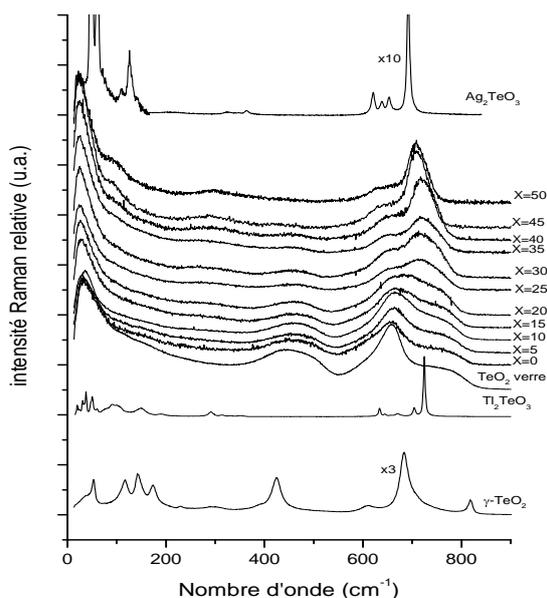


Figure. IV-19: Spectres de diffusion Raman des verres du système $(100-x)\text{TeO}_2\text{-xTlO}_{0.5}\text{-10AgO}_{0.5}$.

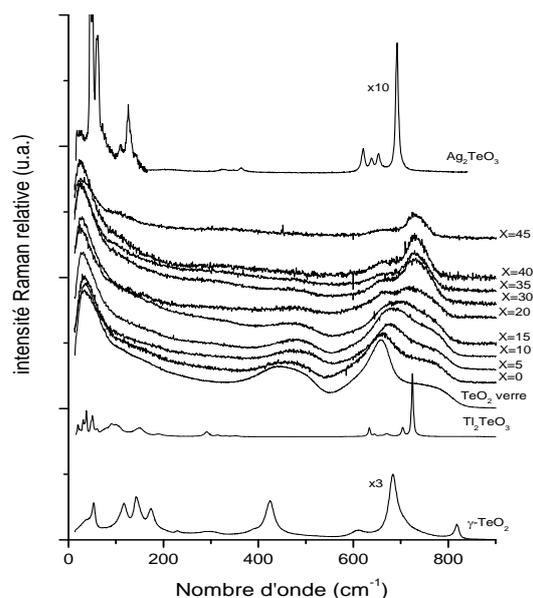


Figure. IV-20: Spectres de diffusion Raman des verres du système $(100-x)\text{TeO}_2\text{-xTlO}_{0.5}\text{-15AgO}_{0.5}$.

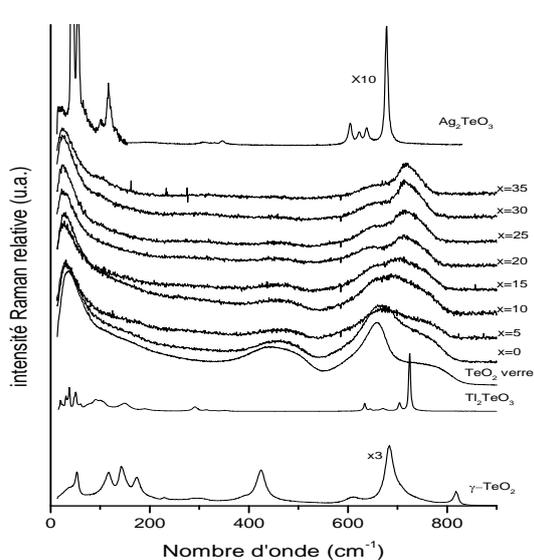


Figure. IV-21: Spectres de diffusion Raman des verres du système $(100-x)\text{TeO}_2\text{-xTlO}_{0.5}\text{-20AgO}_{0.5}$.

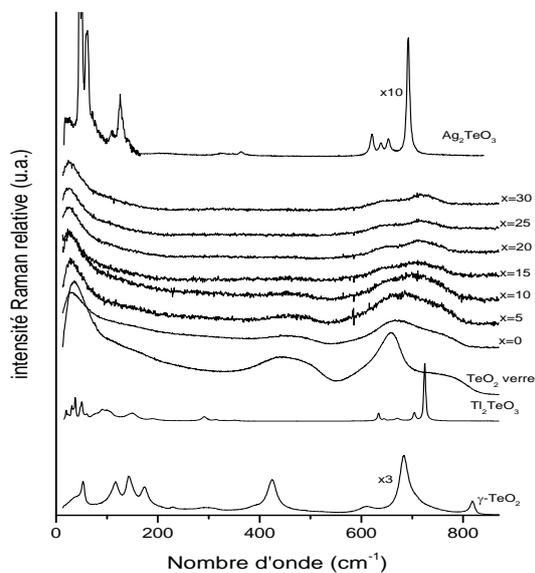


Figure. IV-22: Spectres de diffusion Raman des verres du système $(100-x)\text{TeO}_2\text{-xTlO}_{0.5}\text{-25AgO}_{0.5}$.

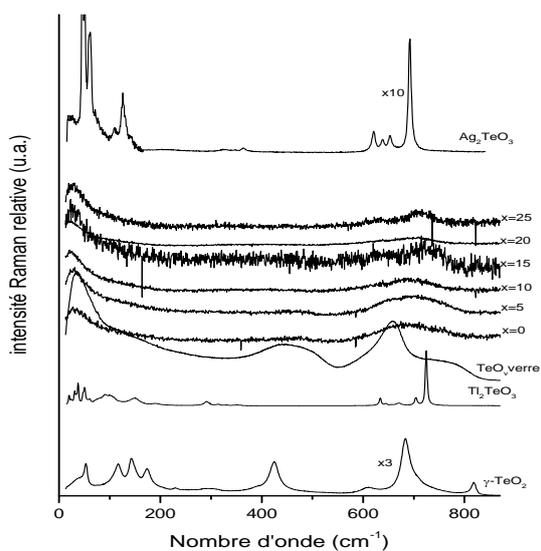


Figure. IV-23: Spectres de diffusion Raman des verres du système $(100-x)\text{TeO}_2\text{-xTiO}_{0.5}\text{-30AgO}_{0.5}$.

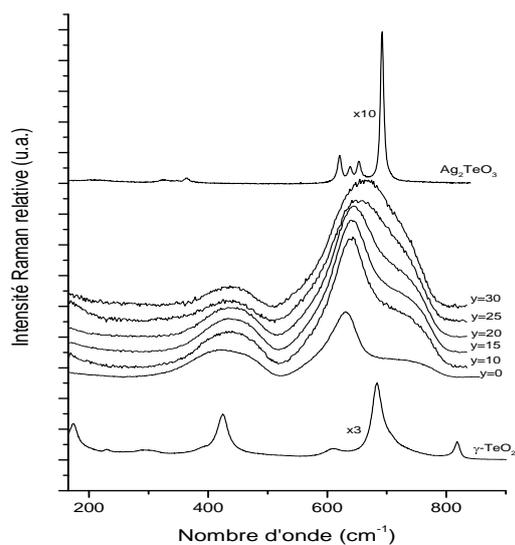


Figure. IV-24: Spectres de diffusion Raman des verres du système $(100-y)\text{TeO}_2\text{-yAgO}_{0.5}$.

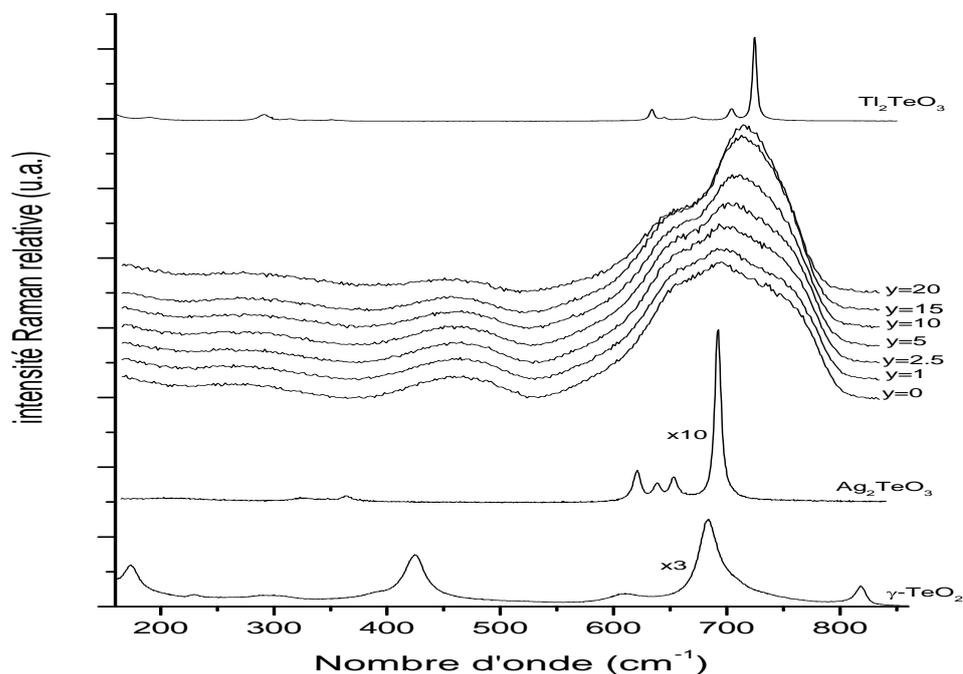
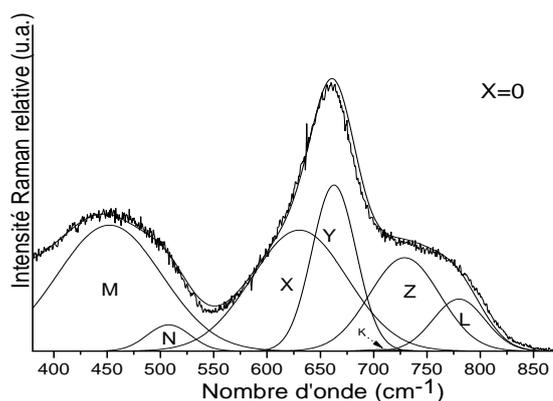


Figure. IV-25: Spectres de diffusion Raman des verres du système $(100-x-y)\text{TeO}_2\text{-xTiO}_{0.5}\text{-yAgO}_{0.5}$ (avec $((100-x-y)/x = 2.33)$)(ligne (CD)).

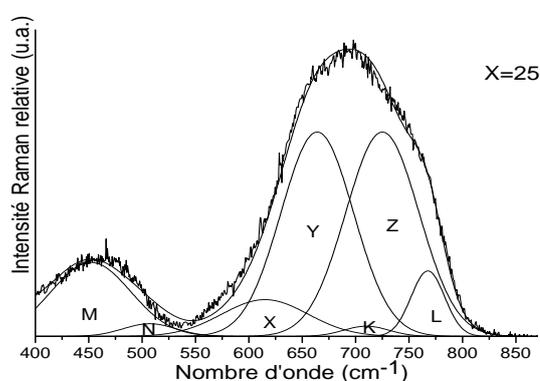
b-Conclusion

L'étude par diffusion Raman des phases vitreuses des systèmes $\text{Tl}_2\text{O-TeO}_2\text{-Ag}_2\text{O}$ et $\text{TeO}_2\text{-Ag}_2\text{O}$, sur la base des modèles structuraux déterminés par diffraction des RX, a permis de montrer :

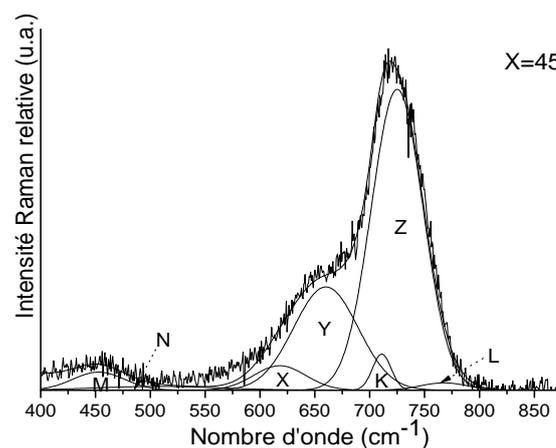
- Une évolution de la structure des verres avec le taux en ajout d'oxyde modificateur,
- La diminution des bandes situées à 450 et 507 cm^{-1} suite à l'ajout d'oxyde de thallium ou d'oxyde d'argent rappelle le processus observé durant la transformation verre liquide de TeO_2 c'est-à-dire la rupture des liaisons inter-chaines des verres et l'apparition de liaisons Te-O terminales.



oscillateurs	W	I
M	452	0.77
N	507	0.16
X	630	0.74
Y	662	1
K	710	0.01
Z	729	0.55
L	780	0.32

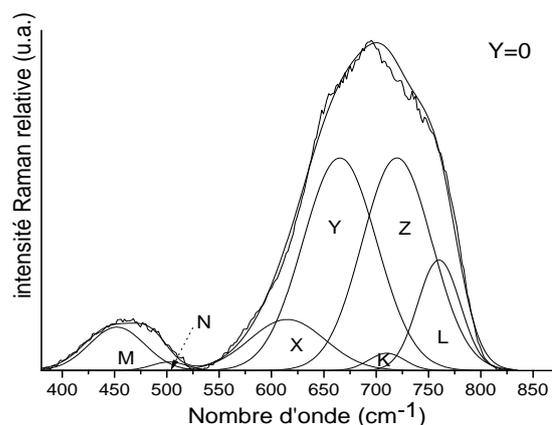


oscillateurs	W	I
M	452	0.36
N	507	0.062
X	615	0.18
Y	662	1
K	710	0.05
Z	725	1
L	767	0.32

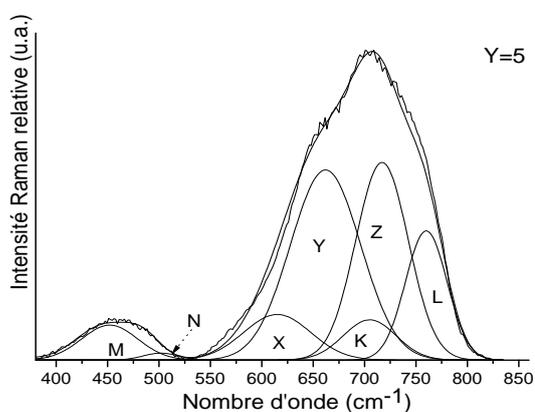


oscillateurs	W	I
M	452	0.075
N	507	0.016
X	615	0.1
Y	660	0.43
K	711	0.15
Z	725	1.25
L	767	0.03

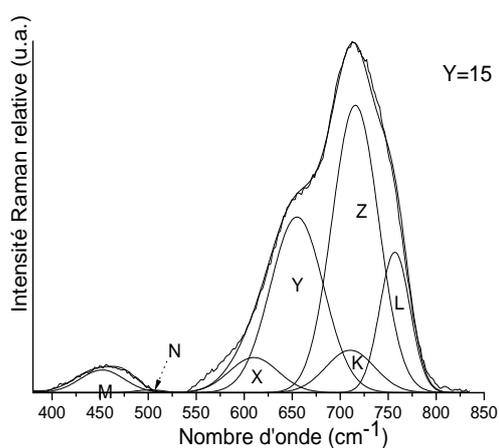
Figure. IV-26: Décomposition des spectres Raman des verres de composition $(100-x)\text{TeO}_2\text{-xTiO}_{0.5}\text{-5AgO}_{0.5}$ (ligne (AB)).



oscillateurs	W	I
M	452	0.51
N	502	0.1
X	615	0.6
Y	665	2.5
K	710	0.2
Z	720	2.5
L	760	1.3



oscillateurs	W	I
M	452	0.46
N	502	0.25
X	615	0.6
Y	662	2.5
K	705	0.53
Z	717	2.6
L	760	1.7



oscillateurs	W	I
M	452	0.32
N	502	0.04
X	610	0.5
Y	655	2.5
K	710	0.6
Z	715	4.09
L	757	0.6

Figure. IV-27: Décomposition des spectres Raman des verres de composition $(100-x-y) \text{TeO}_2\text{-xTiO}_{0.5}\text{-yAgO}_{0.5}$ (avec $((100-x-y)/x = 2.33)$) (ligne (CD)).

II-2-Système $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O-CeO}_2$

II-1-1- Etude vibrationnelle des échantillons cristallisés

*Etude des spectres vibrationnels de la phase CeTe_2O_6

Les spectres vibrationnels (Raman et IR) de la phase cristallisée CeTe_2O_6 sont présentés pour la première fois respectivement sur les figures IV-28 et IV-29.

Le spectre de diffusion Raman de cette phase est caractérisé par une bande très intense à environ 380 cm^{-1} . Au dessus de cette bande, nous en observons dix de moindre intensité dont celle à 650 cm^{-1} qui est relativement intense alors que celle à 790 cm^{-1} est d'intensité moyenne. De plus, la basse région (en dessous de 360 cm^{-1}) est riche en bandes de vibrations. Ces mêmes régions avec les mêmes intensités de bandes sont aussi observables sur le spectre IR de la phase CeTe_2O_6 (figure IV-29).

En comparant les spectres vibrationnels de cette phase avec ceux des structures classiques des tellurites $[\text{Te}_n\text{O}_m]^{2(m-2n)-}$, précédemment étudiés (Tl_2TeO_3 , Ag_2TeO_3 et AgTlTeO_3) au cours de cette thèse, on remarque une importante différence. Cette différence réside essentiellement sur la région moyenne du spectre vibrationnel.

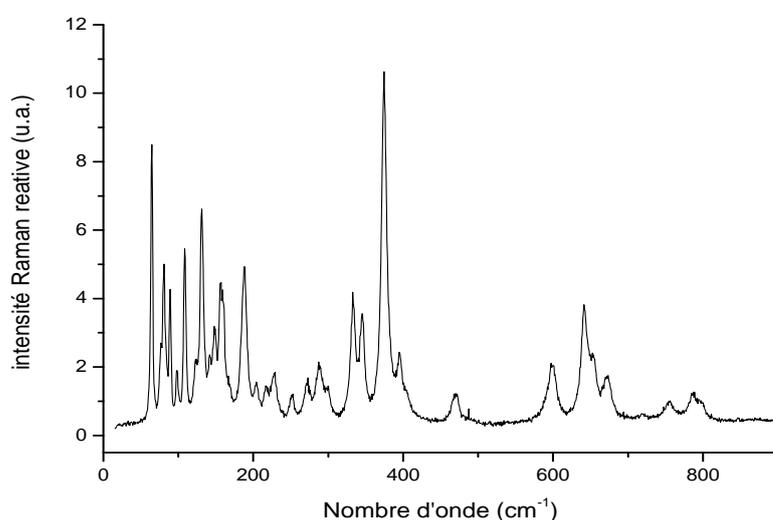


Figure. IV-28: Spectre de diffusion Raman de la phase CeTe_2O_6 .

Un aperçu bibliographique sur les spectres Raman d'autres phases cristallisées étudiées auparavant tels que ZrTe_3O_8 , TiTe_3O_8 et SnTe_3O_8 et ayant la même allure générale que notre spectre Raman de phase CeTe_2O_6 nous a mené à une attribution

approximative des bandes vibrationnelles. En effet, en se basant sur la modélisation des spectres vibrationnels des phases cristallisées MTe_3O_8 selon O. Noguera [14], on peut dire que la phase CeTe_2O_6 est construite plutôt à partir de tétraèdre TeO_4 qu'à partir des complexes d'ortho-anions $[\text{TeO}_3]^{2-}$.

Cette hypothèse vient contredire les caractéristiques structurales mentionnées dans la littérature de la phase CeTe_2O_6 qui mettent en évidence une structure composée d'anions $[\text{TeO}_3]^{2-}$ [21]. Devant cette situation on a été obligé de rejeter notre hypothèse et de s'intéresser à l'importante polarisabilité du cation Ce^{4+} .

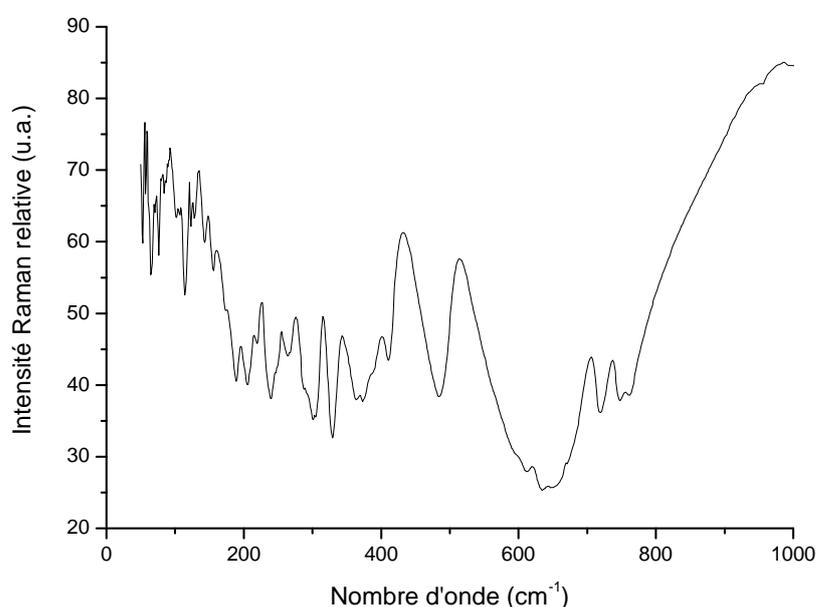


Figure. IV-29: Spectre de transmission IR de la phase CeTe_2O_6 .

Actuellement l'absence de bandes intenses dans les hautes fréquences du spectre vibrationnel nous permet de déduire que dans la structure de la phase cristallisée CeTe_2O_6 il n'existe pas de bandes d'entités terminale, elle est plutôt formée par des ponts Te-O-Ce.

La description cristallographique de CeTe_2O_6 [21] montre donc que les liaisons Te-O ($\sim 1.9 \text{ \AA}$) et Ce-O ($\sim 2.25 \text{ \AA}$) ne sont pas chimiquement équivalentes et de ce fait, les ponts Te-O-Ce ne seront pas symétriques.

De ce fait, on peut attribuer la bande intense à 380 cm^{-1} au mouvement de vibration symétrique des ponts Te-O-Ce , tandis que celle observée à 790 cm^{-1} est attribuée au mouvement de vibrations antisymétriques de ces mêmes ponts.

II-1-2- Etude vibrationnelle des échantillons vitreux

*Interprétation des spectres

Les spectres de diffusion Raman des verres du système $(100-x)\text{TeO}_2\text{-xTiO}_{0.5}\text{-5CeO}_2$ pour $0 \leq x \leq 20$ ont été enregistrés à 25°C . Ces spectres sont présentés dans la figure IV-30.

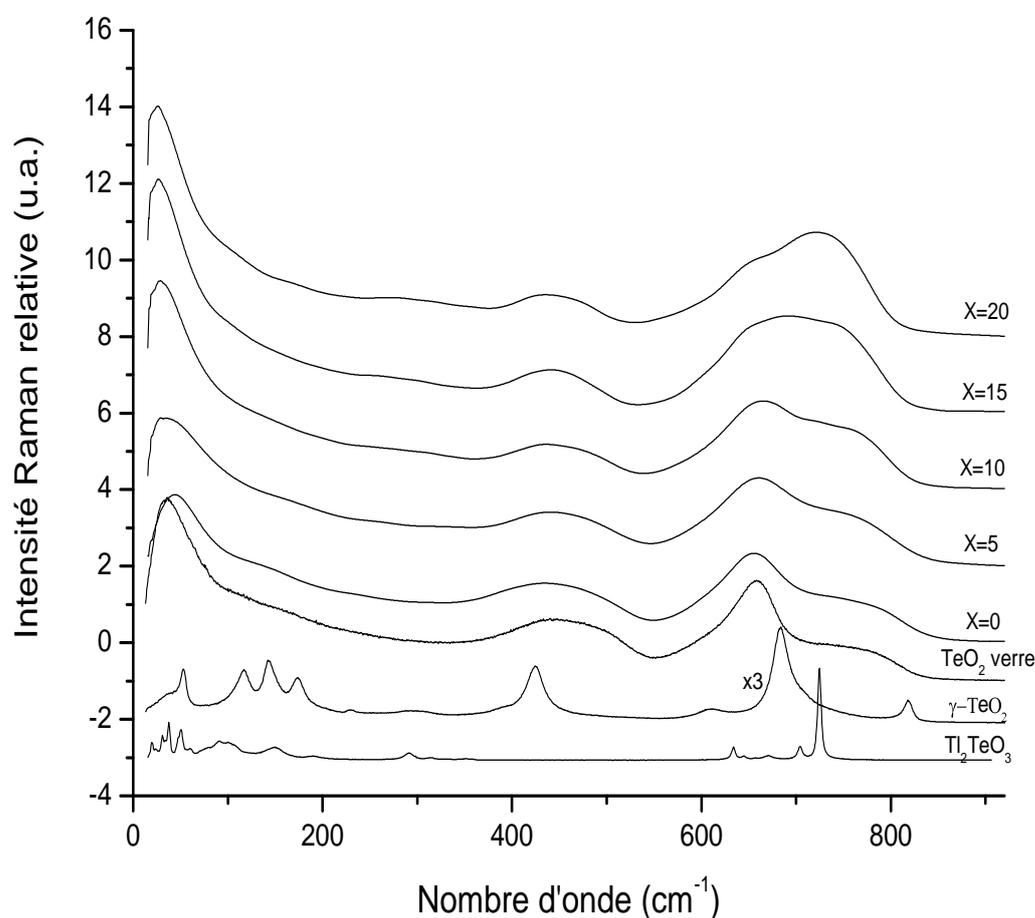


Figure IV-30: Spectres de diffusion Raman des verres du système $(100-x)\text{TeO}_2\text{-xTiO}_{0.5}\text{-5CeO}_2$ (avec $0 \leq x \leq 20$).

Vu que le domaine vitreux dans ce système est très étroit, on va se limiter uniquement sur l'étude de l'évolution structurale du binaire $\text{TeO}_2\text{-CeO}_2$ en fonction de l'ajout de l'oxyde de thallium.

Sur la base de l'analyse effectuée sur les phases cristallisées de référence qui sont Tl_2TeO_2 , CeTe_2O_6 et $\text{TeO}_{2-\gamma}$, nous avons entrepris une étude rigoureuse des verres du système ternaire $(100-x)\text{TeO}_2\text{-xTlO}_{0.5}\text{-5CeO}_2$.

Tl_2O est considéré comme un oxyde modificateur fort et Tl^+ comme un cation faible car la valence de l'atome Tl^+ est inférieure à celle de l'atome Te^{IV} . Avec l'ajout d'oxyde modificateur, le passage d'un environnement atomique TeO_{2+2} à TeO_{3+0} via TeO_{3+1} a eu donc lieu (figure 31-IV). Ces transformations sont associées à une diminution du nombre de ponts Te-O-Te et à un changement de la coordinance de l'atome Te de 4 à 3.

Afin de pouvoir quantifier ces modifications, les spectres de diffusion Raman des verres de composition $x=0$, $x=15$ et $x=25$ ont été décomposés en un minimum d'oscillateurs gaussiens (figure IV-31). Le nombre d'oscillateur a été fixé à 7 comme pour le cas du ternaire $\text{TeO}_2\text{-TlO}_{0.5}\text{-Ag}_2\text{O}$.

Au dessous de 600 cm^{-1} , deux oscillateurs M et N à 445cm^{-1} et 500 cm^{-1} respectivement, correspondent aux ponts Te-O-Te et caractéristiques du degré de polymérisation des verres. Ils sont propres au verre pur TeO_2 .

La partie restante du spectre a été décomposée en 5 oscillateurs. Ces derniers sont répartis de la manière suivante : 3 parmi eux (Y, Z et X) sont placés à $660 \pm 5\text{ cm}^{-1}$, $725 \pm 5\text{ cm}^{-1}$ et $620 \pm 5\text{ cm}^{-1}$. Ils sont reliés aux bandes qui dominent les spectres de TeO_2 et Tl_2TeO_3 (ou Ag_2TeO_3).

Les deux autres oscillateurs L ($780 \pm 5\text{ cm}^{-1}$) et K ($706 \pm 5\text{ cm}^{-1}$) ont été nécessaires pour reproduire la région à hautes fréquences, des verres purs TeO_2 et Tl_2TeO_3 respectivement.

Au fur et à mesure de l'ajout de l'oxyde modificateur CeO_2 , on remarque une diminution en intensité des bandes correspondant aux mouvements de vibration des ponts Te-O-Te (oscillateur M et N) tandis qu'une augmentation en intensité des bandes spécifiques des pulsations des pyramides $[\text{TeO}_3]^{2-}$ (figure IV-31). Ceci implique qu'une dépolymérisation du réseau, due à la disparition progressive des ponts, conduit à une

formation des entités TeO_3 reliées entre elles par des interactions électrostatiques Ce-O.

Au cours de cette transformation, on remarque que, pour le spectre $x=15$, les intensités des oscillateurs Y et Z sont presque identiques. Cette particularité a été observée pour tous les verres à base de thallium [15,22] et a été expliquée comme une possibilité de séparation de phases dans les verres.

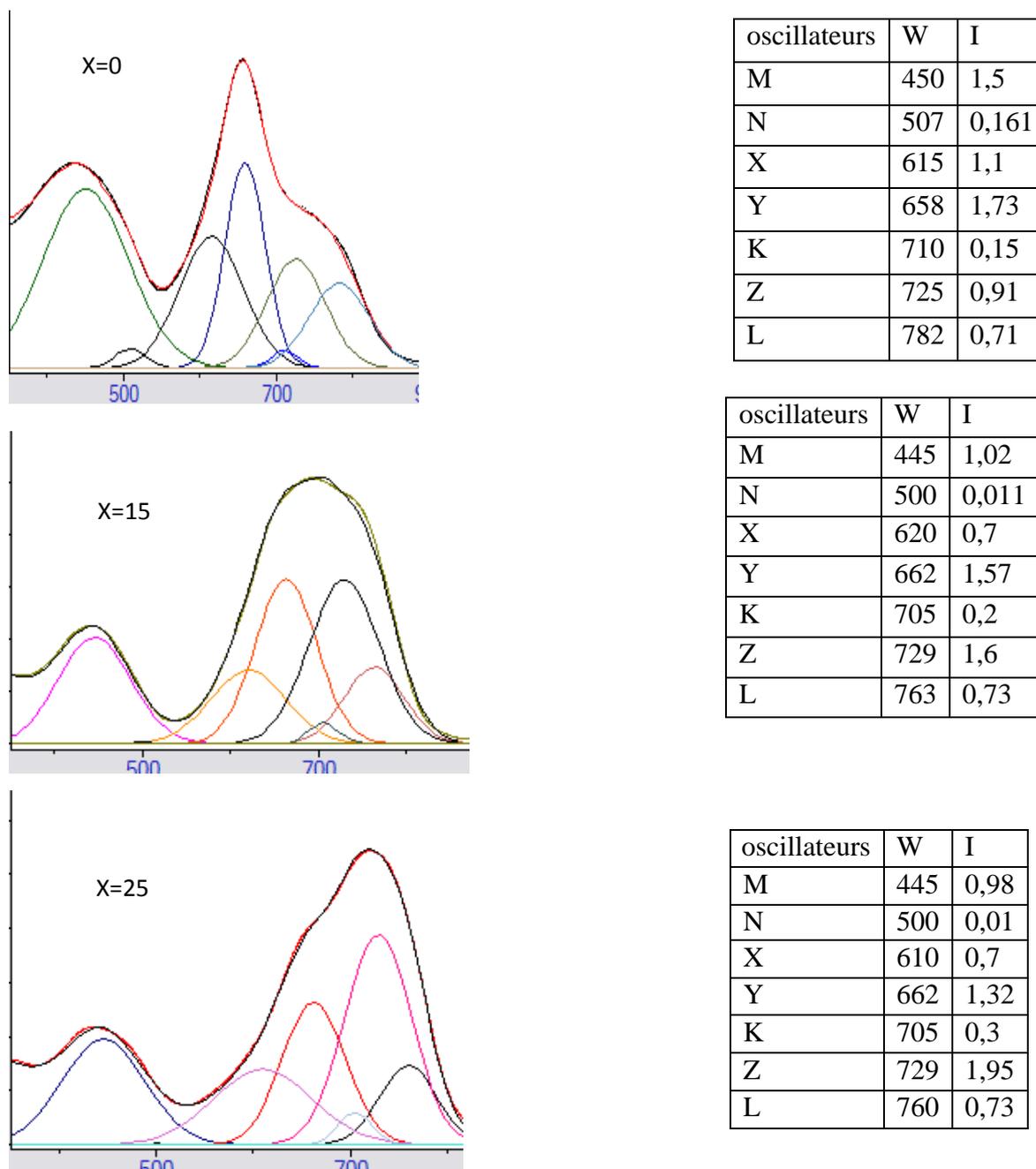


Figure. IV-31: Décomposition des spectres Raman des verres de composition $(100-x)\text{TeO}_2\text{-xTlO}_{0,5}\text{-5CeO}_2$ en oscillateurs gaussiens.

Références chapitre IV

- [1] SADABS, Brüker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA (2001).
- [2] G. M. Sheldrick, Shelxs-86, program for the solution of Crystal structures, University of Göttingen, Germany, (1997).
- [3] G. M. Sheldrick, ShelxL-97, program for Crystal structure determination, University of Göttingen, Germany, (1997).
- [4] I. D. Brown, D. Atermatt, Acta Crystallographica, B41 (1985) 244-247.
- [5] N.E. Brese and M.O. Keefe, Acta Crystallographica, B47 (1991) 192-197.
- [6] B. Frit and D. Mercurio, Review Chemical Mineral, 17 (1980) 192-201.
- [7] B. Frit, D. Mercurio, P. Thomas, J.C. Champarnaud-Mesjard, Zeitschrift für Kristallographie, NCS 214 (1999) 439-440
- [8] F. Rieger and A.V. Mudring. Inorganic Chemistry, 46 (2007) 446-452.
- [9] R. Masse, J.C. Guitel and I. Tordjman, Materials Research Bulletin, 15 (1980) 431-436.
- [10] S.R. Bharadwaj and G. Chattopadhyay, Journal of Solid State Chemistry, 80 (1989) 256-265.
- [11] R.A.F. El-Mallawany, Tellurite Glasses Handbook: Properties and data, CRC Press, Boca Raton, FL, 2002.
- [12] A.N. Lazarev, consultant bureau, New York-London, (1972).
- [13] A.P. Mirgorodsky, T. Merle-Méjean, P. Thomas, J.C. Champarnaud-Mesjard and B. Frit, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 63 (2002) 545-554.
- [14] A.P. Mirgorodsky, T. Merle-Méjean, J.C. Champarnaud-Mesjard, P. Thomas et B. Frit, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 61 (2000) 501-509.
- [15] M. Soulis, Structure et propriétés optiques non linéaires des verres à base d'oxyde de tellure: approche cristallographique et calculs ab-initio, 2007, Université de Limoges.
- [16] K. Nakamoto, Infrared Spectra of inorganic, Coordination Compounds, Wiley: New York-Singapore (1986).
- [17] L. D'Alessio, F. Pietrucci, M. Bernasconi, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 68 (2007) 438-444.

[18] M. Born, H. Kun, Dynamical Theory of crystal lattices (1988), Clarendon PRESS OXFORD.

[19] K.J. Kingma, R.J. Hemley, American Mineralogist, 79 (3-4) (1994) 269-273.

[20] FOCUS version 1.0, software utility for the creation of optical function, D. de Souse Menses.

[21] S.F. Meier, F.A. Weber, R.J. Gläser and T. Schleid, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 627 (2001) 2448-2450.

[22] D. Linda, M. Dutreilh-Colas, P. Thomas, A. Mirgorodsky, J-R. Duclère, O. Masson, M. Loukil and A. Kabadou, article revise.2010.

Chapitre V: Propriétés optiques

De tous les verres inorganiques, ceux à base d'oxyde de tellure apparaissent parmi les plus prometteurs en raison de leurs propriétés optiques remarquables : leur susceptibilité non linéaire d'ordre trois (χ^3) est, 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 portés à une température légèrement inférieure à la température de transition vitreuse, en étant soumis simultanément à l'action d'un champ électrique (technique de poling thermique), soit irradiés par deux faisceaux lasers colinéaires de pulsations respectives ω et 2ω (technique qualifiée de poling " tout optique ").

Par ailleurs, l'ajout d'un oxyde modificateur à ces verres, tel que l'oxyde d'argent, peut leur conférer des propriétés de luminescence en plus de leurs propriétés optiques non linéaires.

Les premières investigations sur la photoluminescence (PL) de l'ion Ag^+ se sont limitées aux études des cristaux d'halogénures alcalins [1] ; leurs hautes symétries structurales favorisent la compréhension de l'origine de la PL émise par l'argent. Parallèlement, des chercheurs, particulièrement dans l'ex-union soviétique, se sont intéressés aux propriétés de photoluminescence, après irradiation par des rayonnements de forte énergie, de type X ou γ . Ce phénomène appelé radiophotoluminescence a été largement étudié dans divers systèmes vitreux et cristallisés [2-4].

Jusqu'aux années 90 du siècle dernier, la possibilité d'utiliser l'ion Ag^+ comme activateur de laser à semi-conducteurs réglable dans l'U.V. a ouvert un champ d'investigation vers une diversité de matériaux tels que les cristaux d'halogénures alcalino-terreux, les oxydes, les borates et les phosphates à l'état cristallisé ou vitreux, afin de mieux comprendre les mécanismes de la PL des ions Ag^+ , mais aussi des ions de configuration nd^{10} (ex : Cu^+) [4-8].

Après un bref rappel sur les propriétés optiques y compris la luminescence, nous présenterons l'ensemble des réponses optiques mesurées sur de nombreux échantillons vitreux appartenant respectivement aux systèmes $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O-Ag}_2\text{O}$ et $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Ag}_2\text{O}$.

I-Rappels sur les propriétés optiques

I-1-Propriétés optiques linéaires et non linéaires

Un rayonnement électromagnétique comme son nom l'indique est constitué d'un champ magnétique et d'un champ électrique orientés perpendiculairement entre eux. Une lumière agit donc sur un isolant de la même façon qu'un champ électrique agit seul (polarisation des charges).

La polarisation induite (\vec{P}) est alors proportionnelle au champ électrique ($\vec{\xi}$) en admettant que l'amplitude du champ électrique demeure raisonnable:

$$\vec{P} = \vec{P}_0 + \chi^{(1)} \vec{\xi}$$

(en U. at)

où P_0 est la polarisation statique, et le terme $\chi^{(1)}$ est la polarisabilité linéaire macroscopique plus fréquemment appelée "susceptibilité optique linéaire". C'est un tenseur de degré 2 (matrice 3x3).

Dans le cas d'un éclairage intense (cas d'un laser puissant par exemple), la contribution non-linéaire de la réponse de ce même milieu n'est plus négligeable, engendrant la génération d'autres effets optiques tels que la génération d'harmonique (*i.e.*: fréquences multiples de la fréquence fondamentale). La nouvelle polarisation s'écrit alors sous forme de puissances successives du champ électrique [9].

$$\text{U. at. : } \vec{P} = \vec{P}_0 + \chi^{(1)} \vec{\xi} + \chi^{(2)} \vec{\xi}^2 + \chi^{(3)} \vec{\xi}^3 + \dots$$

$$\text{Sys. Int. : } \vec{P} = \vec{P}_0 + \epsilon_0 \chi^{(1)} \vec{\xi} + \epsilon_0 \chi^{(2)} \vec{\xi}^2 + \epsilon_0 \chi^{(3)} \vec{\xi}^3 + \dots$$

- Le terme P_0 est la polarisation statique.

- Le premier terme $\chi^{(1)}$ est la susceptibilité optique linéaire.

- Le second terme $\chi^{(2)}$ est la susceptibilité optique non-linéaire du deuxième ordre. C'est un tenseur de degré 3 (matrice 3x3x3). Ce terme donne lieu, entre autre, à l'émission de lumière à la fréquence double du rayonnement incident ;
- Le troisième terme $\chi^{(3)}$ est la susceptibilité optique non-linéaire du troisième ordre. C'est un tenseur de degré 4 (matrice 3x3x3x3). Comme effet optique lié à ce terme, on peut citer l'émission d'une lumière à la fréquence triple du rayonnement incident,
- ϵ_0 est la permittivité du vide dont la valeur est égale à $8,85 \cdot 10^{-12}$ (Farad/m).

I-2-Luminescence

I-2-1-Généralités :

La luminescence est définie comme une émission de lumière par un corps se produisant à une température inférieure à la température d'incandescence, suite à une absorption d'énergie. Les sources d'énergie excitatrice se présentant sous diverses formes (électronique, photonique, thermique, mécanique...) auxquelles on attribue un préfixe au mot luminescence permettent de définir l'origine de celle-ci (cathodo (ou électro), photo, thermo, tribo...).

Dans les solides inorganiques luminescents et plus particulièrement dans les matériaux que l'on appelle luminophores, la luminescence est généralement due à une émission de photons provenant d'un défaut (dopant, lacune...) (A) au sein d'une matrice hôte (M). D'autres centres luminescents peuvent intervenir (co-dopant ou sensibilisateur (S)) dans les processus liés à la luminescence. Ces matériaux dopés sont représentés par la formule M : A, S. En général, les matrices hôtes sont des oxydes, oxysulfures, fluorures..., et les impuretés sont des ions terres rares ou des éléments de transition. Dans ces deux cas, l'émission de photons résulte de transitions électroniques entre les états d'énergie caractéristiques du dopant. Cependant, il existe plusieurs voies pour amener le dopant dans une configuration excitée : le dopant absorbe directement l'énergie excitatrice ou indirectement via un codopant ou une matrice.

Les spectres de luminescence peuvent, selon la nature du dopant et de l'environnement proche (réseau cristallin), être composés de raies et/ou de bandes larges. Les radiations émises sont (sauf cas exceptionnel) décalées vers les grandes longueurs d'ondes (c'est-à-dire les plus faibles énergies) par rapport aux radiations absorbées.

L'interprétation des mécanismes liés à la luminescence se fait principalement à l'aide de trois types de mesures expérimentales :

Les spectres d'excitation qui traduisent l'efficacité avec laquelle le faisceau incident est converti en énergie lumineuse. Un spectre d'excitation présente souvent un profil similaire à celui d'un spectre d'absorption.

Les spectres d'émission, qui sont liés aux niveaux énergétiques du dopant et à l'influence de l'environnement sur ces niveaux. Les spectres sont décalés vers les grandes longueurs d'onde par rapport à l'énergie d'excitation. La forme des spectres d'émission (bande large ou raie) est directement liée à la nature des niveaux d'énergie et à l'influence de l'environnement sur le centre actif.

Le déclin de fluorescence, qui représente la durée de vie de l'état excité émetteur, est lié à la probabilité de transitions radiatives et non radiatives. Ce temps de vie dépend de toutes les étapes de conversion énergétique : excitation, transferts d'énergie et aux probabilités de transitions radiatives ou non radiatives entre les différents états énergétiques. Les constantes de déclin de fluorescence peuvent varier de quelques nanosecondes à plusieurs dizaines de millisecondes et suivent une loi de décroissance exponentielle dans les cas simples et deviennent non exponentielles, ou bien la somme de plusieurs exponentielles, lors de processus de relaxation plus complexes.

I-2-2-Les matériaux luminescents inorganiques

Pendant plusieurs années, les besoins en nouveaux lasers donnant un bon rendement dans le visible et le proche U.V. ont conduit à la multiplication des travaux

expérimentaux et théoriques sur le cuivre, essentiellement dans les cristaux d'halogénures alcalins [10, 11], les verres [12] et les fluorures [13]. Cependant, l'instabilité du cuivre monovalent semble limiter le développement de ce laser. Les entités Cu^{2+} et Cu^0 , souvent présentes, sont une source de diminution de la luminescence (absorption et transferts d'énergie) produite par les ions Cu^+ [6, 7]. En outre, cette instabilité ne favorise pas la synthèse de cristaux avec des concentrations en ions Cu^+ ($3d^{10}$) [4-8] élevées afin d'accroître l'efficacité de l'effet laser. La formation de paires d'ions Cu^+ a aussi tendance à défavoriser le rendement laser [5, 6]. Devant le cumul des difficultés rencontrées, les travaux se sont réorientés vers l'argent, homologue du cuivre en terme de configuration électronique.

L'argent monovalent constitue un ion très attractif. Son introduction dans les différents matériaux cristallisés ou vitreux, a ouvert le champ à un grand nombre d'applications potentielles. Ses propriétés spectroscopiques sont les plus sollicitées pour l'éclairage [14], la dosimétrie [15] ou comme source laser dans la région U.V [16]. Le diagramme énergétique de l'ion Ag^+ libre a pu être établi (figure V-1) [17]. Cependant, il est nécessaire de considérer l'action du champ cristallin créé par la matrice solide sur les niveaux d'énergie pour rendre compte des spectres d'absorption [18]. L'absorption de l'ion Ag^+ libre, dans la gamme du proche U.V., est attribuée aux transitions impliquant l'excitation d'un électron à partir d'un niveau fondamental $4d^{10}$ vers un des niveaux de la configuration $4d^9 5s^1$. Ces transitions interdites par la règle de Laporte deviennent partiellement permises par couplage avec les modes de vibrations impairs du réseau. Les états d'énergie de Russell-Saunders pour ce premier état excité, sont 3D_3 , 3D_2 , 3D_1 et 1D_2 par ordre d'énergie croissante.

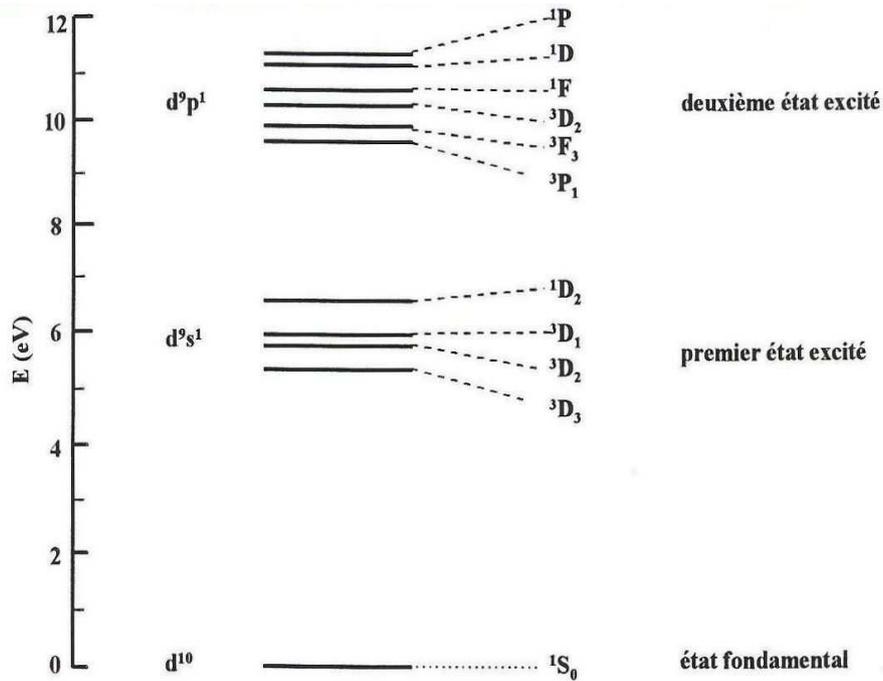


Figure. V-1: Diagramme énergétique de l'ion Ag^+ libre [18].

Les verres contenant de l'argent ont été sujets à de nombreuses investigations en raison de leurs applications possibles comme matériaux pour l'optique. Cependant, le rôle joué par l'argent ne demeure pas toujours très clair. En effet, les interactions entre la matrice vitreuse et l'argent sont nombreuses et variées et compliquent les interprétations que l'on puisse faire sur ce dernier du fait qu'il change assez facilement d'état (degré d'oxydation, agrégation,...).

II-Résultats et discussion

II-1-Mesures de l'indice de réfraction

Les mesures d'indices de réfractons ont été effectuées à l'Institut (ICMCB) de Bordeaux par méthode de l'angle de Brewster, sur des pastilles vitreuses polies du système $TeO_2-Tl_2O-Ag_2O$. Les résultats sont présentés dans le tableau. V-1.

Tableau. V-1: Indices de réfraction linéaire (n_0) de certains échantillons vitreux au sein du système $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O-Ag}_2\text{O}$, pour un rapport molaire Te/Tl constant et diverses teneurs en $\text{AgO}_{0,5}$. (temps de fusion 20 min).

Composition		indice de réfraction (n_0) $\lambda = 633 \text{ nm}$	indice de réfraction (n_0) $\lambda = 935 \text{ nm}$
[%TeO ₂ /%TlO _{0,5} =2.33]+	0 % AgO _{0,5}	1,818	1,716
	0.5 % AgO _{0,5}	1,82	1,9
	1 % AgO _{0,5}	2,008	2,081
	2.5 % AgO _{0,5}	2,017	1,999
	5 % AgO _{0,5}	1,7	1,9
	10 % AgO _{0,5}	2,032	2,064

L'examen montre que la valeur de l'indice de réfraction du système binaire $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O}$ est relativement faible par rapport à des mesures antérieures qui indiquaient un indice de réfraction de 2.2 [19].

On peut noter qu'aucune évolution logique des indices de réfraction en fonction du taux d'argent ne peut être mise en évidence. Ce résultat nous a amené à envisager qu'un problème d'homogénéité de nos verres pourrait être à l'origine de ces fluctuations. Pour tenter de répondre à cette question, nous avons choisi de faire varier le temps de fusion de nos verres de 20 min à 10h puis de réaliser des cartographies Raman sur les échantillons massifs préalablement polis avec soin.

Les cartographies Raman ont été enregistrées à l'aide d'un spectromètre Raman in Via Reflex, commercialisé par la société Renishaw en mode linefocus, ($\lambda = 514\text{nm}$, objectif x100, puissance 20 mW et pas de 0,5 μm). La méthode d'acquisition des données permet d'obtenir une excellente statistique puisque environ 30000 à 50000 spectres sont enregistrés en fonction de la taille de la zone à cartographier. Le logiciel de traitement des données permet de reconstruire une image Raman en se basant dans

notre cas sur la variation de l'intensité intégrée du signal par rapport à la ligne de base sur le domaine spectral $365\text{-}820\text{ cm}^{-1}$. Les variations de couleurs correspondent donc à cette modification de l'intensité intégrée de la réponse Raman sur la gamme de fréquence contenant l'information structurale étudiée.

Les variations d'intensité observées ne peuvent pas être attribuées à une modification de focalisation car la taille de la zone cartographiée a été choisie spécialement de manière à ce que la focalisation soit conservée durant le balayage.

Si l'on compare deux spectres Raman de deux zones de contrastes de couleur différentes, on peut ne pas voir de différence car elle est extrêmement faible. C'est le grand nombre de spectres enregistrés (30600 pour le spectre du 5% Ag (20 min)) qui nous a permis de voir ces très légères modifications structurales. A ce stade de l'étude, il ne nous est pas possible de définir de manière précise quelle est la nature des modifications mises en jeu. On peut néanmoins constater de manière indiscutable que nous avons, pour le verre fondu à 20 min, des domaines qui semblent concentriques, pour celui à 2h de fusion des amas de 5 à 50 μm , pour le verre à 5h on a plutôt des domaines de grandes tailles et enfin pour l'échantillon à 10 h, l'intensité intégrée fluctue nettement moins sur toute la gamme de distance sondée.

Pour aller plus loin dans l'étude, il faudrait essayer de décomposer un spectre Raman caractéristique de chaque domaine de manière à mettre en évidence quelle caractéristique vibrationnelle est réellement affectée (intensité des bandes, longueur à mi-hauteur, fréquences...). Ce travail n'a pas pu être effectué par manque de temps, mais il fait partie des objectifs de la poursuite de cette étude.

Dans un deuxième temps, nous avons essayé d'améliorer encore cette homogénéité en gardant un temps de fusion fixe à 10 h mais en augmentant la température de fusion de 700 à 800°C. Cette alternative n'a montré aucun changement notable d'un point de vue des cartographies Raman. Devant cette situation, nous avons retenu les conditions suivantes comme les nouvelles conditions d'élaboration des verres tellurites : une température de fusion de 700°C pendant 10 h.

Une modification du temps et de la température de recuit devrait pouvoir également influencer sur l'homogénéité des verres et fait également partie des perspectives de ce travail.

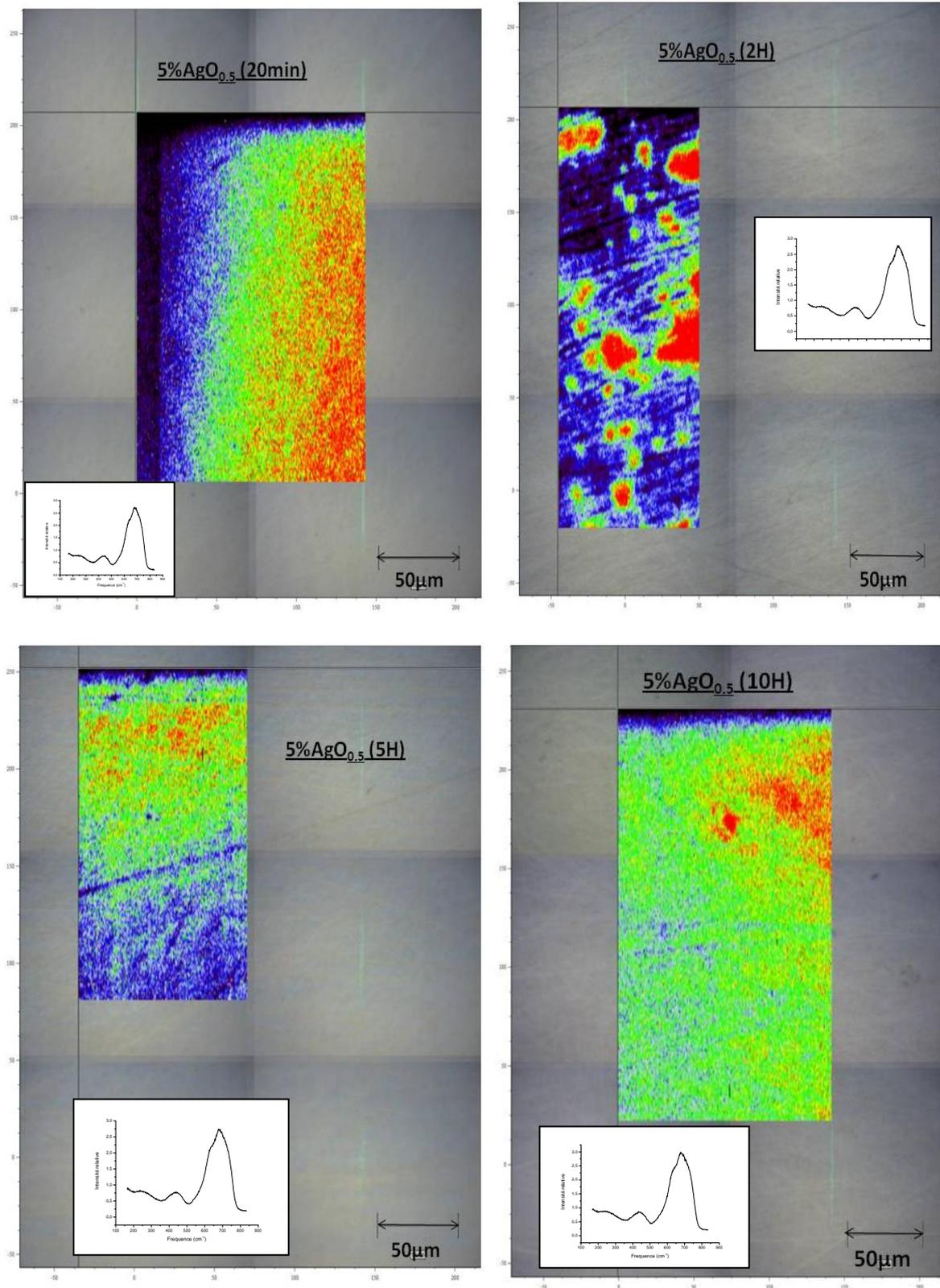


Figure V-2: Cartographies Raman d'une pastille vitreuse de composition $(\% \text{TeO}_2 / \% \text{Tl}_2\text{O}) = 2,33-5 \% \text{Ag}_2\text{O}$ à différents temps de fusion (20 min, 2 h, 5 h et 10 h).

Enfinement les indices linéaires de réfraction de certains verres tellurites, élaborés pour un temps de fusion de 10 h à 700°C, ont également été mesurés et sont reportés dans le tableau. V-2. Ces indices ont été mesurés au Nagoya Institute of Technology (Japon), par ellipsométrie et à la longueur d'onde de 632,8 nm. Les résultats montrent clairement la reproductibilité des mesures et nous confortent donc dans l'idée d'allonger le temps de fusion afin d'améliorer fortement l'homogénéité du verre. Ces résultats semblent aussi indiquer une indépendance de la valeur de l'indice de réfraction avec le taux en argent, sauf peut être dans le cas de l'échantillon le plus riche en Ag où une augmentation de la valeur de l'indice a été constaté.

Tableau V-2: Indices de réfraction linéaire (n_0) de certains échantillons vitreux au sein du système $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O-Ag}_2\text{O}$, pour un rapport molaire Te/Tl constant et diverses teneurs en $\text{AgO}_{0,5}$. (temps de fusion 10h).

Composition		indice de réfraction (n_0) $\lambda = 632,8 \text{ nm}$	Epaisseur de la pastille
[% TeO_2 /% $\text{TlO}_{0,5}$ =2.33]+	0 % $\text{AgO}_{0,5}$	2,0515	0,786
	2,5 % $\text{AgO}_{0,5}$	2,05475	0,7866
	5 % $\text{AgO}_{0,5}$	2,0495	0,8526
	10 % $\text{AgO}_{0,5}$	2,078	0,784

II-2-Mesures des spectres de transmission et d'absorption optique par spectroscopie UV-Visible

Au cours de cette étude, en fonction de la mesure effectuée, les échantillons de verres utilisés étaient, soit des pastilles polies, soit des poudres (verres broyés et tamisés). Ainsi des mesures d'absorption, de transmission optique et de réflexion diffuse ont été réalisées, dans le but de déterminer diverses grandeurs, notamment le gap optique et le coefficient d'absorption α des échantillons.

II-2-1-Mesures d'absorption

L'absorbance mesure la capacité d'un milieu à absorber la lumière qui le traverse. On l'appelle également densité optique ou extinction. Il s'agit d'une grandeur sans unité donnée par la relation :

$$A = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right)$$

L'absorbance est définie par le logarithme de base dix du rapport entre l'intensité lumineuse I_0 , à une longueur d'onde λ , avant traversée du milieu, et l'intensité lumineuse transmise I .

Les spectres d'absorption des verres du système $\text{TeO}_2\text{-Ti}_2\text{O-Ag}_2\text{O}$ sont présentés sur la figure V-3 après normalisation à l'épaisseur des échantillons.

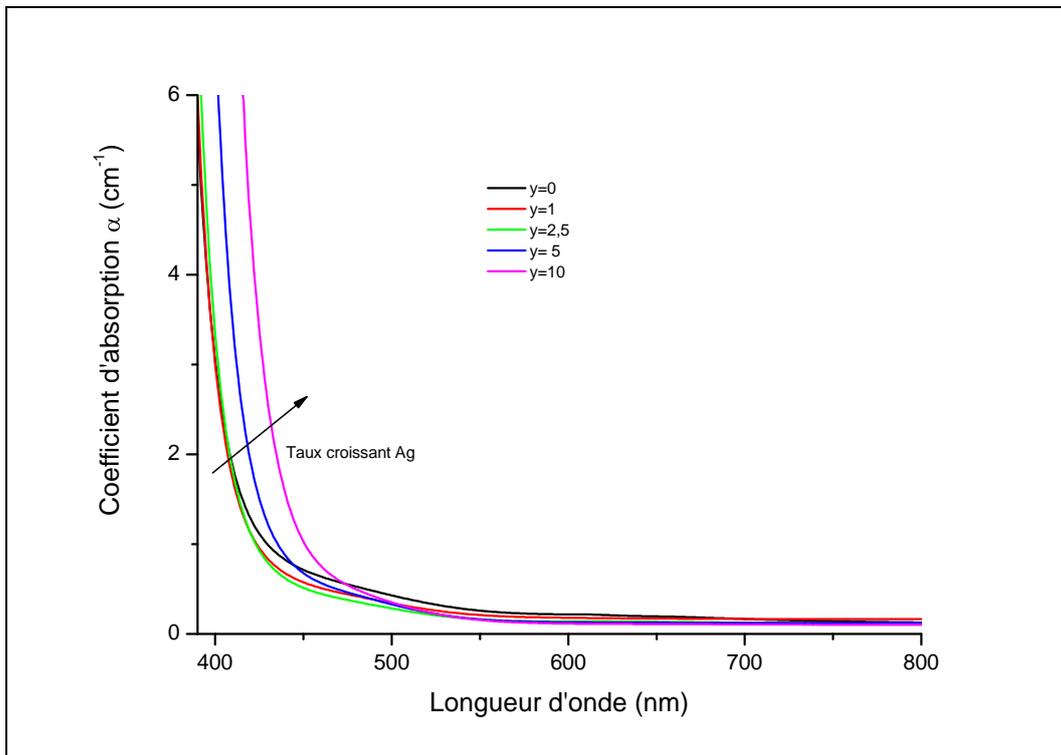


Figure. V-3: Spectres d'absorption des verres du système $x\text{TeO}_2 - z\text{TiO}_{0.5} - y\text{AgO}_{0.5}$ (avec $x/z = 2,33$ et $0 \leq y \leq 10$).

On note à l'évidence une très forte absorption du verre en dessous de 450 nm qui correspond au gap optique du matériau. Ainsi, la présence dans la composition des oxydes de tellures d'un oxyde modificateur de réseau (ici l'oxyde d'argent), déplace visiblement la longueur d'onde de coupure des verres tellurites vers les grandes longueurs d'onde comme dans le cas de l'ajout de l'arsenic dans les verres d'oxysulfures massifs [20].

II-2-2-Mesures de la transmission optique

La figure V-4 représente un exemple de mesures de transmission optique réalisé sur un verre de composition $x\text{TeO}_2\text{-}z\text{TlO}_{0,5}\text{-}y\text{AgO}_{0,5}$ tel que $x/z = 2,33 \%$ et $y = 10 \%$. La transmission optique se positionne à un niveau légèrement inférieur à 80 % dans le proche infrarouge.

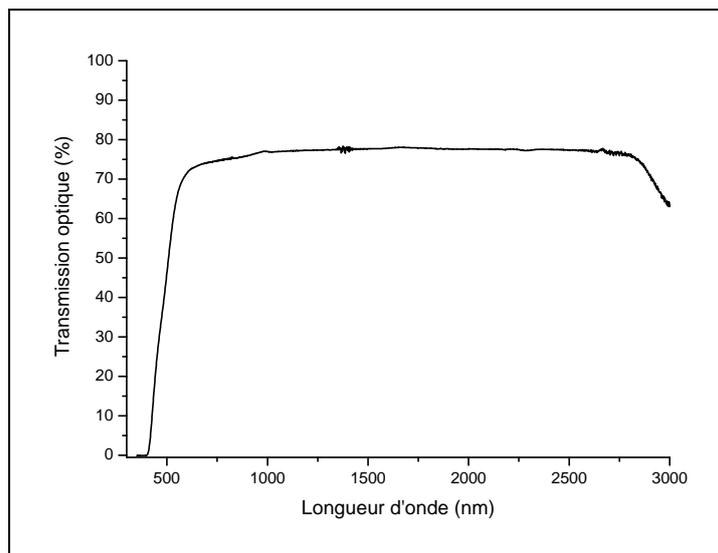


Figure. V-4: Courbe de transmission optique d'un verre de composition $x\text{TeO}_2\text{-}z\text{TlO}_{0,5}\text{-}y\text{AgO}_{0,5}$ tel que $x/z = 2,33 \%$ et $y = 10 \%$.

Dans les gammes de longueur d'onde allant de 1200 à 2600 nm, la valeur de la transmission optique peut être considérée comme constante : cette zone correspond à la zone de transparence optique de l'échantillon. Nous avons extrait l'indice de réfraction à partir des données de transmission optique dans cette région transparente. Dans cette région, le coefficient de transmission optique « T » (compris entre 0 et 1) peut être relié à l'indice de réfraction par la formule suivante :

$$T = \frac{2n}{n^2 + 1}$$

A $\lambda = 2 \mu\text{m}$, et à partir de la valeur du coefficient de transmission T (0,775), l'indice de réfraction a été calculé égal à 2,1. Cette valeur est assez en bon accord avec la valeur d'indice de réfraction de 2,078 mesurée par ellipsométrie à $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ (voir tableau V-2). De même, la valeur obtenue est aussi en accord avec les indices de réfraction signalés par El-Mallawany [21] (indice mesuré à l'air par la loi de Descartes) pour une grande variété de verres tellurites et en particulier, pour le binaire $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O}$.

II-2-3-Mesures de la réflexion diffuse

La détermination de la largeur de la bande interdite (gap optique) d'un matériau isolant ou semi-conducteur peut se faire de différentes manières. La méthode la plus utilisée consiste à mesurer le coefficient d'absorption de photons incidents en fonction de leur énergie. Néanmoins, il est également possible d'extraire le gap optique à partir des mesures de réflexion diffuse réalisées sur des échantillons de verre broyés, c'est-à-dire pulvérulents. Ce type de mesure permet alors d'éviter l'étape très fastidieuse de polissage.

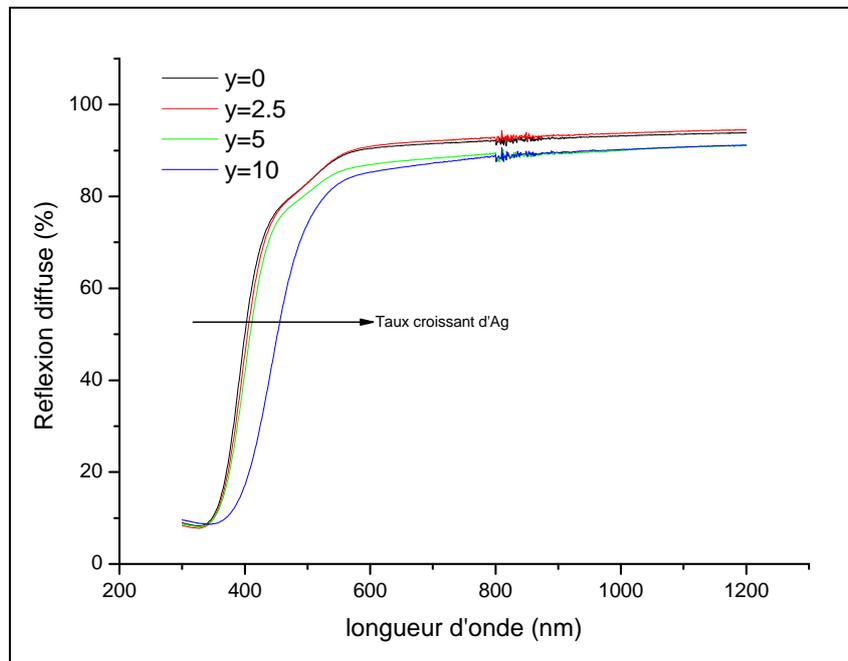


Figure. V-5: Spectres bruts de réflexion diffuse des verres du système $x\text{TeO}_2 - z\text{TlO}_{0.5} - y\text{AgO}_{0.5}$ (avec $x/z = 2,33$ et $0 \leq y \leq 10$).

Les lois de la réflexion diffuse découlent d'un traitement mathématique. Le plus connu est celui de Kubelka et Munk : il présente l'avantage d'être relativement simple. Il est donc possible de définir la fonction de Kubelka-Munk, souvent notée $F(R)$, qui s'exprime de la manière suivante :

$$F(R) = \frac{K}{S} = \frac{(-R)^2}{2R}$$

Où R représente le coefficient de la réflexion diffuse, pour une longueur d'onde donnée, en considérant une couche d'épaisseur infinie de particules (grains) d'un matériau. K et S sont qualifiés, respectivement, de coefficients d'absorption et de diffusion de ce matériau.

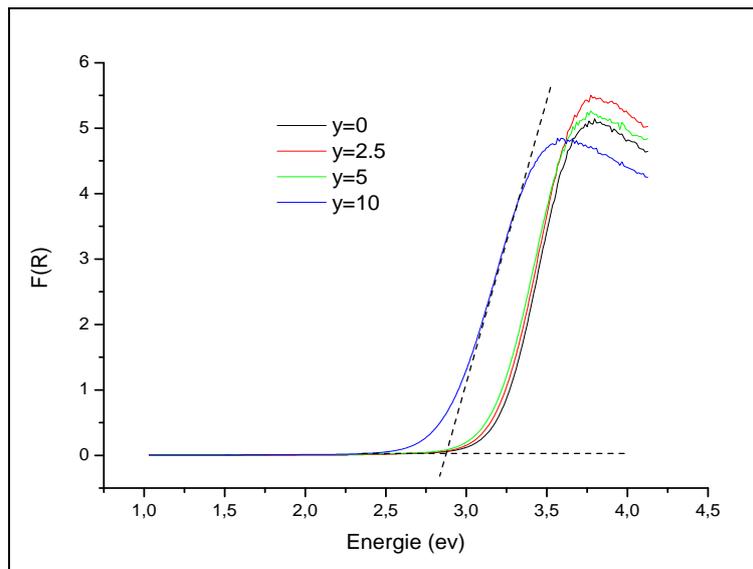


Figure. V-6: Fonction de Kubelka-Munk $F(R)$, après traitement des données brutes de la réflexion diffuse mesurée sur les verres du système $x\text{TeO}_2 - z\text{TlO}_{0.5} - y\text{AgO}_{0.5}$ (avec $x/z = 2,33$ et $0 \leq y \leq 10$).

La valeur du gap optique (E_g), qui représente la différence d'énergie entre les bandes de valence et de conduction, est déterminé grâce à l'intersection de la tangente à la courbe $F(R)$ (tangente définie dans la partie linéaire) avec l'axe des abscisses $F(R) = 0$. Les valeurs sont présentées dans le tableau. V-3.

En augmentant le taux d'oxyde d'argent dans la matrice vitreuse, le seuil d'absorption est décalé vers les plus faibles énergies. La valeur du gap optique diminue donc avec l'ajout d'oxyde d'argent (cf. Tableau V-2). Ceci corrobore parfaitement les résultats obtenus par mesures d'absorption sur les pastilles de verres polies.

Tableau. V-3: Valeurs du gap optique de certains échantillons vitreux au sein du système $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O-Ag}_2\text{O}$.

Composition		E_g (ev)
[% TeO_2 /% $\text{TlO}_{0,5}$ =2.33]+	0 % $\text{AgO}_{0,5}$	3,14
	2.5 % $\text{AgO}_{0,5}$	3,10
	5 % $\text{AgO}_{0,5}$	3,05
	10 % $\text{AgO}_{0,5}$	2,87

Revenons maintenant sur le chapitre IV de cette thèse où une étude vibrationnelle par spectroscopie Raman sur les verres du système $\text{TeO}_2 - \text{Tl}_2\text{O} - \text{Ag}_2\text{O}$ a montré que l'ajout de l'oxyde de l'argent dans la matrice vitreuse $\text{TeO}_2 - \text{Tl}_2\text{O}$ favorise la dépolymérisation du réseau.

Partant de ce résultat et en se basant sur les travaux publiés par Y. Wang et al. [22], nous suggérons au sein de nos verres tellurites que l'augmentation de la proportion d'atomes d'oxygène non pontants, liée à la dépolymérisation du réseau vitreux suite aux taux croissant en oxyde d'argent, diminue le gap optique.

De plus, nous supposons que l'augmentation de la quantité d'oxyde d'argent conduit à introduire de plus en plus d'états énergétiques localisés (au sens de localisation électronique) et situés dans la bande interdite. La conséquence directe est également la diminution du gap optique du matériau.

II-2-4-Mesure des spectres de Fluorescence

Se basant sur le fait que les matériaux massifs susceptibles d'avoir des propriétés de luminescence importantes sont, dans la plupart des cas, des oxydes dopés par des ions lanthanides ou des métaux de transition, une étude par spectroscopie de

fluorescence a été menée au cours de ce travail sur, principalement, deux types de verres de tellure dopés à l'argent. Les mesures ont été effectuées sur des pastilles vitreuses préalablement polies.

Les verres du système $\text{TeO}_2 - \text{Tl}_2\text{O} - \text{Ag}_2\text{O}$ ne manifestent aucune luminescence, quelles que soient les conditions de température (mesure à la température de l'azote liquide) et d'excitation (irradiation UV ou visible).

Une première explication plausible de la non observation d'une quelconque luminescence est le front d'absorption se situant à une valeur assez grande en longueur d'onde (vers 400-450 nm). Pour comprendre, un exemple simple serait de considérer une émission de lumière se produisant autour des longueurs d'ondes de couleurs bleu-violette. Cette émission de lumière aurait alors de forte chance d'être tout simplement immédiatement réabsorbée, expliquant ainsi la non observation de la luminescence.

Une deuxième explication, très probable, elle aussi correspond à la formation de paires d'ions monovalents dans ces verres, c'est-à-dire des paires $\text{Ag}^+ - \text{Tl}^+$. Ce phénomène est connu par le terme TMIE : « tandem monovalent ions effect » et il a été effectivement observé dans les verres du système $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Ag}_2\text{O} - \text{Tl}_2\text{O}$ [23]. En effet, bien que le couplage entre Ag^+ et Tl^+ , dans une matrice vitreuse confère à cette dernière des propriétés spécifiques et intéressantes [24-26], la formation des paires $\text{Ag}^+ - \text{Tl}^+$ conduit à inhiber la luminescence de l'argent.

Devant cette situation et sans oublier le problème de l'inhomogénéité des verres $\text{TeO}_2 - \text{Tl}_2\text{O}$ dopés avec de l'oxyde d'argent, nous avons choisi de substituer l'oxyde de thallium par l'oxyde de zinc.

L'addition de l'oxyde de zinc modifie considérablement l'allure des spectres de transmission optique et conduit à l'éclaircissement très notable du verre.

Les spectres bruts de réflexion diffusion de ces deux types de verre sont présentés sur la figure. V-7.

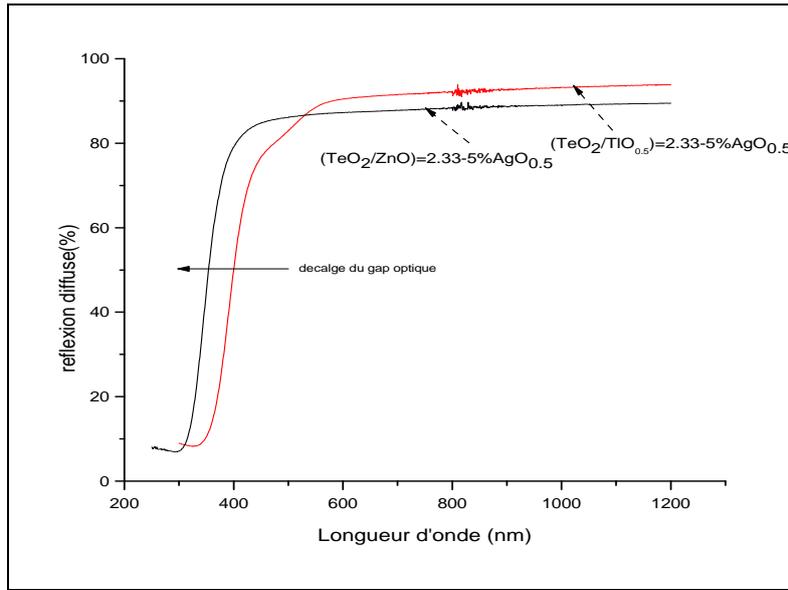


Figure. V-7: Spectres bruts de réflexion diffuse des verres des systèmes $(\text{TeO}_2/\text{Tl}_2\text{O}) = 2,33-5 \text{ \% AgO}_{0,5}$ et $(\text{TeO}_2/\text{ZnO}) = 2,33-5 \text{ \% AgO}_{0,5}$.

En effet, en comparant les spectres de transmission pour les 2 systèmes vitreux de verre, on remarque qu'en remplaçant l'oxyde de thallium par l'oxyde de zinc, la bande d'absorption se décale vers les plus faibles valeurs de longueurs d'onde (c'est-à-dire les plus fortes énergies). Ceci résout donc déjà le problème relatif à l'absorption des proches U.V par les verres. Ici, il n'existe pas de problème particulier et le verre est transparent aux longueurs d'onde du domaine visible. Nous avons donc étudié les propriétés de photoluminescence des verres du système $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Ag}_2\text{O}$.

La photographie ci-dessous (figure. V-8) montre la luminescence du verre observée lors de l'irradiation sous une lampe UV (longueur d'onde d'excitation $\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$).

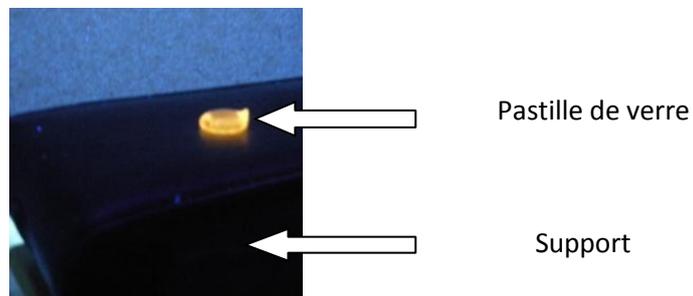


Figure V-8: Fluorescence du verre de composition $(\text{TeO}_2/\text{Tl}_2\text{O}) = 2,33-5 \text{ \% AgO}_{0,5}$ irradié sous une lampe UV ($\lambda_{\text{exc}} = 365\text{nm}$).

**** Spectres d'excitation et d'émission des verres***

Les figures V-9 et V-10 présentent respectivement les spectres d'émission et d'excitation du verre enregistrés à température ambiante.

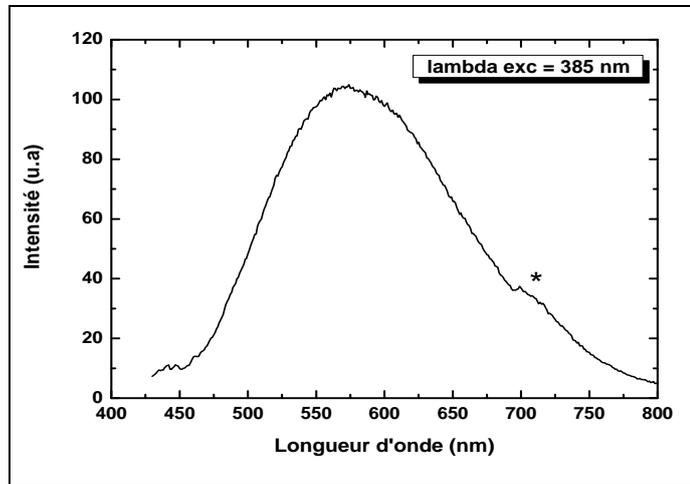


Figure V-9: Spectre d'émission du verre de composition ((TeO₂/ ZnO) = 2,33-5 % AgO_{0,5}), enregistré à température ambiante, et pour une longueur d'onde d'excitation $\lambda_{exc} = 385$ nm. (*) Artefact de mesure dû aux conditions d'excitation.

Sur le spectre d'émission, il est possible de mettre en évidence uniquement une seule bande caractéristique d'un seul type de centre émetteur (voir discussion plus loin).

L'émission très large (de 450 à 800 nm) est dissymétrique vers les grandes longueurs d'ondes (figure V-9). Sous excitation à 385 nm, cette bande se situe dans le domaine du visible, avec un maximum situé à 580 nm. Cette valeur de 580 nm, ainsi que la gamme complète de longueur d'onde couvrant la luminescence détectée, sont parfaitement en accord avec la couleur orangée observée lorsque le verre est irradié sous la lampe UV, pour une longueur d'onde d'excitation de 385 nm (voir figure.V-8).

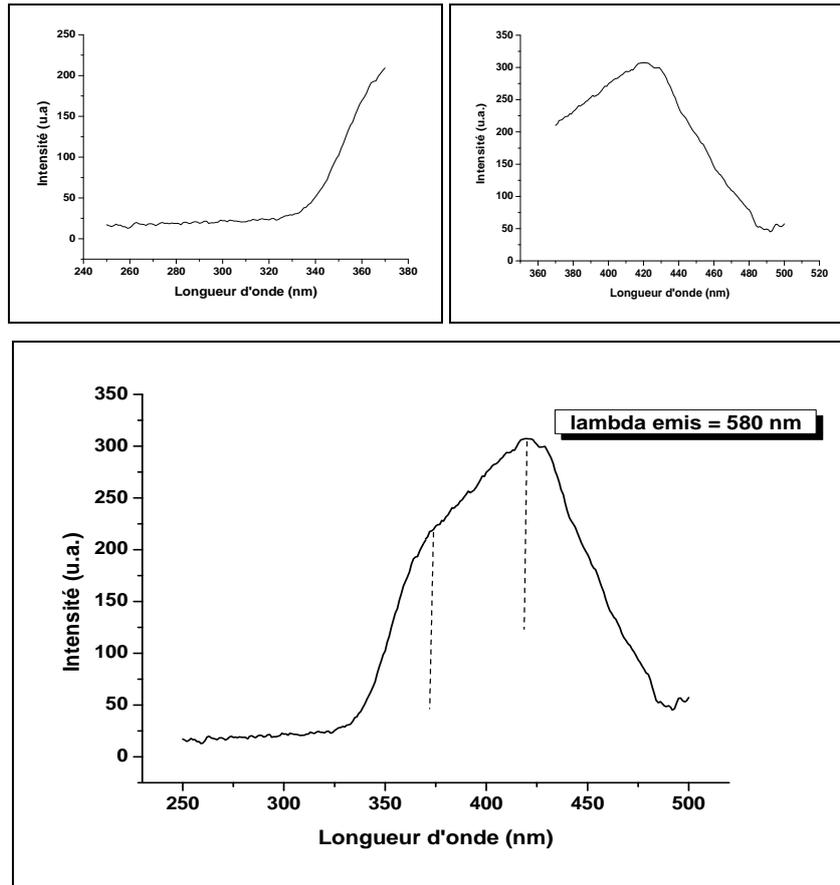


Figure. V-10: Spectre d’excitation, enregistré à température ambiante, du verre de composition $((\text{TeO}_2/\text{ZnO}) = 2,33 - 5 \text{ \% } \text{Ag}_2\text{O})$ et pour une longueur d’onde d’émission $\lambda_{em}=580\text{nm}$.

Le spectre d’excitation correspondant à cette émission (580 nm) est représenté sur la figure V-10. La bande d’excitation est aussi très large, avec un maximum se situant vers 420 nm. Le spectre d’excitation présenté sur cette figure est en réalité la juxtaposition de deux spectres d’excitation enregistrés en deux fois de 250 à 395 nm, puis de 335 à 500 nm, le tout en utilisant des séries de filtres différents positionnés au niveau des compartiments d’excitation et d’émission. La bande d’excitation semble être double, mais il est difficile de trancher définitivement autour de cette question. Il ne s’agit probablement que d’un artefact provenant du simple fait de superposer deux jeux de données différents, acquis avec deux séries de filtres différents (donc deux conditions de détection différentes). En effet, nous rappelons qu’un seul centre fluorescent semble être observé sur les spectres d’émission (un seul maximum centré vers 580 nm). En outre, nous précisons que nous sommes forcés de travailler dans

cette configuration expérimentale : nous n'avons malheureusement, à notre disposition, aucune série de filtres pouvant couvrir une gamme spectrale suffisamment grande.

Par ailleurs, nous estimons le décalage de Stokes, c'est-à-dire la différence en énergie entre les maxima d'émission et d'excitation, à $50\,000\text{ cm}^{-1}$. Cette valeur est beaucoup plus importante par rapport à celle trouvée par Boutinaud *et al.* [27] dans les cristaux SrF_2 dopés à l'argent (12120 cm^{-1}).

Finalement, nous avons tenté de mesurer le déclin de luminescence relatif à l'émission centrée à 580 nm, sous une excitation à 385 nm. La première information d'ordre technique à connaître est que le spectrofluorimètre à notre disposition ne permet malheureusement pas d'accéder à des durées de vie inférieures à 100 μs . Malgré toutes nos tentatives (mesures réalisées à température ambiante et à basse température), nous ne sommes jamais parvenus à mesurer une valeur physiquement réaliste. Par physiquement réaliste, nous entendons le fait que chaque mesure conduit à une valeur et que cette valeur ne se distingue pas de celle mesurée lorsque l'on reproduit la même mesure, mais en retirant cette fois-ci l'échantillon de verre. Cependant, cette observation expérimentale laisse tout de même penser que cette durée de vie est probablement inférieure à 100 μs .

*** Etude des spectres d'excitation et d'émission des verres en fonction de la température**

L'étude spectroscopique menée en fonction de la température (de la température de l'azote liquide à la température ambiante) sur le verre de formulation ((TeO_2/ZnO) = 2,33-5 % Ag_2O) a montré une diminution de l'intensité de luminescence avec l'augmentation de la température (figure V-11). On note également une diminution progressive de la largeur à mi-hauteur de la bande d'émission avec l'abaissement de la température.

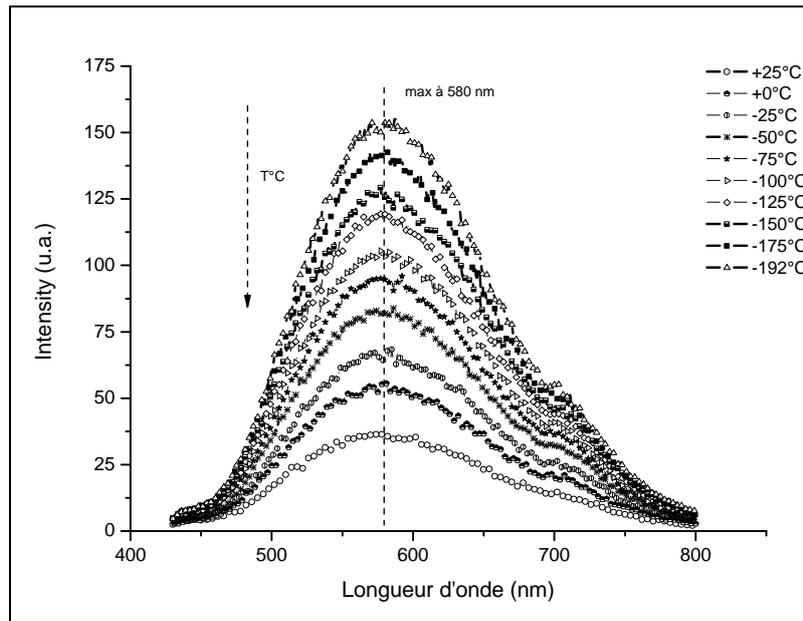


Figure. V-11: Evolution de l'intensité de l'émission ($\lambda_{\text{exc}} = 385 \text{ nm}$) en fonction de la température pour le verre de composition ((TeO₂/ZnO) = 2,33 - 5 % Ag₂O).

Cette observation du phénomène d'extinction de la luminescence se produisant avec l'augmentation de la température est « classique ». Ceci est aussi mis en évidence à travers la figure V-12, qui représente l'évolution de l'aire intégrée sous chaque courbe en fonction de la température.

Nous pouvons remarquer que Meijerink *et al.* ont signalé un comportement inverse pour les verres SrB₄O₇ : Ag⁺ [28]. En effet, ces auteurs ont observé un maximum d'émission centré à environ 420 nm dont l'intensité augmente avec la température. Ces auteurs ont alors conclu que ce comportement était dû à un transfert d'énergie d'un ion Ag⁺ isolé vers des paires Ag⁺-Ag⁺. Ce transfert est plus efficace à température élevée en raison de l'élargissement thermique de la bande d'émission de l'argent isolé et de la bande d'excitation des paires permettant ainsi un recouvrement spectral plus important des deux bandes. Ces auteurs en ont donc abouti à une émission des paires Ag⁺-Ag⁺ à 420 nm. Dans notre cas, il semble que nous avons un seul type de centre émetteur : ainsi, la possibilité d'avoir un tel type de transfert d'énergie entre ces différentes entités (d'un ion Ag⁺ isolé vers les paires Ag⁺-Ag⁺) est à exclure.

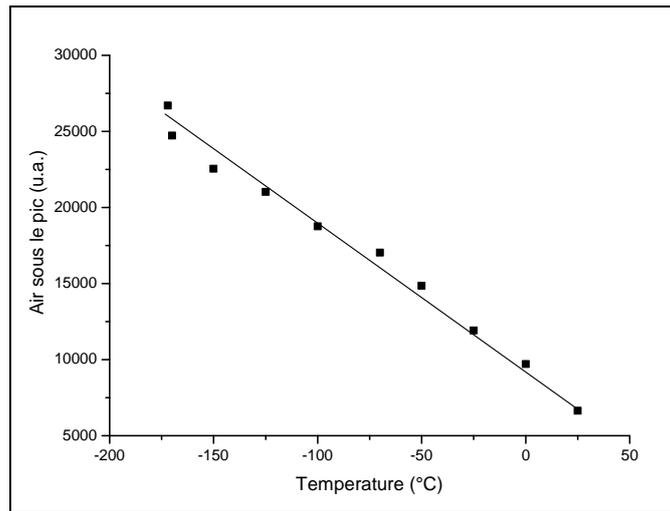


Figure. V-12: Evolution de l'aire intégrée de la bande d'émission en fonction de la température pour le verre de composition $((\text{TeO}_2/\text{ZnO}) = 2,33 - 5\% \text{Ag}_2\text{O})$. La courbe (—) sert uniquement de guide pour l'œil.

***Discussions sur la nature du centre émetteur de la lumière**

Les principaux travaux antérieurs réalisés sur des verres de phosphates dopés par l'argent [14, 29-31] ont permis d'identifier plusieurs types de centres émetteurs à savoir: des ions Ag^+ isolés, des paires Ag_2^{2+} , des paires $(\text{Ag}_2)^+$ qualifiées de paires aussi Ag^+-Ag^0 , des agrégats d'argent et des paires $\text{Ag}^+-\text{Zn}^{2+}$.

Dans cette discussion, la question est de savoir quel(s) site(s) sont responsables du maximum d'émission observé à 580 nm?

Plusieurs suppositions peuvent être évoquées pour élucider la nature exacte de cette émission.

*La première supposition consiste à attribuer cette émission à l'ion Ag^+ isolé, c'est-à-dire à un environnement purement oxygéné sans interaction avec d'autres ions Ag^+ . Cette hypothèse a été écartée en se basant sur les études antérieures [30]. Ces dernières considèrent la notion d'ion Ag^+ isolé lorsque la distance Ag^+-Ag^+ est supérieure nettement à 3\AA . Les auteurs voient aussi une émission de l'ion Ag^+ isolé se produisant aux courtes longueurs d'onde (310 nm), ce qui n'est pas le cas pour nos verres (maximum d'émission à $\lambda = 580$ nm). De plus, cette émission ne peut pas être attribuée aux ions Ag^+ isolés puisque l'évolution thermique de notre centre émetteur ne correspond pas au

comportement connu des ions isolés Ag^+ (pas d'extinction thermique connue : quelque soit la température, l'intensité de la bande d'émission reste inchangée).

*L'émission se matérialise par une bande dans le visible, entre 450 et 750 nm, avec un maximum à 580 nm. Elle a été associée dans une deuxième supposition à la formation de paires $(\text{Ag}^+)_2$ en raison de la similitude qu'elle présente avec l'émission observé au paravant dans les verres polyphosphates de composition $\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{PO}_3$ [14] et $\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Zn}(\text{PO}_3)_3$ [32]. Cette hypothèse est donc plus que probable, d'autant plus que ces paires présentent une luminescence dont le déclin est de l'ordre de 60 μs à température ambiante [31] : valeur effectivement inférieure à la limite inférieure de détection de notre spectrofluorimètre (c'est-à-dire 100 μs).

*La troisième supposition pourrait être attribuée à différentes formes d'agrégats d'argent. Cette hypothèse est partiellement rejetée étant donné l'aspect de nos verres. En effet, la transparence dans le visible de l'ensemble de ces verres témoigne de l'absence d'agrégats d'argent de taille supérieure à 1 nm [33]. Néanmoins, ceci n'écarte pas la formation de petits clusters d'argent de taille inférieure à 1 nm et formulés Ag_m^{x+} . En effet, F. Rocco et al. [30] ont montré que la luminescence de ces petits clusters se produit, dans le cas d'une matrice de verre de phosphate, à une longueur d'onde avoisinant les 620 nm. Or, nous observons un maximum vers 580 nm, ce qui est relativement proche des 620 nm mentionnés. La différence pourrait alors probablement s'expliquer par un effet de matrice ; la nôtre correspond à un verre tellurite et non phosphate. En réalité, la réponse semble venir, non pas des spectres de photoluminescences, mais tout simplement des spectres d'absorption. Dans le cas de nos verres, nous n'avons jamais observé, dans les spectres d'absorption, une quelconque signature de la présence de ces clusters d'argent. Or F. Rocco et al ont systématiquement observé une absorption spécifique de la présence de ces clusters.

Finalement, il est à noter que ces clusters apparaissent suite à l'irradiation laser des verres de phosphate. Dans le cas de nos verres tellurites, aucune irradiation n'a été pour l'instant réalisée.

*Une dernière supposition peut s'orienter vers l'existence de paires $\text{Ag}^+-\text{Zn}^{2+}$. Ce type de centre émetteur a été rencontré pour la première fois dans la structure $\text{AgZn}(\text{PO}_3)_3$. En effet dans cette structure, considérant le fait que la distance Ag^+-Ag^+ la plus courte est seulement de 6,45 Å, Belharouak *et al.* ont proposé que l'association $\text{Ag}^+-\text{Zn}^{2+}$, à cause de la plus courte distance existant entre ces deux ions (3,18 Å) [33], est responsable de l'émission de la lumière. La longueur d'onde d'émission de ce centre émetteur dans ce type de verres est de 600 nm pour une excitation de 300 nm [33].

III-Conclusion

L'interprétation des spectres de luminescence des composés vitreux est compliquée, parce que la configuration électronique de l'argent dans les matrices vitreuses n'est pas bien connue. Ce même problème a été rencontré dans les verres de silicates.

Dans les verres du système $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Ag}_2\text{O}$, deux hypothèses sérieuses demeurent finalement quant à l'origine de la luminescence observée : soit il existe des paires Ag^+-Ag^+ ou bien des paires $\text{Ag}^+-\text{Zn}^{2+}$.

Nous penchons davantage pour des paires $\text{Ag}^+-\text{Zn}^{2+}$, car il est important de noter qu'aucune luminescence n'a été observée dans le cas des verres de type $x\text{TeO}_2\text{-}z\text{TiO}_2\text{-}5\%\text{AgO}_{0,5}$ et $x\text{TeO}_2\text{-}z\text{NbO}_{0,5}\text{-}5\%\text{AgO}_{0,5}$ (pour un rapport molaire $x/z = 85/15$). Ainsi, la disparition de la luminescence, dès lors qu'il n'y a plus de zinc, semble nous conforter dans cette direction. Néanmoins, les structures même des verres devraient aussi être rigoureusement discutées. En effet, si les verres de type $x\text{TeO}_2\text{-}z\text{TiO}_2\text{-}5\%\text{AgO}_{0,5}$ et $x\text{TeO}_2\text{-}z\text{NbO}_{0,5}\text{-}5\%\text{AgO}_{0,5}$ peuvent être comme des verres non dépolymérisés, il n'est pas de même pour le verre de composition $((\text{TeO}_2/\text{ZnO})=2,33\text{-}$

5%AgO_{0.5}) qui présente une dépolymérisation importante. Enfin, une troisième et dernière remarque en faveur de l'existence de paires Ag⁺-Zn²⁺ est la valeur de la longueur d'onde d'émission des paires Ag⁺-Zn²⁺ mentionnée dans la littérature qui est de l'ordre de 600 nm et qui est très proche de la valeur rencontrée dans nos verres.

Comme l'origine de la luminescence dans nos verres n'est toujours pas élucidée et afin de s'assurer définitivement de la nature du centre émetteur, des expériences complémentaires devraient être réalisées ; notamment celles d'irradier sous faisceau laser des verres, afin de voir, si une quelconque signature de la présence de clusters d'argent apparaîtra dans les spectres d'absorption.

Concernant les verres du système TeO₂-Tl₂O-Ag₂O, nous avons noté l'absence de la luminescence liée à la formation des paires Ag⁺-Tl⁺ [23] ou bien à l'absorption intrinsèque des verres. Des mesures de conductivité électrique pourraient fournir des données supplémentaires quant à la formation éventuelle de paires Ag⁺-Tl⁺ [23].

Références chapitre V

- [1]. F. Seitz, *Reviews of Modern Physics*. 23 (1951) 328
- [2]. A. Dmitryuk, S. Paramzina, A. Perminov, N. Solov'eva and N. Timofeev, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 202 (1996) 173.
- [3]. A. Dmitryuk, S. Paramzina, Savvina and Yashchurzinskaya, *Optics and Spectroscopy (USSR)*, 66 (5) (1989) 626.
- [4]. V. Topa et S. Haragea, *Physica Status Solidi*, 16 (1966) 137.
- [5]. B. Moine, C. Pedrini, E. Duloisy, P. Boutinaud, C. Parent and G. Le Flem, *Journal of Physique IV C7* (1991) 289.
- [6]. P. Boutinaud, C. Parent, G. Le Flem, C. Pedrini et B. Moine, *Journal of Physique :Condensed Matter*, 4 (1991) 3031.
- [7]. J. W. M. Verwey, J. M. Coronado and G. Blasse, *Journal of Solid State Chemistry*, 92 (1991) 531.
- [8]. J.C. Zhang, B. Moine, C. Pedrini and G. Le Flem. *Journal of Solid State Chemistry*, 51 (1990) 933.
- [9]. P. Schmidt and H. Oppermann. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 623:174, 1997.
- [10]. C. Pedrini, *Physica Status solidi (b)*, 87 (1978) 273.
- [11]. C. Pedrini and B. Jacquier, *Journal of Physics*, C 13 (1980) 4791.
- [12]. J. C. Zhang, B. Moine, C. Pedrini, C. Parent and G. Le Flem, *Journal of Solid State Chemistry*, 51 (1991) 933.
- [13]. C. Pedrini, B. Moine and H. Bill, *Journal of Physique: Condensed Matter*, 4 (1992) 1615.
- [14]. M. Mesnaoui, C. Parent, B. Tanguy, M. Maazaz and G. Le Flem, *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*, 29, (1992) 1001.
- [15]. J. H. Schulman, R. J. Ginther, C. C. Klick, R. S. Alger and R. Lovy, *Journal of Applied Physics*, 22 (1951) 1479.
- [16]. P. Boutinaud, A. Monnier and H. Bill, *Radiation Effects and Deffects Solids*, 136 (1995) 69.

- [17]. I. Belharouak. Thèse de l'Université de Bordeaux 1, (1999).
- [18]. C. Pedrini and B. Jacquier, *Physica Status Solidi*, 87 (1978) 273.
- [19]. M. Dutreilh-Colas, Nouveaux matériaux pour l'optique non linéaire: Synthèse et étude structurale de quelques phases cristallisées et vitreuses appartenant aux systèmes $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O-Ga}_2\text{O}_3$ et $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O-PbO}$, l'Université de Limoges, (2001).
- [20]. Clément Maurel, Verres pour la photostructuration, Université de Bordeaux, (2009).
- [21]. R.A.H. El-Mallawany, *Tellurite Glasses Handbook: Physical Properties and Data*, CRC, 2001.
- [22]. Y. Wang, S. Dai, F. Chen, T. Xu, Q. Nie, *Materials Chemistry and Physics*, 113 (2009) 407-411.
- [23]. C. Spurcaci and T.-P. Negreanu, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 84 (1986) 105-113.
- [24]. K. Kumata, N. Hamikawa and K. Yamamota, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 34 (1979) 437.
- [25]. E.N. Boula and N.J. Kreidl, *Journal of the American Ceramic Society*, 54 (1971) 368.
- [26]. C. Spurcaci, *Rev. Mat. Constr*, 14 (1984) 102.
- [27]. P. Boutinaud and H. Bill, *Journal of Physics and Chemistry Solids*, 57 (1996) 55.
- [28]. A. Meijerink, M. M. E. Van Heek and G. Blasse, *Journal of Physics and Chemistry Solids*, 54(8) (1993) 901.
- [29]. I. Belharouak, C. Parent, B. Tanguy, G. Le Flem and M. Couzi, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 244 (1999) 238.
- [30]. F. ROCCO, *Matériaux nanocomposites pour l'optique*, Université de Bordeaux, (2007).
- [31]. M. El Masloumi, *Photoluminescence et Cristallochimie des polyphosphates de formule $\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{M}(\text{PO}_3)_4$ (M : La, Y) à l'état cristallisé ou vitreux*, Université de Bordeaux 1 et l'Université de Marrakech.
- [32]. J. Sheng, J. Zheng, J. Zhang, C. Zhou, L. Jiang, *Physica B* 387 (2006) 32.

[33]. I. Belharouak, H. Aouad, M. Mesnaoui, M. Maazaz, C. Parent, B. Tanguy, P. Gravreau and G. Le Flem, *Journal of Solid State Chemistry*, 145 (1999) 97.

Conclusion générale

Ce travail avait pour objet l'élaboration et la caractérisation de nouveaux matériaux à base d'oxyde de tellure IV présentant des propriétés optiques non linéaires d'ordre trois.

Après étude bibliographique, le choix des matériaux a donc porté sur les verres des systèmes ternaires $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O-Ag}_2\text{O}$ et $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O-CeO}_2$.

Le domaine vitreux au sein de ces deux systèmes ternaires à été déterminé. L'évolution de certaines propriétés physico-chimiques (masse volumique, stabilité thermique) a été comparée en fonction de la nature et de la quantité d'oxyde modificateur sur les verres du système $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O}$. La stabilité thermique des verres du système $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O-Ag}_2\text{O}$ diminue avec la teneur croissante en oxyde d'argent tandis qu'elle augmente dans le cas du système $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O-CeO}_2$. En ce qui concerne la masse volumique de nos verres, elle augmente avec l'ajout de l'oxyde modificateur.

Nos études ne se sont pas arrêtées aux propriétés physiques. Une étude vibrationnelle par diffusion Raman nous a permis de pouvoir corréler les propriétés physico-chimiques à la structure des verres. Cette dernière a révélé que l'ajout croissant d'un oxyde modificateur dans notre matrice vitreuse TeO_2 conduit à une transformation plus ou moins progressive d'un réseau formé d'unités structurales TeO_4 à un édifice constitué par des pyramides trigonales TeO_3 isolées. Cette évolution est associée à une dépolymérisation du réseau.

Cette étude s'est appuyée sur les caractéristiques structurales des phases cristallisées de référence : $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$, $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$, Tl_2TeO_3 , Ag_2TeO_3 , CeTe_2O_6 ainsi que sur une nouvelle phase AgTlTeO_3 élaborée au cours de cette thèse.

Cette nouvelle phase a fait l'objet d'une étude radiocristallographique sur monocristal. la structure de cette phase a été affinée. Il en ressort clairement que l'environnement cationique du tellure IV et du thallium I est très marqué par l'activité stéréochimique intense des paires libres E. La phase AgTlTeO_3 cristallise dans la symétrie orthorhombique (groupe d'espace $Iba2$) avec les paramètres de maille

$a=14,708(7)$ Å, $b=10,745(6)$ Å et $c=5,166(3)$ Å. L'empilement structural de cette phase cristallisée peut se décrire comme une succession de feuillets parallèles au plan $[0\ 1\ 0]$. Ces feuillets simples sont formés par la mise en commun de sommets ou d'arêtes dans les polyèdres de coordinations TeO_3 , TlO_4 et AgO_6 . Les paires libres des cations Te^{4+} et Tl^+ pointent toutes en direction de l'interfeuillelet justifiant ainsi la formation de ces feuillets.

L'étude cristallographique de cette phase a pu la classer parmi les structures des tellurites de type îlots, dans lesquels, les anions polyatomiques prennent la forme d'ortho-groupes X_nO_p quasi-isolés. Cette même particularité a été rencontrée dans les structures des phases cristallisées Ag_2TeO_3 et Tl_2TeO_3 .

Pour mieux comprendre ce type de structure et voir leurs différences de points de vue vibrationnelle, une étude par spectroscopie vibrationnelle ainsi qu'une modélisation par dynamique vibrationnelle pour chaque cas ont été menées dans le chapitre IV. La modélisation a été effectuée à l'aide du programme Lady basé sur une méthode empirique tenant compte essentiellement des modes de vibrations des molécules lourdes qui sont dans notre cas les entités $[\text{TeO}_3]^{2-}$.

Les mesures de quelques propriétés optiques de nos verres ont pu être réalisées. En ce qui concerne la luminescence, les analyses effectuées au cours de cette thèse ont montré l'absence inattendue de luminescence dans ce système ternaire $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O-Ag}_2\text{O}$. Cette situation nous a poussé à penser à une forte possibilité de formation d'une paire $\text{Ag}^+\text{-Tl}^+$, vue auparavant dans les verres du système $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Ag}_2\text{O-Tl}_2\text{O}$, dûe au phénomène connu par le terme TMIE « Tandem monovalent ions effect » et qui peut masquer la luminescence. Toujours sur le phénomène de luminescence, la substitution de l'oxyde de thallium par l'oxyde de zinc dans ces verres a fait l'objet d'une deuxième étude et a permis de changer la situation. En effet, une bande d'émission à 580 nm, pour une excitation à 385 nm (à T ambiante), est apparue pour une composition de $(\text{TeO}_2/\text{ZnO}) = 2.33\text{-}5\%$ $\text{AgO}_{0.5}$. Elle a révélé l'existence d'un seul centre émetteur dont la nature reste assez ambiguë.

En ce qui concerne les propriétés optiques non linéaires d'ordre 3(χ^3), les résultats sont en cours d'exploitation. L'évolution de ce paramètre en fonction de la nature de l'oxyde modificateur, fera l'objet d'une étude postérieure.