



HAL
open science

Caractérisation multispectroscopique de l'ordre à moyenne distance dans des verres de phosphates

Gwenn Le Saout

► **To cite this version:**

Gwenn Le Saout. Caractérisation multispectroscopique de l'ordre à moyenne distance dans des verres de phosphates. Matériaux. Université d'Orléans, 2001. Français. NNT : . tel-02565593

HAL Id: tel-02565593

<https://hal.science/tel-02565593>

Submitted on 6 May 2020

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

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



UNIVERSITE D'ORLEANS

THESE
PRESENTEE
A L'UNIVERSITE D'ORLEANS
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE D'ORLEANS

Discipline : Science des Matériaux

PAR

Gwenn LE SAOUT

*Caractérisation multispectroscopique de
l'ordre à moyenne distance dans des
verres de phosphates*

Soutenue le 5 décembre 2001, devant le jury composé de :

<i>M.L. SABOUNGI</i>	<i>Professeur – CRMD Orléans</i>	<i>Présidente</i>
<i>T. MERLE</i>	<i>Professeur – SPCTS Limoges</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>L. MONTAGNE</i>	<i>Maître de conférences – LPCS Lille I</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>C. ECOLIVET</i>	<i>Professeur – GMC Rennes I</i>	<i>Examineurs</i>
<i>M. LEBLANC</i>	<i>Professeur – LdF Le Mans</i>	
<i>Y. VAILLS</i>	<i>Maître de conférences – CRMHT Orléans</i>	
<i>F. FAYON</i>	<i>Chargé de recherche – CRMHT Orléans</i>	<i>Invité</i>

Remerciements

Ce travail a été effectué au Centre de Recherche sur les Matériaux à Hautes Températures (UPR 4212 du CNRS) dirigé par Messieurs J.P. Coutures puis G. Matzen. Je les remercie de m'y avoir accueilli.

Mes remerciements s'adressent également à Madame Thérèse Merle-Méjean et Monsieur Lionel Montagne pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce mémoire ainsi qu'à Madame Marie Louise Saboungi et Messieurs Claude Ecolivet et Marc Leblanc pour avoir accepté d'être membres du jury.

Je tiens à remercier Monsieur Yann Vaills et Madame Catherine Bessada qui ont encadré ce travail. Je tiens à remercier particulièrement Messieurs Patrick Simon et Franck Fayon pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail, leurs nombreux conseils et toutes nos fructueuses discussions.

Je remercie très cordialement l'ensemble des membres du laboratoire CRMHT pour leur gentillesse et leur dévouement. Je pense à André Douy, pour ses précieux conseils en chimie, Annie Blin, pour son aide en infrarouge, Pierre Florian, pour son aide en RMN, Yves Luspain pour son aide en Brillouin, Yannick Auger, Philippe Melin et Daniel Ruffier pour résoudre mes problèmes techniques, Hervé Chaudret pour me sortir des problèmes informatiques et notre secrétariat : Marie France Rouillier, Nathalie Pothier, Catherine Hong et Dominique Lauly.

Je tiens à remercier mes compagnons de thèse qui m'ont apporté leur soutien durant ces années : Benoît Rousseau, Katell Cadoret, Mickaël Capron, Stephan Pédèche, Béatrice Moulin, Vincent Sarou-Kanian, Ioana Nuta, Jean-François Brun, Guillaume Wille. Qu'ils trouvent ici la marque de ma sympathie et de ma profonde reconnaissance.

SOMMAIRE

INTRODUCTION

CHAPITRE I. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I.1.	LA SPECTROSCOPIE DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE	I.1
I.1.1.	<i>Principe de la résonance magnétique nucléaire</i>	I.1
I.1.2.	<i>Interactions rencontrées en RMN du solide</i>	I.4
I.1.3.	<i>Techniques de haute résolution dans les solides</i>	I.7
I.2.	LA SPECTROSCOPIE DE DIFFUSION RAMAN	I.10
I.2.1.	<i>Principe de l'effet Raman</i>	I.10
I.2.2.	<i>Théorie du phénomène</i>	I.11
I.2.3.	<i>Dispositif expérimental</i>	I.15
I.3.	LA SPECTROSCOPIE DE REFLEXION INFRAROUGE	I.17
I.3.1.	<i>L'interaction rayonnement matière</i>	I.17
I.3.2.	<i>Le coefficient de réflexion infrarouge et la fonction diélectrique</i>	I.19
I.3.3.	<i>Modélisation de la fonction diélectrique et transformation de Kramers-Krönig</i>	I.20
I.3.4.	<i>Le montage expérimental</i>	I.24
I.4.	LA SPECTROSCOPIE DE DIFFUSION BRILLOUIN	I.25
I.4.1.	<i>Rappel sur la théorie de la diffusion Brillouin</i>	I.25
I.4.2.	<i>Dispositif expérimental</i>	I.29

CHAPITRE II.....GENERALITES SUR L'APPROCHE STRUCTURALE DES COMPOSES DE PHOSPHATES SELON DIFFERENTES SPECTROSCOPIES

II.1.	GÉNÉRALITÉS	II.1
II.1.1.	<i>Généralités sur la formation et la structure des verres</i>	II.1
II.1.2.	<i>Les verres de phosphates</i>	II.3
II.2.	APPROCHE MULTI- SPECTROSCOPIQUE DES VERRES DE PHOSPHATES	II.4
II.2.1.	<i>Le formateur de réseau P₂O₅</i>	II.4
II.2.2.	<i>Apport de la Résonance Magnétique Nucléaire de ³¹P à l'étude des verres de phosphates</i>	II.8
II.2.2.a.	<i>La notation Q_n</i>	II.8
II.2.2.b.	<i>Distribution des espèces Q_n dans les verres de phosphates</i>	II.9
II.2.2.c.	<i>Connectivité P-P: la spectroscopie RMN MAS double quanta</i>	II.13
II.2.3.	<i>Apport des spectroscopies vibrationnelles à l'étude des verres de phosphates</i>	II.15
II.2.3.a.	<i>Le spectre de vibrations des verres</i>	II.16
II.2.3.b.	<i>Description du spectre vibrationnel</i>	II.18
II.2.3.c.	<i>Cas des verres de phosphates</i>	II.18
II.2.3.d.	<i>La diffusion Raman basses fréquences</i>	II.20
II.2.3.e.	<i>L'infrarouge lointain</i>	II.24

CHAPITRE III. ETUDE DU SYSTEME BINAIRE (ZnO)_x(P₂O₅)_(1-x)

III.1. INTRODUCTION.....	III.1
III.2. SYNTHÈSE DES ÉCHANTILLONS ET CONDITIONS EXPERIMENTALES	III.1
III.2.1. Synthèse des échantillons	III.1
III.2.2. Conditions expérimentales	III.2
III.3. ÉTUDE DES PHASES CRISTALLINES DU SYSTEME (ZnO) _x (P ₂ O ₅) _(1-x)	III.3
III.3.1. Structure des composés étudiés.....	III.3
III.3.2. Etude par spectroscopie RMN simple et double quanta du noyau ³¹ P	III.5
III.3.3. Etude par spectroscopies Raman et IR	III.11
III.4. ÉTUDE DES VERRES DU SYSTEME (ZnO) _x (P ₂ O ₅) _(1-x)	III.16
III.4.1. Etude par RMN MAS de ³¹ P des verres du système (ZnO) _x (P ₂ O ₅) _(1-x)	III.16
III.4.2. Etude par spectroscopie Raman des verres du système (ZnO) _x (P ₂ O ₅) _(1-x) ..	III.21
III.5. Conclusion	III.27

CHAPITRE IV. ETUDE DU SYSTEME BINAIRE (PbO)_x(P₂O₅)_(1-x)

IV.1. INTRODUCTION.....	IV.1
IV.1. SYNTHÈSE DES ÉCHANTILLONS ET CONDITIONS EXPERIMENTALES	IV.1
IV.1.1. Synthèse des échantillons	IV.1
IV.1.2. Conditions expérimentales	IV.2
IV.2. ÉTUDE PAR SPECTROSCOPIES RAMAN ET IR DU SYSTEME (PbO) _x (P ₂ O ₅) _(1-x)	IV.2
IV.2.1. Etude des cristaux du système (PbO) _x (P ₂ O ₅) _(1-x) par spectroscopie Raman	IV.2
IV.2.2. Etude des verres du système (PbO) _x (P ₂ O ₅) _(1-x)	IV.7
IV.2.2.a. Spectres Raman et IR des verres du système (PbO) _x (P ₂ O ₅) _(1-x)	IV.7
IV.2.2.b. Spectres Raman et IR entre 850 et 1500 cm ⁻¹	IV.9
IV.2.2.c. Spectres Raman et IR entre 600 et 900 cm ⁻¹	IV.18
IV.2.2.d. Spectres Raman et IR entre 0 et 500 cm ⁻¹	IV.21
IV.3. CONCLUSION	IV.29

CHAPITRE V. ETUDE DU SYSTEME TERNAIRE $(\text{PbO})_x(\text{ZnO})_{(0.6-x)}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0.4}$

V.1.	INTRODUCTION.....	V.1
V.2.	SYNTHESE DES ECHANTILLONS ET CONDITIONS EXPERIMENTALES	V.1
	<i>V.2.1. Synthèse des échantillons</i>	<i>V.2</i>
	<i>V.2.2. Conditions expérimentales</i>	<i>V.2</i>
V.3.	PROPRIETES DES VERRES DU SYSTEME $(\text{PbO})_x(\text{ZnO})_{(0.6-x)}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0.4}$	V.2
	<i>V.3.1. Le modèle de Dietzel</i>	<i>V.3</i>
	<i>V.3.2. Mesure de la densité.....</i>	<i>V.4</i>
	<i>V.3.3. Mesure de l'indice de réfraction</i>	<i>V.5</i>
	<i>V.3.4. Propriétés élastiques</i>	<i>V.6</i>
	<i>V.3.5. Mesure de la température de transition vitreuse</i>	<i>V.7</i>
V.4.	STRUCTURE DES VERRES DU SYSTEME $(\text{PbO})_x(\text{ZnO})_{(0.6-x)}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0.4}$	V.8
	<i>V.4.1. Etude par RMN des verres du système $(\text{PbO})_x(\text{ZnO})_{(0.6-x)}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0.4}$.....</i>	<i>V.8</i>
	<i>V.4.2. Etude par diffusion Raman et réflexion IR des verres $(\text{PbO})_x(\text{ZnO})_{(0.6-x)}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0.4}$</i>	<i>V.14</i>
	<i>V.4.3. Conclusion.....</i>	<i>V.24</i>
V.5.	ETUDE EN TEMPERATURE DES VERRES DU SYSTEME $(\text{PbO})_x(\text{ZnO})_{(0.6-x)}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0.4}$	V.26
	<i>V.5.1. Etude en température par diffusion Brillouin</i>	<i>V.26</i>
	<i>V.5.2. Etude en température par diffusion Raman</i>	<i>V.37</i>
V.6.	CONCLUSION	V.42

CONCLUSION

Introduction

INTRODUCTION

Dans ce travail, nous allons étudier les verres de phosphates où, si l'on compare à la grande quantité de données disponibles sur les silicates, peu d'études ont été effectuées. Ces verres sont étudiés par plusieurs spectroscopies afin de sonder leurs structures à différentes échelles de distances.

Grâce à leur faible température de transition vitreuse et à leur fort coefficient de dilatation thermique, les composés du système ternaire $\text{PbO-ZnO-P}_2\text{O}_5$ sont particulièrement attractifs pour la réalisation de scellements métal-métal.

La structure du verre peut être étudiée à différentes échelles. Les spectroscopies de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), de diffusion Raman ou de réflexion infrarouge, permettent de sonder l'existence d'un ordre à courte distance c'est à dire un ordre dans la première sphère de coordinence du cation formateur. Dans la majorité des cas, cet ordre est identique ou similaire à celui des phases cristallines. Il est intéressant de pouvoir effectuer une approche par ces différentes méthodes spectroscopiques à la fois sur les verres et sur les cristaux. A l'opposé, à une échelle de distance plus grande ($>100\text{\AA}$), le verre apparaît comme un milieu homogène et isotrope, et peut être caractérisé notamment par la spectroscopie Brillouin. Entre ces deux limites se situe une zone, qui correspond à ce qui est parfois nommé l'ordre à moyenne distance, difficile à approcher expérimentalement. Et c'est précisément dans cette région, qui va typiquement de la seconde sphère de coordinence à quelques nanomètres, que se situe sans doute la partie caractéristique de l'organisation des structures rencontrées dans les verres. Grâce à des développements récents de la RMN du phosphore, il est possible d'étudier l'ordre au delà de la première sphère de coordinence et de comparer ces résultats à ceux des techniques Raman et infrarouge qui donnent également des informations riches sur l'organisation structurale des verres au delà de l'ordre à courte distance. Cependant aucune image claire de l'ordre à moyenne distance ne se dégage pour le moment des contributions de ces différentes techniques.

Ce manuscrit s'organise de la façon suivante : le premier chapitre présente l'ensemble des techniques expérimentales utilisées dans ce travail. Puis, dans le second chapitre, nous faisons le point sur l'apport des spectroscopies RMN, Raman, IR et Brillouin à l'étude des verres de phosphates et les différentes échelles que ces spectroscopies permettent de sonder.

Afin d'interpréter le plus rigoureusement possible les données spectroscopiques établies pour le composé ternaire, nous avons, dans un premier temps, étudié les composés cristallins et vitreux des systèmes binaires $\text{ZnO-P}_2\text{O}_5$ et $\text{PbO-P}_2\text{O}_5$. L'ensemble des compositions étudiées est présenté sur la Figure I.

Le chapitre III présente l'étude par la RMN haute résolution solide de ^{31}P et par la diffusion Raman des composés du système $\text{ZnO-P}_2\text{O}_5$. Les données spectroscopiques sont corrélées à l'évolution du degré de polymérisation des tétraèdres PO_4 dans la structure.

Le chapitre IV est consacré à l'étude par diffusion Raman et réflexion infrarouge des phases cristallines et vitreuses du système binaire $\text{PbO-P}_2\text{O}_5$. Les résultats sont comparés à ceux obtenus, par RMN et spectroscopie d'absorption des rayons X (EXAFS), lors d'une précédente thèse effectuée au laboratoire.

Enfin, le chapitre V est consacré à l'étude du système ternaire $(\text{PbO})_x(\text{ZnO})_{(0,6-x)}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0,4}$. Nous caractérisons par RMN, diffusion Raman, réflexion infrarouge et diffusion Brillouin, les effets de la substitution du zinc par le plomb. Nous discutons alors de l'influence respective du zinc et du plomb sur la structure du verre et le réseau phosphate. Nous interprétons nos résultats obtenus par diffusion Brillouin à la lumière de ceux que nous avons établi par RMN, réflexion infrarouge et diffusion Raman.

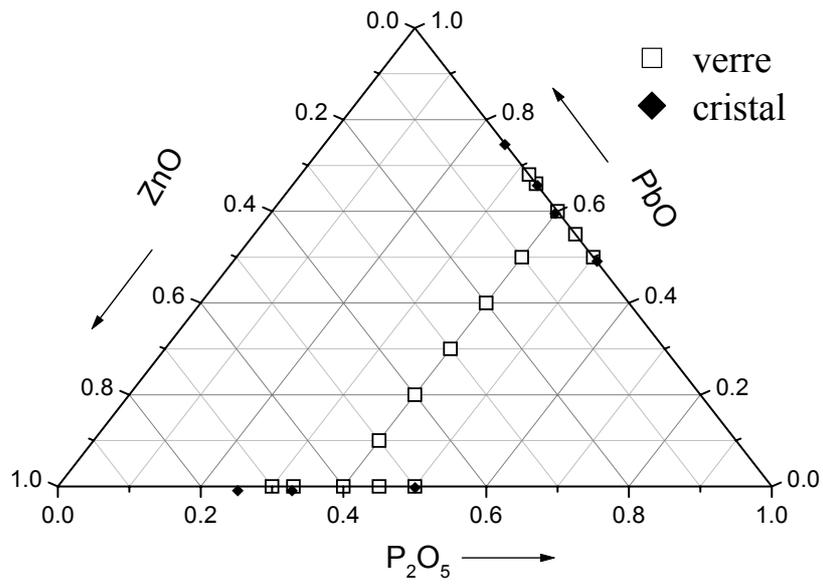


Figure I : Compositions, en fraction molaire, du système $\text{PbO-ZnO-P}_2\text{O}_5$ examinées dans cette étude.

Chapitre I : Techniques expérimentales

CHAPITRE I. TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....

I.1.	LA SPECTROSCOPIE DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE	I-2
I.1.1.	<i>Principe de la résonance magnétique nucléaire</i>	I-2
I.1.2.	<i>Interactions rencontrées en RMN du solide</i>	I-5
I.1.3.	<i>Techniques de haute résolution dans les solides</i>	I-7
I.2.	LA SPECTROSCOPIE DE DIFFUSION RAMAN	I-10
I.2.1.	<i>Principe de l'effet Raman</i>	I-10
I.2.2.	<i>Théorie du phénomène</i>	I-11
I.2.3.	<i>Dispositif expérimental</i>	I-15
I.3.	LA SPECTROSCOPIE DE REFLEXION INFRAROUGE	I-17
I.3.1.	<i>L'interaction rayonnement matière</i>	I-17
I.3.2.	<i>Le coefficient de réflexion infrarouge et la fonction diélectrique</i>	I-19
I.3.3.	<i>Modélisation de la fonction diélectrique et transformation de Kramers-Krönig</i>	I-20
I.3.4.	<i>Le montage expérimental</i>	I-24
I.4.	LA SPECTROSCOPIE DE DIFFUSION BRILLOUIN	I-25
I.4.1.	<i>Rappel sur la théorie de la diffusion Brillouin</i>	I-25
I.4.2.	<i>Dispositif expérimental</i>	I-29

Chapitre I. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I.1. La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire

I.1.1. Principe de la résonance magnétique nucléaire

Les noyaux possédant un nombre de masse (A) ou un nombre de charge (Z) impair ont un spin nucléaire \vec{I} non nul. Un noyau de spin non nul possède un moment magnétique $\vec{\mu}$ donné par :

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I} \quad (I.1)$$

où h est la constante de Planck et γ est le rapport gyromagnétique caractéristique de chaque noyau. La valeur du moment magnétique observée est la projection de $\vec{\mu}$ sur l'axe z, μ_z . Selon les résultats de la mécanique quantique, on a :

$$\mu_z = \frac{m_l \gamma \hbar}{2\pi} \quad (I.2)$$

où m_l est le nombre quantique magnétique du spin. Le nombre quantique m_l varie par pas d'une unité entre $-I$ et $+I$ et peut donc prendre $(2I+1)$ valeurs. En l'absence d'un champ magnétique extérieur, l'énergie du noyau est indépendante de m_l mais la dégénérescence des $(2I+1)$ états d'énergie peut être levée lorsque un champ magnétique est appliqué (effet Zeeman). Ainsi, en présence d'un champ statique d'induction magnétique B_0 dirigé selon l'axe z, l'énergie d'interaction E entre le moment magnétique nucléaire μ et le champ magnétique statique B_0 est donné par :

$$E = -\mu_z B_0 = -\frac{m_l \gamma \hbar B_0}{2\pi} \quad (I.3)$$

L'expression quantique s'obtient en remplaçant le moment magnétique nucléaire $\vec{\mu}$ par son équivalent en mécanique quantique γI , où I est l'opérateur de spin. On obtient l'hamiltonien Zeeman [1] :

$$H_z = -\gamma B_0 I_z \quad (I.4)$$

Au cours de la thèse, les noyaux étudiés, ^{31}P et ^{207}Pb ont un spin $1/2$, aussi, dans la suite, nous limiterons aux cas des noyaux de spin $1/2$, qui possèdent deux états d'énergie correspondant à $m_l=+1/2$ et $m_l=-1/2$. La transition entre ces deux niveaux d'énergie est assurée par absorption d'une onde électromagnétique d'énergie ΔE égale à :

$$\Delta E = \frac{\gamma \hbar B_0}{2\pi} \quad (I.5)$$

ce qui correspond à une fréquence ν_0 , appelée fréquence de Larmor, égale à :

$$\nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad (I.6)$$

Les rapports gyromagnétiques et les fréquences de Larmor des noyaux ^{31}P et ^{207}Pb sont donnés dans le Tableau I.1.

Isotope	Spin	Abondance naturelle (%)	Rapport gyromagnétique γ ($10^7 \text{rad T}^{-1} \text{s}^{-1}$)	Fréquence de Larmor, ν_0 (MHz) pour $B_0=7,05 \text{ T}$
^{31}P	1/2	100	10,481	121,442
^{207}Pb	1/2	22,6	5,540	62,765

Tableau I.1 : Rapport gyromagnétique et fréquence de Larmor des noyaux ^{31}P et ^{207}Pb .

Pour un ensemble de spin $\frac{1}{2}$ à l'équilibre thermique, les spins occupent les niveaux d'énergie selon la statistique de Boltzmann et sont en précession autour de \vec{B}_0 à la fréquence de Larmor. La population sur le niveau de plus basse énergie étant plus importante, une aimantation macroscopique \vec{M} , somme vectorielle de tous les moments magnétiques, apparaît parallèle à \vec{B}_0 (Figure I.1-a). La détection du signal RMN s'effectue dans le plan (xy), aussi, à l'équilibre thermique, aucun signal n'est détecté.

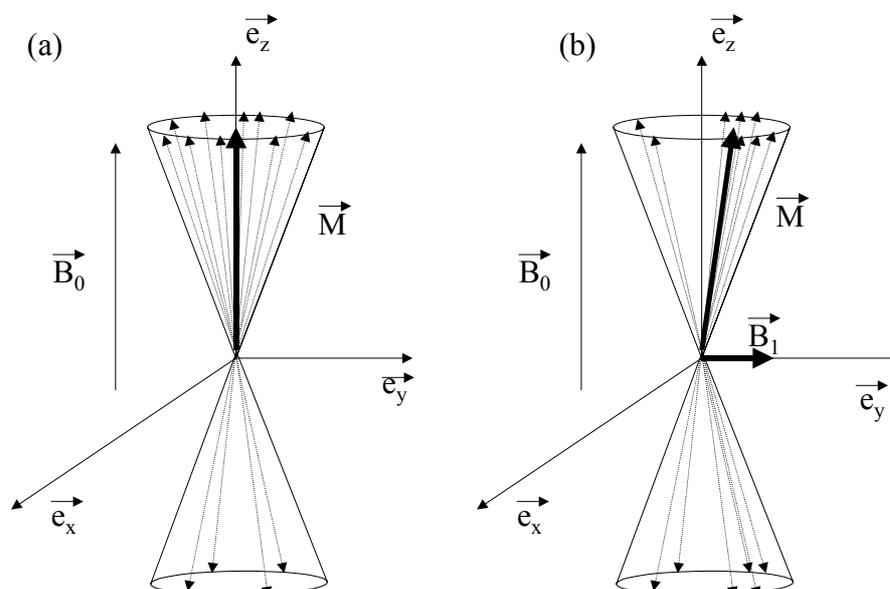


Figure I.1 : Mouvement de précession des spins autour de B_0 en l'absence d'un champ radiofréquence B_1 (a) en présence d'un champ radiofréquence B_1 (b) [2].

Dans l'expérience RMN, un champ magnétique oscillant \vec{B}_1 est appliqué perpendiculairement au champ statique \vec{B}_0 pendant un temps très court (de 0,5 à 50 μs). Si la fréquence de ce champ \vec{B}_1 correspond à la fréquence de résonance du noyau considéré, la transition entre les deux niveaux d'énergie d'un noyau de spin $\frac{1}{2}$ est possible. Dans le même temps, l'aimantation macroscopique est écartée de sa position d'équilibre d'un angle proportionnel à l'intensité de B_1 et au temps d'impulsion. Pour un basculement complet dans

le plan (xy), on parle d'une impulsion $\pi/2$. Cette aimantation va décrire un mouvement de précession autour du champ magnétique \vec{B}_1 (Figure I.1-b). Après l'interruption de cette perturbation, l'aimantation va retrouver sa position initiale d'équilibre après un mouvement de précession autour de \vec{B}_0 : c'est le signal de précession libre (FID : Free Induction Decay) qui constitue le signal de résonance magnétique nucléaire. Le spectre s'obtient par transformée de Fourier de ce signal (Figure I.2).

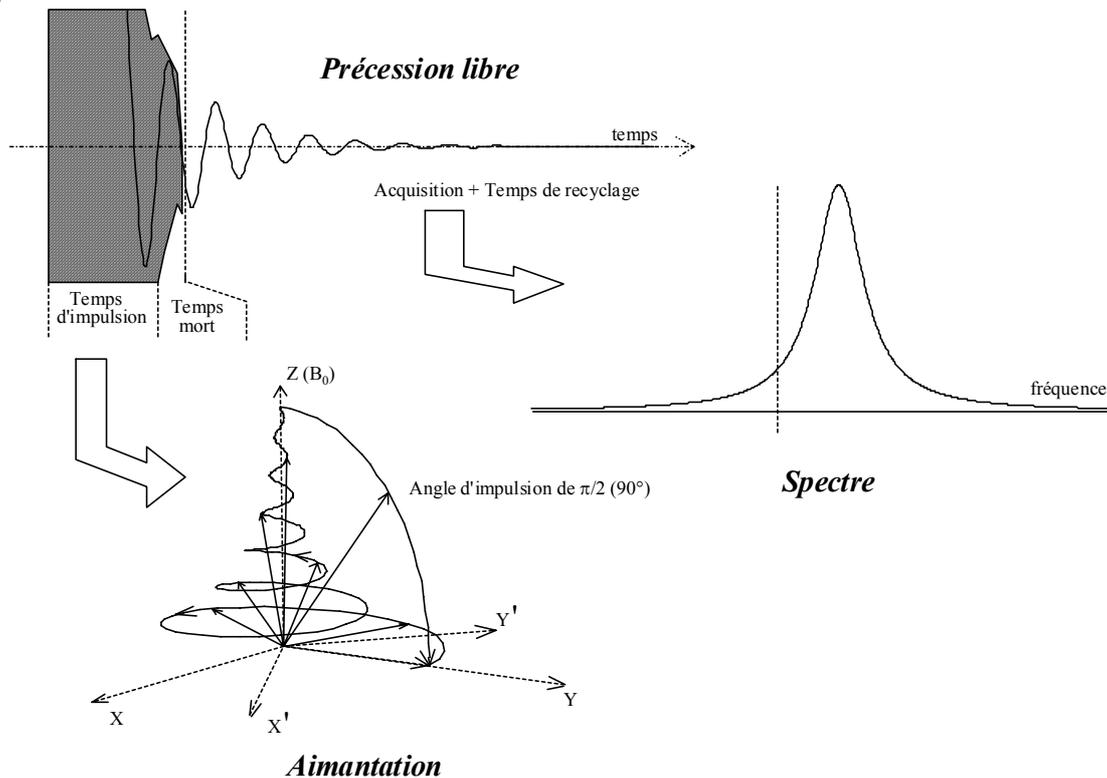


Figure I.2 : Représentation schématique d'une expérience RMN [3].

Après l'impulsion radiofréquence, un temps d'attente avant l'acquisition du signal (temps mort de 8 à 10 μ s), est nécessaire pour supprimer la traînée d'impulsion et permettre à l'électronique de basculer du mode d'émission au mode de réception. En effet, la tension aux bornes de la bobine pendant l'impulsion RF est de l'ordre d'une centaine de Volts, alors que l'intensité du signal détecté n'est que d'une dizaine de μ V.

Le temps de recyclage entre deux impulsions radio- fréquence dépend du temps de relaxation du noyau et de la longueur de l'impulsion. Les échantillons étudiés ont été dopés avec 0,1 % en mole de $GdCl_3$ pour diminuer le temps de relaxation des noyaux étudiés par RMN (^{31}P et ^{207}Pb) qui sont généralement très longs pour des noyaux de spin 1/2. Les temps de recyclage utilisés pour ^{31}P et ^{207}Pb varient de 5 à 20s et sont choisis de manière à éviter toute saturation afin d'obtenir des spectres quantitatifs.

Les spectres du phosphore 31 et du plomb 207 ont été acquis sur un spectromètre Bruker DSX 300 utilisant un champ magnétique B_0 statique de 7,0 T.

I.1.2. Interactions rencontrées en RMN du solide

Dans un matériau, le noyau est entouré de ses électrons et d'atomes voisins. Cet environnement va modifier le champ magnétique \vec{B}_0 perçut par le noyau, ce qui va se traduire par un déplacement des niveaux Zeeman. La fréquence de résonance d'un tel noyau sera alors caractéristique de son environnement local (coordination, nature des atomes voisins). Nous donnons dans le Tableau I.2, les principales caractéristiques et les ordres de grandeur de ces interactions entre les spins nucléaires et les champs locaux dans le matériau.

<i>Interaction</i>	<i>Nature</i>	<i>Informations</i>	<i>Ordre de grandeur des interactions (Hz)</i>
Déplacement chimique	Ecrantage électronique	Premiers voisins, coordination,...	$\sim 0\text{-}10^4\text{-}10^5$
Dipolaire	Couplage entre spins voisins	Proximité spatiale, distances	$\sim 0\text{-}10^4$
Quadripolaire ($I > 1/2$)	Gradient de champ électrique	Géométrie	$\sim 0\text{-}10^6$
Couplage indirect J	Couplage spin- spin via les électrons de liaison	Liaisons, distances	$\sim 0\text{-}10^2$

Tableau I.2 : Interactions rencontrées en RMN du solide.

Les interactions quadripolaires, ne concernant que les noyaux possédant un spin nucléaire supérieur à $1/2$, et les couplages indirects J (rarement observables dans les solides) ne seront pas abordés dans la suite.

I.2.1.a. *Le déplacement chimique δ*

Cette interaction est due à l'effet d'écran du cortège électronique sur le champ principal perçut par le noyau. Ces électrons créent un champ magnétique local qui va s'opposer à \vec{B}_0 . Le noyau perçoit alors un champ magnétique effectif plus faible. L'hamiltonien qui décrit l'interaction de déplacement chimique peut se mettre sous la forme [1] :

$$\mathbf{H}_{CS} = \gamma \vec{I} \sigma \vec{B}_0 \quad (\text{I.7})$$

Dans un milieu anisotrope, σ est un tenseur de rang 2 appelé tenseur de déplacement chimique. Pour une cristallite dont l'orientation est spécifiée par les angles (α , β), la fréquence de résonance de la transition ($-1/2$, $1/2$) s'écrit :

$$\nu = \nu_0 \sigma_{\text{iso}} + \nu_0 \sigma_{\text{CSA}} \left[\frac{1}{2} (3 \cos^2 \beta - 1) + \frac{\eta_{\text{CSA}}}{2} \sin^2 \beta \cos 2\alpha \right] \quad (\text{I.8})$$

avec :

$$\sigma_{\text{iso}} = \frac{\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}}{3} \quad (\text{I.9})$$

$$\sigma_{\text{CSA}} = \sigma_{33} - \sigma_{\text{iso}} \quad (\text{I.10})$$

$$\eta_{\text{CSA}} = \frac{\sigma_{11} + \sigma_{22}}{\sigma_{33} - \sigma_{\text{iso}}} \quad (\text{I.11})$$

où on adopte la convention $|\sigma_{33} - \sigma_{\text{iso}}| \geq |\sigma_{22} - \sigma_{\text{iso}}| \geq |\sigma_{11} - \sigma_{\text{iso}}|$. σ_{CSA} représente l'extension de l'anisotropie de déplacement chimique et η_{CSA} , le paramètre d'asymétrie, représente l'écart à la symétrie cylindrique. Dans le cas d'une poudre polycristalline, cette interaction provoque un déplacement et un élargissement des raies de résonance.

Pour permettre une comparaison plus commode entre des spectres enregistrés à l'aide de spectromètres opérant à des valeurs différentes de B_0 , on a recours à une échelle dite δ qui s'exprime en partie par million (ppm) et qui est définie par la relation:

$$\delta_{(\text{ppm})} = \left(\frac{\nu - \nu_{\text{ref}}}{\nu_{\text{ref}}} \right) \times 10^6 \quad (\text{I.12})$$

où ν est la fréquence de résonance mesurée expérimentalement et ν_{ref} la fréquence de résonance d'une substance de référence. Dans nos expériences, les déplacements chimiques du ^{31}P sont référencés par rapport à une solution à 85% de H_3PO_4 , et ceux de ^{207}Pb sont calibrés par rapport à $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ en utilisant une solution aqueuse à $0,5 \text{ mol.kg}^{-1}$ de nitrate de plomb comme référence secondaire.

Le tenseur de déplacement chimique est alors défini par le jeu de paramètres suivants [5] :

$$\delta_{\text{iso}} = \frac{1}{3}(\delta_{11} + \delta_{22} + \delta_{33}) \quad (\text{I.13})$$

$$\Omega = \delta_{11} - \delta_{33} \geq 0 \quad (\text{I.14})$$

$$\mathbf{K} = \frac{3(\delta_{22} - \delta_{\text{iso}})}{\Omega} \quad (\text{I.15})$$

où δ_{11} , δ_{22} , δ_{33} sont les valeurs propres du tenseur de déplacement chimique exprimées selon la convention : $\delta_{11} \geq \delta_{22} \geq \delta_{33}$. Le terme δ_{iso} est le déplacement chimique isotrope, Ω est l'extension de l'anisotropie et \mathbf{K} le paramètre d'asymétrie ($-1 \leq \mathbf{K} \leq 1$ et $|\mathbf{K}| = 1$ pour un tenseur de symétrie axiale) (Figure I.3).

12.1.b. L'interaction dipolaire

Cette interaction décrit le couplage entre les moments magnétiques nucléaires d'atomes voisins. En effet, le moment magnétique d'un atome donné crée un champ magnétique localisé tournant à la fréquence de Larmor, qui affecte la précession des spins nucléaires voisins. L'énergie d'interaction dipolaire entre deux moments magnétiques $\bar{\mu}_1$ et $\bar{\mu}_2$ distants de r et dont l'angle entre l'axe des deux noyaux et la direction du champ principal B_0 est θ , s'écrit [1] :

$$\mathbf{E} \prec \mu_1 \mu_2 \frac{1 - 3 \cos^2 \theta}{r^3} \quad (\text{I.16})$$

L'hamiltonien dipolaire correspondant est donc :

$$\mathbf{H}_D = \frac{\mu_0 \hbar^2 \gamma_1 \gamma_2}{4\pi r^3} \left[\mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{I}_2 - 3 \frac{(\mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{r})(\mathbf{I}_2 \cdot \mathbf{r})}{r^2} \right] \quad (\text{I.17})$$

La modification de la fréquence associée aux transitions Zeeman vaut :

$$\omega_D = \frac{\mu_0 \hbar^2 \gamma_1 \gamma_2}{4\pi r^3} (1 - 3 \cos^2 \theta) \quad (\text{I.18})$$

Dans le cas d'une poudre polycristalline, cette interaction provoque un élargissement de la raie de résonance : θ décrit toutes les orientations entre le vecteur internucléaire et le champ magnétique B_0 .

I.1.3. Techniques de haute résolution dans les solides

I.3.1.a. La rotation à l'angle magique ou MAS (Magic Angle Spinning)

Dans les solides, les interactions anisotropes ne sont pas toujours moyennées par les mouvements moléculaires contrairement à ce qui se passe dans les liquides. La partie anisotrope de ces interactions dépend de l'orientation des cristallites par rapport au champ magnétique statique. Pour un échantillon polycristallin sous forme de poudre, toutes les orientations possibles sont représentées. Le spectre RMN est alors constitué de raies larges résultant de la superposition des contributions liées à chaque orientation (élargissement inhomogène).

Parmi toutes les techniques RMN développées pour obtenir des spectres de haute résolution dans les solides, la rotation à l'angle magique [6] est une des plus utilisées. Le principe consiste à faire tourner l'échantillon autour d'un axe faisant un angle de $54,7^\circ$ ($1 - 3\cos^2\theta=0$) avec la direction du champ principal. Si la vitesse de rotation est suffisamment rapide, ce mouvement va alors annuler les effets des interactions anisotropes de premier ordre. Ainsi, lorsque la vitesse de rotation de l'échantillon est supérieure à la portée des interactions, le spectre est constitué de raies isotropes dont les positions, indépendantes de la vitesse de rotation, correspondent au déplacement chimique isotrope de chaque site (Figure I.3). Quand la vitesse de l'échantillon est plus faible, un peigne de bandes de rotation associé à chaque raie isotrope apparaît sur le spectre et les positions de ces bandes de rotation varient avec la vitesse. A partir des intensités des différentes bandes de rotation, on pourra déterminer l'anisotropie et donc définir complètement le tenseur de déplacement chimique [7].

Comme nous l'avons vu dans le cas des verres au plomb, l'anisotropie de déplacement chimique de ^{207}Pb peut atteindre des valeurs très fortes (2000ppm). Dans ce cas, les élargissements sont tellement importants que la rotation à l'angle magique n'apporte aucun gain de résolution et nécessitent l'utilisation d'autres méthodes telle que la séquence PASS-SE (Phase Adjusted Spinning Sidebands Shifted Echo) [8].

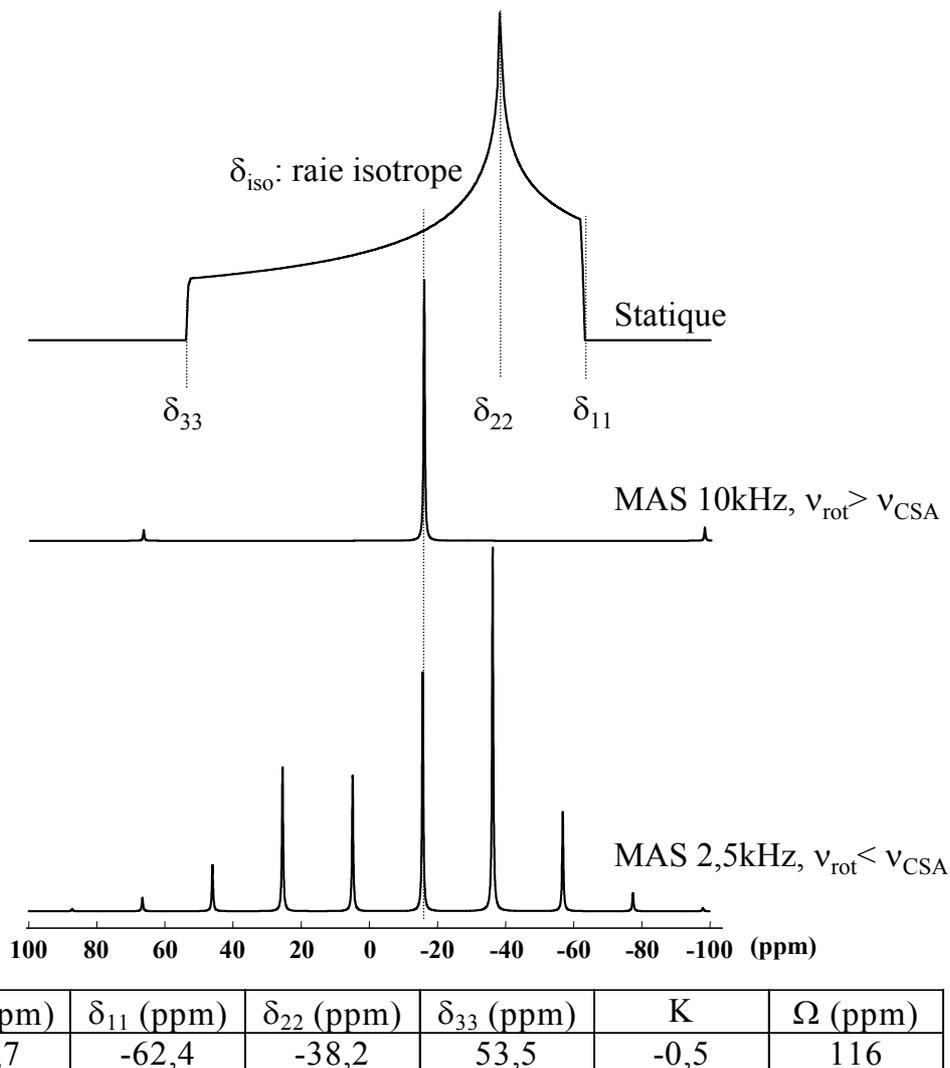


Figure I.3 : Spectres de poudres théoriques, avec le jeu de paramètres reporté dans le tableau, en condition statique et en rotation à l'angle magique.

13.1.b. La spectroscopie RMN double quanta

Puisque les spins nucléaires relèvent de la catégorie des systèmes microscopiques, la mécanique quantique est incontournable. Elle rend compte en particulier de la notion d'ensemble d'états d'un seul système. Pour un traitement quantique détaillé de l'expérience RMN, on pourra se reporter, par exemple, aux références suivantes [9, 10]. Le traitement par la mécanique quantique révèle l'existence de cohérences entre les différents états d'un système qui n'existe pas à l'état d'équilibre puisque les phases relatives entre deux états sont distribuées de façon aléatoire. Chaque état est décrit par un vecteur Ψ et est défini à un facteur de phase près, $e^{i\phi}$, puisqu'il n'a de signification physique que par le carré de son module $|\Psi|^2$. Le carré de son module traduit la probabilité de trouver le système dans l'état décrit par le vecteur Ψ . Une perturbation extérieure, par exemple une impulsion radio- fréquence, peut cependant créer une relation de phase et faire apparaître des cohérences.

Ainsi, dans l'expérience décrite précédemment (Figure I.2), l'impulsion radiofréquence provoque la création de cohérences à un quantum ($\Delta m = \pm 1$) correspondant aux composantes

transverses M_x , M_y , de l'aimantation macroscopique. Seules ces cohérences simple quantum sont observables en RMN (détection à la fréquence de Larmor). Pour un système de deux spins $\frac{1}{2}$ couplés par une interaction (couplage dipolaire ou J), il est possible de créer des cohérences double quanta caractéristiques d'une paire de spin. Dans les solides, l'obtention de spectres de haute résolution nécessite l'utilisation de la rotation à l'angle magique qui moyenne les interactions anisotropes et donc le couplage dipolaire. Afin de générer ces cohérences double quanta, il faut donc utiliser une séquence d'impulsion particulière qui permet de réintroduire sélectivement l'interaction dipolaire pendant la rotation de l'échantillon. De plus, ces cohérences ne sont pas observables directement mais elles peuvent être détectées indirectement dans le cadre d'une expérience à deux dimensions. Dans cette expérience, la sélection du chemin de cohérence souhaité est obtenue en ajustant les phases des impulsions et du détecteur [11].

La spectroscopie double quanta dipolaire permet de déterminer la proximité spatiale et la connectivité pour des systèmes de spin $1/2$ couplés [4]. Le but de l'expérience est de corrélérer le spectre MAS 1D, caractéristique des résonances individuelles du noyau ^{31}P , au spectre double quanta, caractéristique des résonances de paires d'atomes ^{31}P - ^{31}P relativement proches et couplés par l'interaction dipolaire. Ainsi, une paire de noyaux couplés, qui résonnent individuellement aux fréquences ω_1 et ω_2 dans la dimension un quanta, résonne à la fréquence $(\omega_1 + \omega_2)$ dans la dimension double quanta. Par conséquent, une cohérence double quanta impliquant deux sites distincts est mise en évidence par deux pics de corrélation de part et d'autre de la diagonale du spectre double quanta. Par contre deux sites équivalents donneront un seul pic sur la diagonale. Le schéma expérimental utilisé et le chemin de cohérence sélectionné sont représentés sur la Figure I.4.

La première étape de cette expérience consiste à exciter les cohérences double quanta (2Q). Pour ce faire, nous avons utilisé la séquence de recouplage POST-C7 [12] qui permet de réintroduire un hamiltonien dipolaire double quanta. Cette séquence a en effet prouvée son efficacité pour l'excitation et la reconversion des cohérences double quanta en rotation à l'angle magique dans des verres de phosphate de magnésium [13]. Nous avons choisi d'utiliser de courtes périodes d'excitation et de reconversion ($600\mu\text{s}$) et dans ces conditions, en première approximation, l'intensité des résonances double quanta est proportionnelle au carré du couplage dipolaire et au nombre de paires de spin. Après la séquence d'excitation, ces cohérences 2Q évoluent pendant la première période d'évolution t_1 et sont ensuite reconverties en cohérences à un quantum (1Q) détectées pendant le temps d'évolution t_2 . Après une double transformée de Fourier, on obtient donc une corrélation bidimensionnelle entre un spectre double quanta, caractéristique d'une paire de spins couplés, et un spectre MAS 1Q filtré par ces cohérences double quanta. De ce fait, toutes les intensités du spectre 2Q correspondent à des paires de spins couplés : un couplage entre sites équivalents se traduit par une tâche de corrélation sur la diagonale 2Q alors que les pics hors diagonale correspondent aux couplages entre sites distincts. Ces différents pics de corrélation reflète la proximité spatiale des différents noyaux couplés. Dans le cas des phosphates cristallins et vitreux, nous verrons par la suite que cette technique permet de déterminer le schéma de connectivité des différents sites du phosphore.

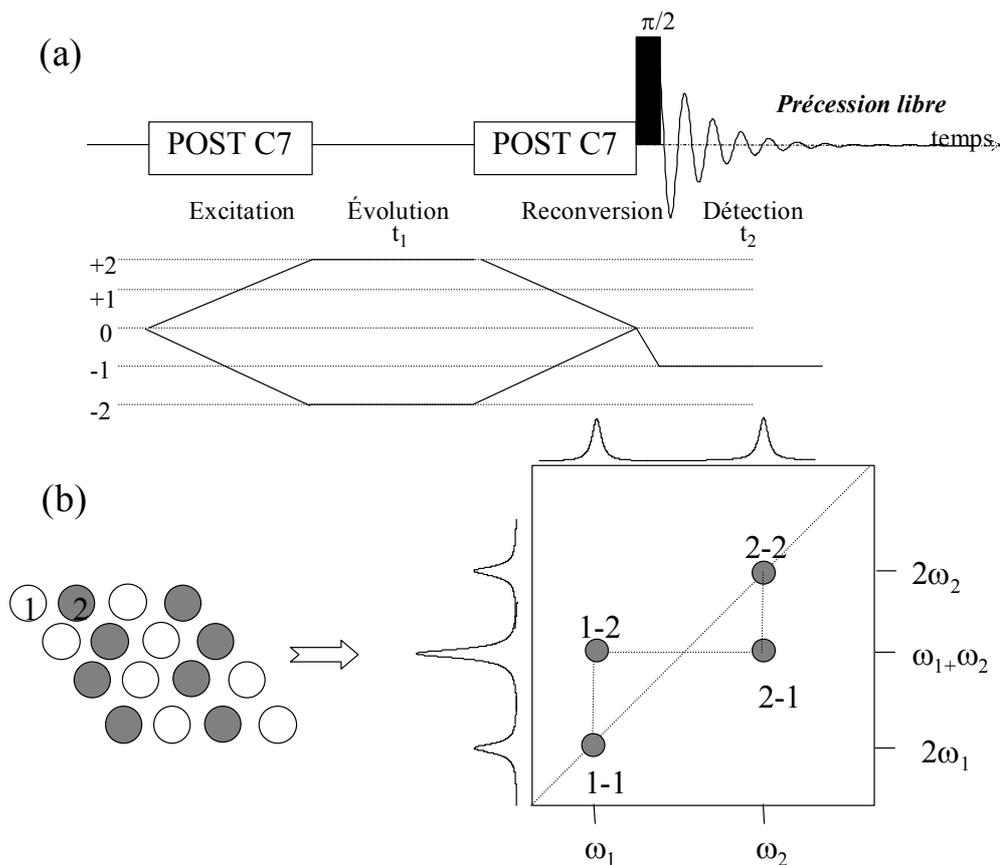


Figure I.4 : Séquences d'impulsion et chemins de cohérence utilisés pour la spectroscopie double quanta dipolaire (a). Représentation schématique du spectre obtenu pour un système possédant différentes paires de spins.

1.2. La spectroscopie de diffusion Raman

1.2.1. Principe de l'effet Raman

La technique Raman sonde les niveaux d'énergie vibrationnelle (déplacement en nombre d'ondes de 0 à 4000 cm^{-1}) à partir du processus de diffusion inélastique de la lumière. L'effet Raman résulte de l'interaction des photons d'une source de lumière monochromatique avec les molécules de l'échantillon. Approximativement un sur 10000 photons sera diffusé élastiquement par les molécules sans changement d'énergie ; on appelle cette diffusion la diffusion Rayleigh. Occasionnellement, un photon sera diffusé inélastiquement (1 sur 100000000) avec une légère perte ou gain en énergie (diffusion Raman) correspondant à une transition vibrationnelle. Comme il s'agit d'un processus intrinsèquement très faible, des sources de lumière intense telles que les lasers sont nécessaires. Pour que la diffusion Raman se produise, il faut aussi que le champ électrique de la lumière excitatrice induise un changement de la polarisabilité de la molécule.

La spectroscopie Raman est une technique complémentaire à l'infrarouge. Ces deux techniques sont basées sur la même origine physique : une interaction entre une onde électromagnétique et les modes de vibration de la matière. La nature différente des deux processus d'interaction à l'origine de l'effet Raman et de l'infrarouge font que certaines vibrations seront actives en infrarouge et d'autres seulement actives en Raman (règle

d'exclusion mutuelle pour les systèmes à centre de symétrie), d'autres le seront pour les deux ou ni l'une ni l'autre. Par conséquent, pour construire une image vibrationnelle complète d'une molécule il faut utiliser les deux techniques.

1.2.2. Théorie du phénomène

1.2.2.a. Description classique

Soit un rayonnement électromagnétique incident monochromatique dont le champ électrique peut être représenté de la façon suivante :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t) \quad (I.19)$$

Le champ électrique va induire un moment dipolaire \vec{P} qui s'écrit :

$$\vec{P} = [\alpha] \vec{E} \quad (I.20)$$

où $[\alpha]$ est le tenseur de polarisabilité. Ce tenseur « mesure » la facilité avec laquelle le nuage électronique peut se déformer sous l'effet d'un champ électrique.

Les molécules de l'échantillon exécutent des mouvements de vibration avec une pulsation Ω_M . Soit Q , la coordonnée normale de l'un des modes de vibration. La polarisabilité va être modulée par cette déformation Q :

$$\alpha(Q) = \alpha(0) + \frac{\partial \alpha}{\partial Q} Q + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q^2} Q^2 + \dots \quad (I.21)$$

La variation de la coordonnée normale avec le temps t s'exprime par (en supposant un mouvement mécanique harmonique) :

$$\vec{Q} = \vec{Q}_0 \cos(\Omega_M t) \quad (I.22)$$

$$\alpha(Q) = \alpha(0) + \frac{\partial \alpha}{\partial Q} Q_0 \cos(\Omega_M t) + \dots \quad (I.23)$$

$$\alpha(Q) = \alpha(0) + \alpha_1 \cos(\Omega_M t) + \dots \quad (I.24)$$

d'où l'expression du moment dipolaire induit en présence d'une vibration :

$$P = \alpha(0)E_0 \cos(\omega_0 t) + \alpha_1 E_0 \cos(\omega_0 t) \cos(\Omega_M t) \quad (I.25)$$

$$P = \alpha(0)E_0 \cos(\omega_0 t) + (1/2)\alpha_1 E_0 \cos[(\omega_0 - \Omega_M)t] + (1/2)\alpha_1 E_0 \cos[(\omega_0 + \Omega_M)t] \quad (I.26)$$

$$P = P(t, \omega_0) + P(t, \omega_0 - \Omega_M) + P(t, \omega_0 + \Omega_M) \quad (I.27)$$

Il existe donc trois dipôles induits, chacun avec une dépendance différente avec le temps. Il y aura donc émission de trois ondes diffusées :

Une à la fréquence ω_0 , c'est la Rayleigh

Une à la fréquence $\omega_0 - \Omega_M$, c'est la raie Raman Stokes

Une à la fréquence $\omega_0 + \Omega_M$, c'est la raie Raman anti- Stokes

L'intensité diffusée est celle d'un dipôle oscillant, en $1/\lambda^4$. La description classique explique donc bien le phénomène de diffusion, la dépendance avec la longueur d'onde, la relation entre les fréquences de vibration et l'activité Raman (un mode est actif si α_1 est différent de zéro, donc si la vibration fait varier la polarisabilité de la molécule). Par contre, le modèle classique n'explique pas les différences d'intensité entre les intensités Stokes et anti-Stokes.

12.2.b. Description quantique

Dans le cadre du modèle harmonique, les états vibrationnels sont quantifiés selon :

$$E_M = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \Omega_M \quad (I.28)$$

Le quantum d'énergie de vibration du réseau $\hbar \Omega_M$ est généralement appelé phonon par analogie au photon, quantum d'énergie électromagnétique. Le phonon est donc associé à une onde de vibration qui se propage dans le matériau avec un vecteur d'onde \vec{q}_M . Les phonons ont donc des propriétés directionnelles. Ainsi, les interactions d'un photon d'une radiation électromagnétique avec un phonon sont gouvernées par les lois de conservation de l'énergie et des moments :

$$\vec{k}_i = \vec{k}_d \pm \vec{q}_M \quad (I.29)$$

$$\omega_i = \omega_d \pm \Omega_M \quad (I.30)$$

où les indices i et d signifient respectivement incident et diffusé. On utilise généralement une longueur d'onde située dans le visible que ce soit pour les expériences Raman ou Brillouin. On a donc avec une longueur de l'ordre de 500 nm, un vecteur d'onde incident dont l'amplitude est de l'ordre de 10^5cm^{-1} . Les phonons ont des énergies $\hbar \Omega_M$ beaucoup plus faibles que l'énergie des photons incidents de sorte que :

$$\omega_i \cong \omega_d \quad (I.31)$$

$$|\vec{k}_i| \cong |\vec{k}_d| \quad (I.32)$$

Dans le cas d'une géométrie de diffusion à 90° , nous avons $|\vec{q}_M| \cong \sqrt{2} |\vec{k}_i|$, c'est à dire que l'amplitude du vecteur d'onde du phonon reste de l'ordre de grandeur de celui du photon

(10^5cm^{-1}). Or, la valeur maximum du vecteur d'onde des phonons est celle qui correspond au bord de la zone de Brillouin soit une valeur proche de 10^8cm^{-1} (le pas du réseau étant de l'ordre de l'angström). Ainsi, dans les spectroscopies citées ci dessus, les vecteurs d'onde des phonons observés seront 10^3 fois plus petits que le vecteur de bord de zone. Ils seront situés tout près du centre de la zone de Brillouin, c'est à dire à $|\vec{q}_M| \cong 0$.

Le phénomène de diffusion Raman peut être décrit comme une transition entre des niveaux d'énergie de vibration (de molécules ou de réseau cristallin) et des niveaux virtuels d'énergie (Figure I.5). C'est un processus à deux photons dont la règle de sélection est $\Delta n=0,+1$ et -1 , correspond respectivement à la diffusion Rayleigh, Stokes et anti- Stokes.

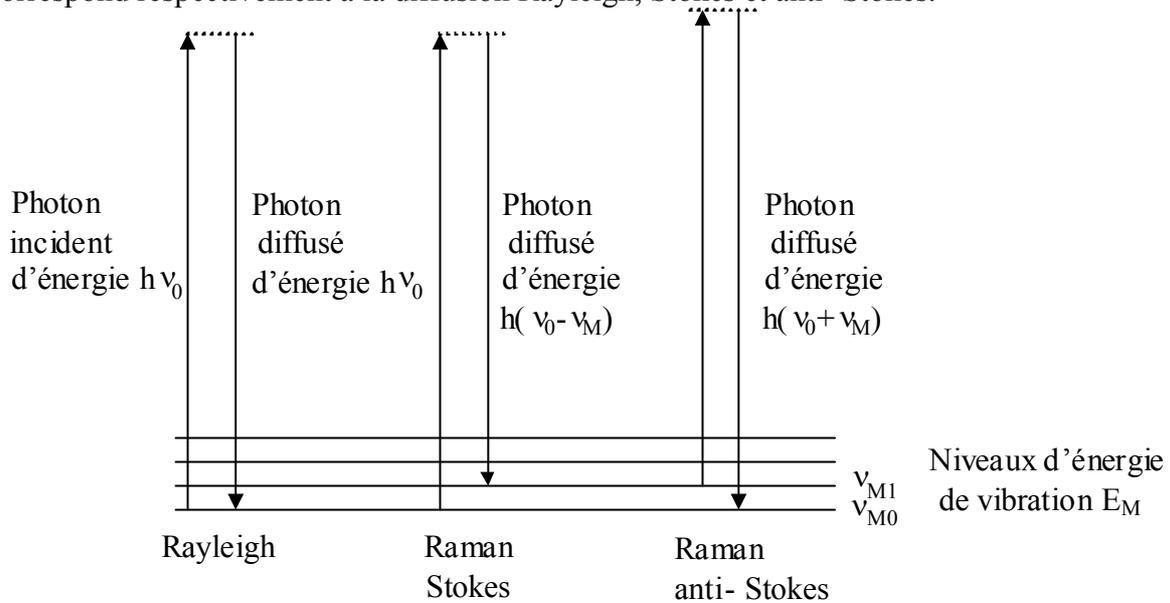


Figure I.5 : Mécanismes de diffusion Raman.

La population d'un niveau d'énergie E_M dépend de la température selon la distribution de Maxwell- Boltzmann :

$$P(E_M) = A \exp\left(-\frac{E_M}{k_B T}\right) \quad (I.33)$$

Où k_B représente la constante de Boltzmann, T la température et A une constante de normalisation. D'où :

$$P(E_M, n) = \left[1 - \exp\left(-\frac{E_M}{k_B T}\right)\right] \exp\left(-\frac{n E_M}{k_B T}\right) \quad (I.34)$$

La probabilité de transition de type anti- Stokes est donc inférieure à celle de type Stokes ce qui explique la plus grande intensité des raies Stokes par rapport aux raies anti- Stokes. En tenant compte en plus du terme de la diffusion de la lumière par le dipôle oscillant, les intensités Stokes et anti- Stokes s'écrivent :

$$I^{\text{Stokes}} \propto \frac{(\nu_0 - \nu_M)^4}{\nu_M \left(1 - e^{-\frac{h\nu_M}{kT}}\right)} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right)^2 \quad (\text{I.35})$$

$$I^{\text{anti-Stokes}} \propto \frac{(\nu_0 + \nu_M)^4}{\nu_M \left(e^{\frac{h\nu_M}{kT}} - 1\right)} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right)^2 \quad (\text{I.36})$$

L'intensité des raies Raman est proportionnelle au carré de la vibration de la polarisabilité lors de la vibration et dépend :

- de la température
- de la fréquence du rayonnement incident
- de la fréquence de la raie considérée.

Afin d'extraire la contribution purement Raman des spectres expérimentaux, il est nécessaire de corriger ces derniers. A cette fin, on opère le traitement suivant :

$$I_{\text{corr}}^{\text{Stokes}} = I_{\text{OBS}}^{\text{Stokes}} \frac{\nu_M \left(1 - e^{-\frac{h\nu_M}{kT}}\right)}{(\nu_0 - \nu_M)^4} \quad (\text{I.37})$$

où I_{OBS} sont les intensités des spectres expérimentaux.

La figure suivante présente l'effet de cette correction sur un spectre du verre de composition $\text{PbO}_{0,5}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0,5}$ à température ambiante et pour une longueur d'onde incidente de 514,5nm. Le spectre est présenté entre 0 et 800 cm^{-1} car au delà les effets de la correction sont négligeables. La correction de Bose Einstein a été appliquée dans un premier temps puis la correction de la diffusion de la lumière qui a un effet moins important sur l'intensité expérimentale du spectre.

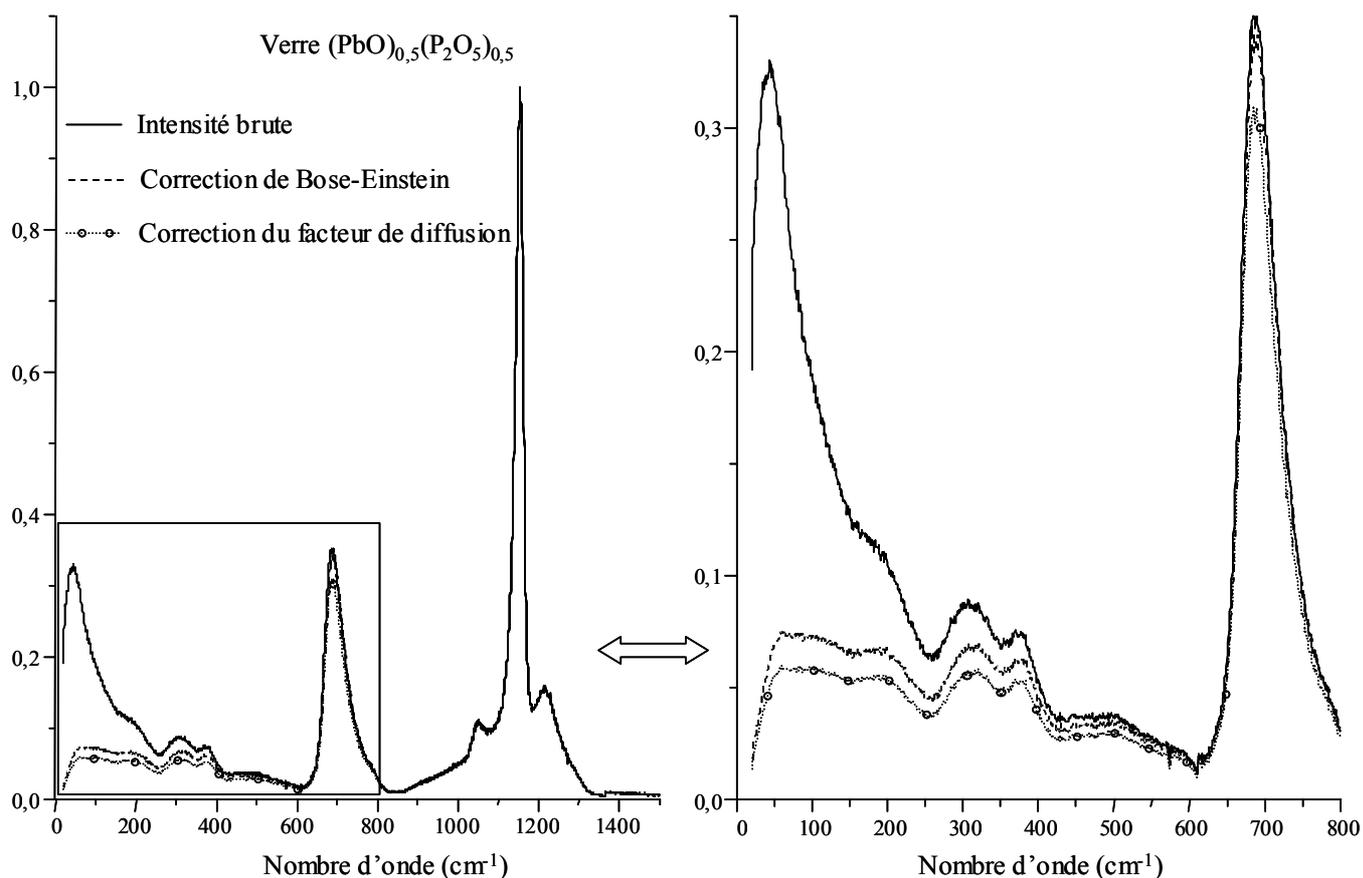


Figure I.6 : Correction d'intensités sur les spectres de diffusion Raman par le facteur de Bose- Einstein et celui de diffusion de la lumière. Les intensités sont normalisées sur le pic de plus grande intensité situé à haute fréquence vers 1000 cm^{-1} .

A cause du caractère tensoriel de la polarisabilité, le spectre Raman dépendra de l'état de polarisation de la lumière incidente et de la lumière diffusée. Pour les systèmes isotropes comme les verres ou les liquides, il est suffisant de considérer les cas où les vibrations lumineuses incidentes et diffusées sont parallèles ou perpendiculaires entre elles. Ceci est déterminé par rapport à la polarisation du rayonnement laser incident qui est souvent verticale par rapport à l'expérience. Une expérience en configuration de polarisation verticale- verticale VV permettra d'obtenir les modes de vibration les plus symétriques associés aux éléments diagonaux du tenseur de polarisabilité tandis qu'une expérience en configuration de polarisation croisée VH ou HV, sélectionnera uniquement les modes de vibration les moins symétriques correspondant aux éléments non diagonaux du tenseur de polarisabilité. La valeur du taux de dépolarisation, r , défini comme le rapport entre l'intensité diffusée en polarisation perpendiculaire à celle diffusée en polarisation parallèle (I_{VH}/I_{VV}) peut être utilisée pour déterminer la symétrie d'un mode de vibration fournissant ainsi des informations sur la structure du verre.

1.2.3. Dispositif expérimental

13.2.a. Schéma du dispositif

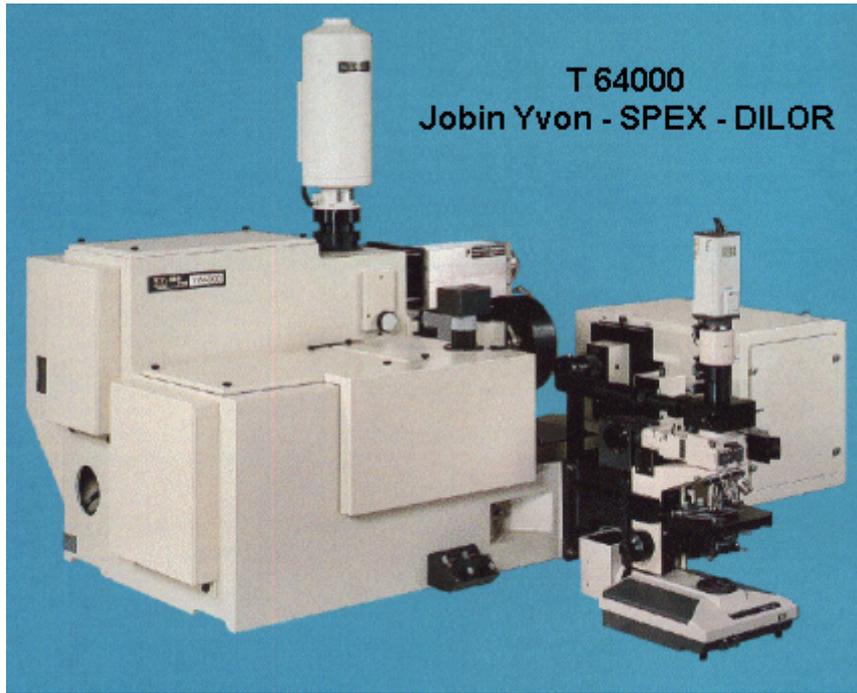


Figure I.7 : Spectromètre Raman T64000 Jobin Yvon.

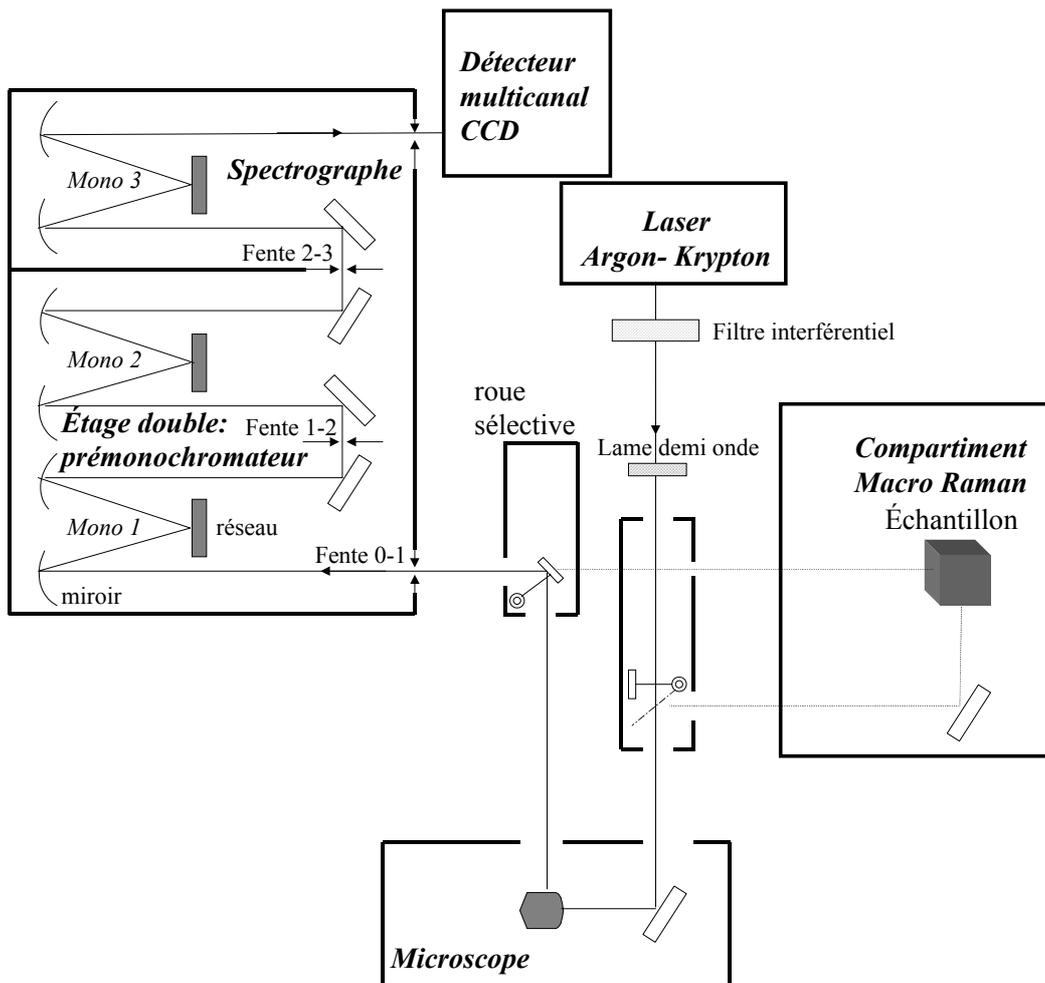


Figure I.8 : Schéma du dispositif Raman.

13.2.b. Les caractéristiques

- La source : la faible intensité des signaux Raman et la faible variation des fréquences par rapport à la fréquence excitatrice nécessitent une source de lumière intense et monochromatique. Le laser est donc une source idéale pour l'expérience Raman. Nous avons utilisé la raie à 514,5nm issue d'un laser Argon- Krypton avec une puissance en sortie du laser égale à 400mW. Les raies plasma du laser sont éliminées par un filtre interférentiel.
- Le prémonochromateur et le spectrographe : le double prémonochromateur joue un rôle de filtre passe- bande pour la réjection de la diffusion Rayleigh. L'avantage de ce montage est d'obtenir des informations près de l'excitatrice, quelle que soit celle-ci. Enfin, le spectrographe permet d'obtenir le spectre de diffusion Raman.
- Le détecteur : le détecteur est constitué d'une mosaïque de CCD (Charge Coupled Device) refroidie à 140K. L'utilisation de ces détecteurs multicanaux permet un enregistrement très rapide des spectres Raman.

Il existe deux configurations possibles : le macro-Raman (avec une géométrie de diffusion à 90 ou 180°) et le micro-Raman (géométrie de diffusion à 180°). Cette dernière configuration utilise un microscope Olympus BX40. Les expériences en température sont effectuées en micro Raman dans un four Linkam TS1500 disposé sous le microscope.

1.3. La spectroscopie de réflexion infrarouge

1.3.1. L'interaction rayonnement matière

Une onde électromagnétique (\vec{E} , \vec{H}) interagit avec la matière en créant un couplage direct entre le champ électrique et un moment dipolaire électrique permanent ou induit. Dans un système sans charges libres, linéaire, homogène et isotrope, l'interaction rayonnement matière est décrit par les équations générales de Maxwell:

$$\text{div } \vec{D} = 0 \quad (\text{I.38})$$

$$\text{div } \vec{B} = 0 \quad (\text{I.39})$$

$$\text{rot } \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (\text{I.40})$$

$$\text{rot } \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (\text{I.41})$$

où \vec{D} (\vec{B}) est le vecteur déplacement électrique (induction magnétique) du milieu diélectrique qui s'exprime en fonction du champ électrique \vec{E} (du champ magnétique \vec{H}) et du moment dipolaire \vec{P} (du moment magnétique \vec{M}) par :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (\text{I.42})$$

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} + \vec{M} \quad (\text{I.43})$$

Avec :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E} \quad (\text{I.44})$$

$$\vec{M} = \mu_0 \chi \vec{H} \quad (\text{I.45})$$

où χ est la susceptibilité du diélectrique et ϵ_0 la permittivité (μ_0 la perméabilité) du vide.

$$\vec{D} = \epsilon_0(1 + \chi)\vec{E} \quad (I.46)$$

$$\vec{B} = \mu_0(1 + \chi)\vec{H} \quad (I.47)$$

$$\vec{D} = \epsilon_0\epsilon\vec{E} \quad (I.48)$$

$$\vec{B} = \mu_0\mu\vec{H} \quad (I.49)$$

Où ϵ (μ) est la permittivité (perméabilité) diélectrique. En combinant cette dernière équation avec les relations de Maxwell, on obtient l'équation de propagation de l'onde dans le milieu :

$$\Delta\vec{E} = \mu_0\epsilon_0\mu\epsilon\frac{\partial^2\vec{E}}{\partial t^2} \quad (I.50)$$

En supposant la perméabilité magnétique égale à 1, ce qui est une excellente approximation pour la plupart des matériaux non magnétiques, la vitesse de l'onde dans le matériau est égale à :

$$v = c/\epsilon^{1/2} \quad (I.51)$$

La solution de cette équation est donnée par une onde plane monochromatique :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \exp[i(\omega t - \vec{k}\vec{r})] \quad (I.52)$$

La résolution de l'équation $\text{div}\vec{D}=0$ en supposant l'onde plane admet deux solutions :

$$\vec{k}\vec{E} = 0 \text{ et } \epsilon=0 \quad (I.53)$$

La première correspond à une propagation d'onde électromagnétique transversale. Si l'onde de propagation est longitudinale, il faut que $\epsilon=0$. Avec $\omega=vk$, la relation de dispersion de la lumière dans le solide s'écrit :

$$\omega=(c/\epsilon^{1/2})k \quad (I.54)$$

Cette équation montre que ω dépend linéairement de la vitesse de la lumière dans le milieu. Cette relation est une droite presque verticale en centre de zone de Brillouin. Le couplage photon- phonon se situe donc en centre de zone (q proche de 0). Le résultat de ce couplage est présenté sur la Figure I.9. Il n'y a pas d'interaction entre la lumière et les modes acoustiques.

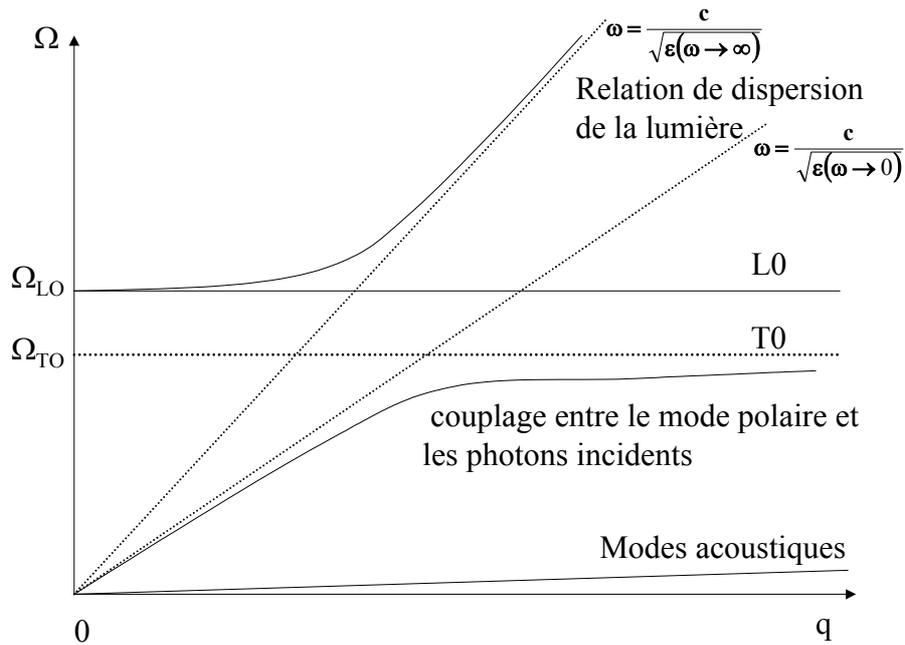


Figure I.9 : Interaction photon-phonon en centre de zone de Brillouin.

L'interaction photon-phonon se passe via le couplage du champ électrique du rayonnement incident avec la variation des moments dipolaires dus au mouvement relatif des atomes. Pour qu'un mode soit actif IR (mode polaire), il doit donc exister un moment dipolaire qui varie temporellement. Pour que la variation du moment dipolaire interagisse avec le champ électrique de la lumière, cette variation doit être parallèle au champ électrique de la lumière incidente. Or nous avons vu que ce champ était transverse donc les modes actifs en infrarouge sont les modes transverses.

Pour les fréquences comprises entre $\omega_{TO} = \Omega_{TO}$ et $\omega_{LO} = \Omega_{LO}$, le vecteur d'onde est purement imaginaire et l'onde ne peut se propager. Il en résulte qu'entre ces deux fréquences, le matériau sera totalement réfléchissant du moins en l'absence d'amortissement. Ceci est à l'origine des largeurs importantes des bandes de réflexion. Ces largeurs sont directement liées aux valeurs des éclatements TO-LO et au caractère polaire du mode.

I.3.2. Le coefficient de réflexion infrarouge et la fonction diélectrique

Le coefficient de réflexion $R(\omega)$ spéculaire qu'on obtient expérimentalement par la spectroscopie infrarouge est relié à l'indice de réfraction complexe du milieu $N = n - ik$ selon la relation de Fresnel en incidence normale :

$$R = \left| \frac{N - 1}{N + 1} \right|^2 = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2} \quad (I.55)$$

On rappelle que l'indice de réfraction N du milieu est relié à la fonction diélectrique complexe du matériau $\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega)$ par :

$$N(\omega) = \sqrt{\epsilon(\omega)} \quad (I.56)$$

ce qui revient à :

$$\mathbf{n}(\omega) = \sqrt{\frac{\sqrt{\epsilon'^2(\omega) + \epsilon''^2(\omega)} + \epsilon'}{2}} \quad (\text{I.57})$$

$$\mathbf{k}(\omega) = \sqrt{\frac{\sqrt{\epsilon'^2(\omega) + \epsilon''^2(\omega)} - \epsilon'}{2}} \quad (\text{I.58})$$

Ainsi, la modélisation de la fonction diélectrique permet d'expliquer le spectre de réflexion infrarouge. Il existe plusieurs phénomènes influençant la fonction diélectrique qui se situent dans différentes gammes de fréquences. Les principaux phénomènes ont des origines :

- électronique (mouvement de l'électron par rapport au noyau) (Visible, UV)
- ionique (mouvement des ions- phonons, rotations) (IR)
- relaxionnelle (réorientation de dipôles) (IR lointain, Micro- ondes)

En se limitant au cas des isolants électriques, la variation de la fonction diélectrique sera principalement d'origine ionique. Nous pourrions par la suite négliger les contributions des fréquences inférieures à l'IR et tenir compte de la contribution électronique en définissant, dans le cas des isolants, ϵ_∞ par :

$$\epsilon_\infty = 1 + \chi_{\text{électronique}} = \mathbf{n}^2_{\text{visible}} \quad (\text{I.59})$$

Le but est maintenant de retrouver la fonction diélectrique à partir du spectre de réflexion infrarouge.

I.3.3. Modélisation de la fonction diélectrique et transformation de Kramers-Krönig

I.3.3.a. Le modèle de l'oscillateur harmonique amorti

Les modes de vibration optiques transversaux peuvent interagir avec le champ électrique de l'onde électromagnétique incidente. En introduisant un amortissement proportionnel à la vitesse dans cet oscillateur, l'équation de mouvement s'écrit pour un système à deux atomes :

$$\mu \ddot{\mathbf{u}} + \mu \gamma \dot{\mathbf{u}} + \mu \Omega_0^2 \mathbf{u} = e_T \vec{\mathbf{E}}_{\text{eff}} \quad (\text{I.60})$$

où :

\mathbf{u} est le déplacement relatif

μ est la masse réduite

γ le coefficient d'amortissement

Ω_0 la fréquence de l'oscillateur isolé

$\vec{\mathbf{E}}_{\text{eff}}$ le champ effectif vu localement par le dipôle

e_T la charge effective transversale portée par les ions

La polarisation induite par un déplacement ionique et/ou par la déformation du nuage électronique crée un champ (champ de Lorentz), à partir duquel on peut exprimer le champ effectif et le moment dipolaire. Dans le cas d'un système cubique, le champ effectif s'exprime par [14] :

$$\vec{\mathbf{E}}_{\text{eff}} = \vec{\mathbf{E}} + \frac{\vec{\mathbf{P}}}{3\epsilon_0} \quad (\text{I.61})$$

$$\bar{\mathbf{P}} = \frac{(\mathbf{e}_T \bar{\mathbf{u}} + \alpha \bar{\mathbf{E}}_{\text{eff}})}{V} \quad (\text{I.62})$$

où α et V sont respectivement la polarisabilité électronique et le volume de la cellule élémentaire. En remplaçant l'expression du champ effectif, on obtient :

$$\bar{\mathbf{P}} = \frac{(\mathbf{e}_T \bar{\mathbf{u}} + \alpha \bar{\mathbf{E}})}{V \left(1 - \frac{\alpha}{3\epsilon_0 V}\right)} \quad (\text{I.63})$$

La polarisabilité électronique peut être reliée à ϵ_∞ par la relation de Lorenz- Lorentz :

$$\frac{\alpha}{3\epsilon_0 V} = \frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} \quad (\text{I.64})$$

d'où

$$\bar{\mathbf{P}} = \frac{(\epsilon_\infty + 2)}{3V} \mathbf{e}_T \bar{\mathbf{u}} + \epsilon_0 (\epsilon_\infty - 1) \bar{\mathbf{E}} \quad (\text{I.65})$$

Si nous supposons que les modes de vibration sont des ondes planes de type :

$$\bar{\mathbf{u}} = \bar{\mathbf{u}}_0 \exp[i(\Omega t - \bar{\mathbf{q}}\bar{\mathbf{r}})] \quad (\text{I.66})$$

l'équation du mouvement devient :

$$\left[\underbrace{\Omega_0^2 - \frac{\mathbf{e}_T^2 (\epsilon_\infty + 2)}{9\mu V \epsilon_0}}_{\Omega_{\text{TO}}^2} - \Omega^2 - i\gamma\Omega \right] \bar{\mathbf{u}} = \frac{\mathbf{e}_T (\epsilon_\infty + 2)}{3\mu} \bar{\mathbf{E}} \quad (\text{I.67})$$

La correction du champ de Lorentz abaisse la fréquence de résonance. En remplaçant alors $\bar{\mathbf{u}}$ dans l'expression I.68 et en posant :

$$\Delta\epsilon = 9\mu\epsilon_0 V \Omega_{\text{TO}}^2 \quad (\text{I.68})$$

où $\Delta\epsilon$ est la force d'oscillateur, il en découle la relation de Lyddane- Sachs- Teller (LST) :

$$\frac{\epsilon(\omega = 0)}{\epsilon_\infty} = \frac{\Omega_{\text{LO}}^2}{\Omega_{\text{TO}}^2} \quad (\text{I.69})$$

13.3.b. Le modèle à quatre paramètres [15]

Dans le cas d'un matériau possédant j modes polaires, la fonction diélectrique est obtenue en sommant sur les oscillateurs indépendants. A fréquence nulle, l'expression I.65 devient :

$$\epsilon(\omega = 0) = \epsilon_{\infty} + \sum_j \Delta\epsilon_j \quad (I.70)$$

sachant que pour $\epsilon=0$, $\omega=\Omega_{LO}$, la fonction diélectrique peut formellement s'écrire, en faisant une extension de la relation LST I.70 :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} \prod_j \frac{\Omega_{jLO}^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_{jLO}}{\Omega_{jTO}^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_{jTO}} \quad (I.71)$$

Les forces d'oscillateurs peuvent s'exprimer à partir des fréquences des modes longitudinaux et transversaux selon :

$$\Delta\epsilon_j = \frac{\epsilon_{\infty}}{\Omega_{jTO}^2} \frac{\prod_k (\Omega_{kLO}^2 - \Omega_{jTO}^2)}{\prod_{k \neq j} (\Omega_{kTO}^2 - \Omega_{jTO}^2)} \quad (I.72)$$

Les paramètres ajustables sont les fréquences (Ω_j) et les amortissements (γ_j) des modes TO et LO. L'intérêt de ce modèle est de tenir compte de l'amortissement du mode LO ce qui est indispensable lorsque le spectre de réflexion présente des bandes larges.

13.3.c. La transformation de Kramers- Krönig

Le spectre de réflexion infrarouge est une mesure directe du facteur de réflexion $R(\omega)$. On veut obtenir la fonction diélectrique complexe à partir de R , module du coefficient de réflexion complexe :

$$\tilde{r}(\omega) = \sqrt{R(\omega)} e^{i\phi(\omega)} \quad (I.73)$$

Les relations de causalité de Kramers- Krönig permettent de relier les parties réelle et imaginaire d'une grandeur physique. Ainsi, on peut déterminer le déphasage à la réflexion en tout point ω_0 du spectre :

$$\phi(\omega_0) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} \frac{d \text{Log} R(\omega)}{d\omega} \text{Log} \left| \frac{\omega - \omega_0}{\omega + \omega_0} \right| d\omega \quad (I.74)$$

Connaissant le coefficient de réflexion complexe, on en déduit l'indice de réfraction complexe $N = n - ik$ via la relation de Fresnel :

$$\tilde{r}(\omega) = \frac{N(\omega) - 1}{N(\omega) + 1} \quad (I.75)$$

Nous pouvons alors en déduire les fonctions optiques $n(\omega)$ et $k(\omega)$ et donc les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique.

13.3.d. Complémentarité des deux méthodes

L'avantage de la méthode de Kramers- Krönig est qu'elle n'implique pas de modèle physique microscopique de la réponse du matériau à l'onde électromagnétique. Ainsi, la transformation de Kramers- Krönig n'est pas reliée à une forme particulière de bande. En revanche, l'équation (I.74) suppose le spectre expérimental connu entre 0 et l'infini ce qui n'est jamais le cas.

L'avantage de la modélisation de la fonction diélectrique est qu'elle est insensible aux erreurs induites par la transformation de Kramers- Krönig.

Ces deux méthodes sont donc complémentaires au sens où les erreurs générées sont d'origines différentes. Elles ont été systématiquement appliquées à nos spectres de réflexion et ne présentent pas de différences majeures. La Figure I.10 compare ces deux méthodes sur le composé vitreux $(\text{ZnO})_{0,6}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0,5}$.

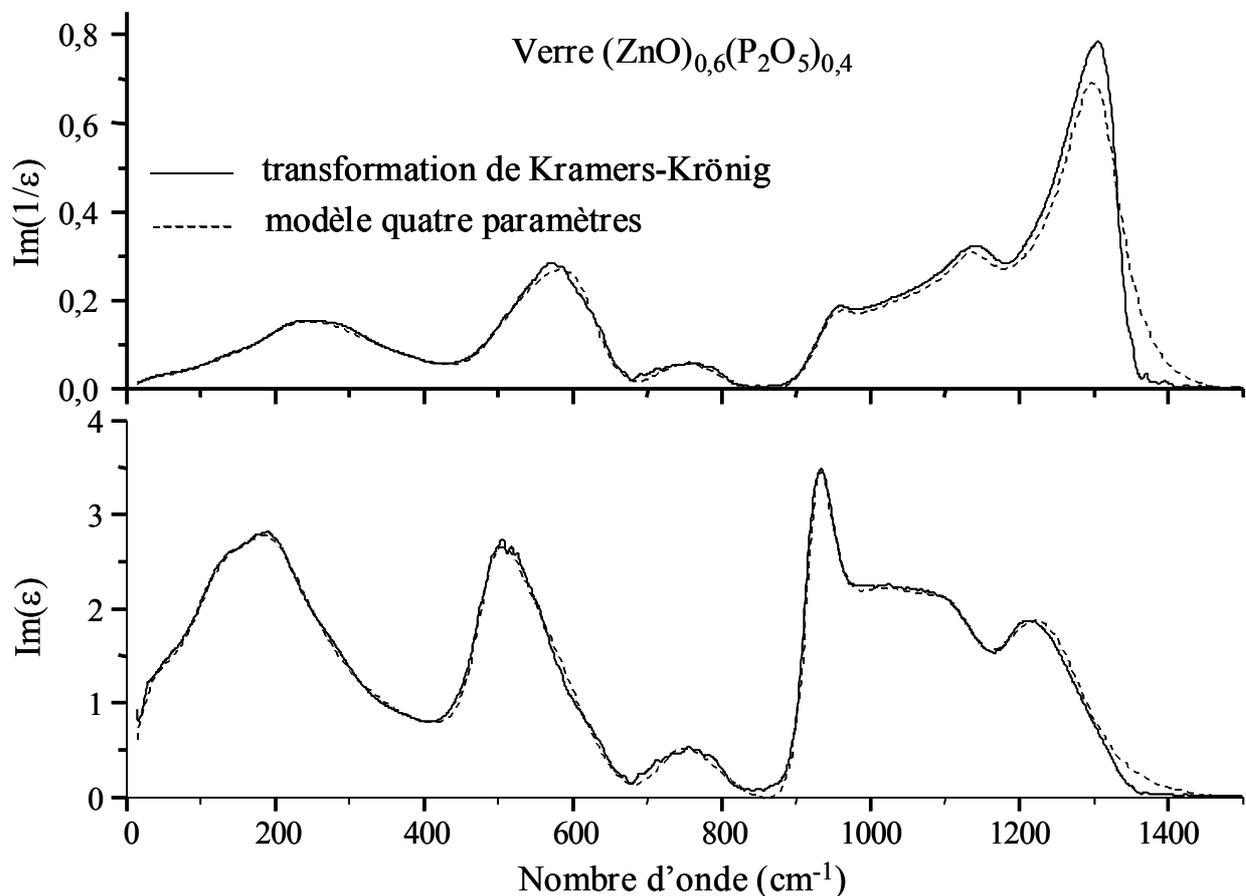


Figure I.10 : Partie imaginaire de la fonction diélectrique et de son inverse obtenus par la modèle à quatre paramètres et la transformation de Kramers- Krönig.

I.3.4. Le montage expérimental

Les spectres infrarouges sont obtenus au moyen d'un interféromètre à transformée de Fourier (Bruker IFS 113v). Le principe de la spectrométrie par transformée de Fourier est de générer un interférogramme à l'aide d'un interféromètre de Michelson. Le spectre est obtenu par transformée de Fourier de cet interférogramme.

I.3.a. Schéma du dispositif

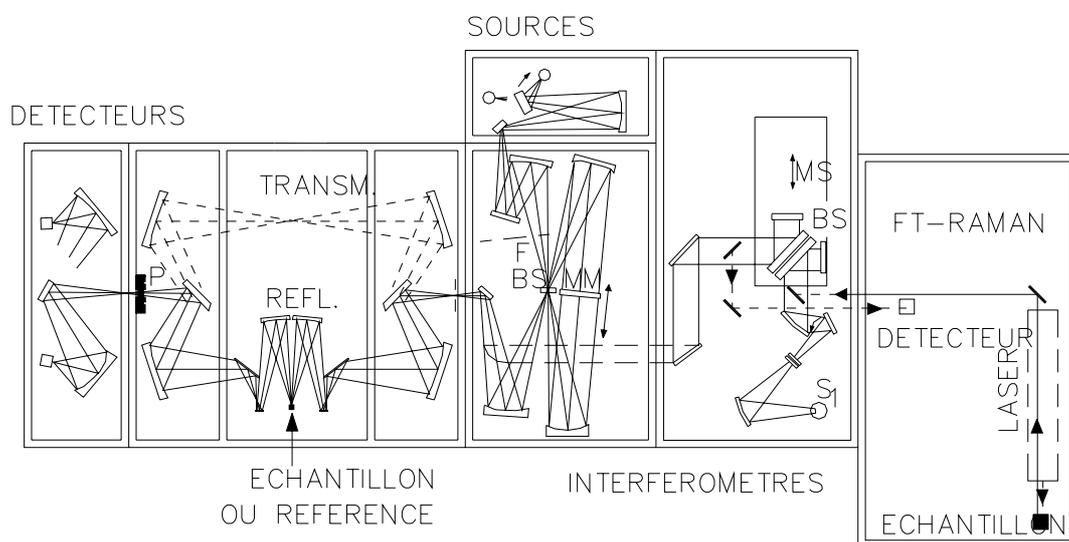


Figure I.11 : Schéma du dispositif infrarouge Bruker IFS 113v.

I.3.b. Les caractéristiques

Un spectromètre IR à transformée de Fourier est composé des éléments suivants :

- Une source

Les sources utilisées dépendent du domaine spectral étudié :

- ▶ la lampe à filament de tungstène (le filament est chauffé et enfermé à l'abri de l'air dans des ampoules en silice) est utilisée pour le visible et le proche infrarouge,
- ▶ le Globar (baguette de carbure de silicium chauffée vers 1300°C) est employé pour le proche et le moyen infrarouge,
- ▶ la lampe à vapeur de mercure est utilisée pour l'IR lointain.

- Un interféromètre de Michelson

L'interféromètre comprend un diviseur de faisceau (ou séparatrice), deux miroirs mobiles collés dos à dos. Deux types de séparatrices sont utilisés suivant le domaine spectral dans lequel on travaille :

- ▶ les films de polymère (Mylar de différentes épaisseurs) pour l'infrarouge lointain,
- ▶ les couches métalliques semi- transparentes pour le moyen et le proche IR.

- Le détecteur

Les détecteurs utilisés transforment l'énergie lumineuse reçue en énergie électrique. Leur réponse peut être fonction de la longueur d'onde (détecteurs sélectifs) ou indépendante (non sélectifs) :

- ▶ les détecteurs thermiques qui permettent de transformer l'énergie thermique. Le signal électrique est obtenu à partir de la variation de la température du détecteur. Parmi les plus courants, on trouve les détecteurs pyroélectriques (TGS) et le bolomètre dont les domaines spectraux d'utilisation sont le moyen et le lointain IR.
- ▶ les détecteurs quantiques, où l'énergie des photons lumineux est transmise à des électrons. Les plus utilisés sont les cellules photoélectriques (couche mince de sulfure, de tellurure ou de séléniure de plomb). Ces cellules sont utilisées dans le proche infrarouge.

Nous pouvons également noter la présence d'un spectromètre Raman à transformée de Fourier avec une géométrie de diffusion à 180° utilisant une excitatrice à 1,06µm.

1.4. La spectroscopie de diffusion Brillouin

1.4.1. Rappel sur la théorie de la diffusion Brillouin

La diffusion Rayleigh- Brillouin est due à l'interaction Raman de la lumière avec les modes de vibration acoustiques de la matière. L'origine physique de la diffusion provient des variations temporelles et spatiales de la permittivité électrique du solide reliées aux fluctuations des propriétés locales du milieu. Les verres peuvent être considérés comme résultant du figeage d'un liquide et, comme tels, doivent révéler des fluctuations locales de structure [16]. Ces fluctuations peuvent être classifiées selon leur dépendance temporelle et spatiale. Les quantités physiques ayant des fluctuations statiques (densité, composition chimique) sont à l'origine de la diffusion élastique de la lumière. Par contre, la diffusion inélastique de la lumière, diffusion Brillouin, provient des inhomogénéités temporelles de constante diélectrique provoquées par les phonons acoustiques [17].

A l'intérieur d'un élément de volume, entourant un point de la matière repéré par le vecteur position \vec{r} , une onde acoustique, de pulsation Ω_A et de vecteur d'onde \vec{q}_A , est caractérisée par une onde plane (contrairement aux modes optiques qui ne peuvent pas exister sous forme d'onde plane de déplacement dans les milieux désordonnés) de déplacement \vec{u} :

$$\vec{u} = \vec{u}_0 \cos(\Omega_A t - \vec{q}_A \cdot \vec{r}) \quad (I.76)$$

Considérons une onde lumineuse incidente de pulsation ω_i et de vecteur d'onde \vec{k}_i , le champ électrique \vec{E} en \vec{r} est donné par :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega_i t - \vec{k}_i \cdot \vec{r} + \phi) \quad (I.77)$$

La polarisation \vec{P} créée par le champ électrique \vec{E} du rayonnement incident en \vec{r} et à l'instant t s'écrit :

$$\vec{P} = [\langle \epsilon \rangle + \delta \epsilon \cos(\Omega_A t - \vec{q}_A \cdot \vec{r})] \vec{E} \quad (I.78)$$

où $\langle \epsilon \rangle$ représente la valeur moyenne du tenseur de permittivité diélectrique et $\delta\epsilon \cos(\Omega_A t - \vec{q}_A \cdot \vec{r})$ exprime la modulation de la permittivité par les modes normaux de vibration des ondes acoustiques.

Ainsi,

$$\begin{aligned} \vec{P} = & \langle \epsilon \rangle \vec{E}_0 \cos(\omega_i t - \vec{k}_i \cdot \vec{r} + \phi) \\ & + \frac{1}{2} \vec{E}_0 \delta\epsilon \cos[(\Omega_A + \omega_i) t - (\vec{q}_A + \vec{k}_i) \cdot \vec{r} + \phi] \\ & + \frac{1}{2} \vec{E}_0 \delta\epsilon \cos[(\Omega_A - \omega_i) t - (\vec{q}_A - \vec{k}_i) \cdot \vec{r} + \phi] \end{aligned} \quad (I.79)$$

Au premier terme de la polarisation relatif à l'onde lumineuse incidente se superposent deux autres termes beaucoup plus faibles qui donnent naissance à deux ondes lumineuses diffusées de pulsation ω_d et de vecteur d'onde \vec{k}_d vérifiant les relations :

$$\omega_d = \omega_i \pm \Omega_A \quad (+ \text{ raie Stokes, } - \text{ raie anti-Stokes}) \quad (I.80)$$

$$\vec{k}_d = \vec{k}_i \pm \vec{q}_A \quad (I.81)$$

La première de ces relations traduit la conservation de l'énergie, la deuxième, la conservation de l'impulsion au cours de l'interaction onde lumineuse (photon)-onde acoustique (phonon). Pour une direction \vec{q}_a , il existe dans le cas général trois ondes acoustiques : une longitudinale et deux transversales. Dans le cas des modes acoustiques, on peut considérer que les atomes premiers voisins entre eux vibrent en phase. Pour la lumière visible, la valeur de \vec{k}_i et \vec{k}_d est de l'ordre de 20000 cm^{-1} . Celle de \vec{q}_a dépend de la géométrie de diffusion selon :

$$q_a = (4\pi n / \lambda_0) \sin(\theta/2) \quad (I.82)$$

où λ_0 est la longueur d'onde de l'onde lumineuse incidente, n est l'indice de réfraction et θ l'angle de diffusion. Pour une diffusion à 90° , λ_a est de l'ordre de 200 nm.

Les raies Brillouin, qui correspondent à une propagation de phonons à la vitesse du son v , sont déplacées, dans le cas des milieux isotropes, d'une quantité égale à :

$$\Omega_A = (4\pi n v / \lambda_0) \sin(\theta/2) \quad (I.83)$$

d'où, pour une géométrie de diffusion à 90° , la relation entre la vitesse du son et le déplacement des raies Brillouin :

$$v = \frac{\Omega_B \lambda_0}{2\pi\sqrt{2n}} \quad (I.84)$$

Plusieurs processus provoquent un amortissement des phonons [19,20] : diffusion des phonons par le désordre, couplage relaxationnel avec des mécanismes de diffusion, interactions anharmoniques entre phonons. Cet amortissement provoque un élargissement de la raie Brillouin.

En tenant compte de l'amortissement, l'élongation \vec{u} associée à un phonon acoustique s'écrit :

$$\vec{u} = \vec{u}_0 \exp(-\alpha \vec{r}) \cos(\Omega_A t - \vec{q}_A \cdot \vec{r}) \quad (I.85)$$

où α est l'atténuation acoustique que l'on peut relier à la largeur à mi-hauteur de la raie Brillouin par la relation :

$$\Gamma_B = \alpha v / 2\pi \quad (I.86)$$

Typiquement, les déplacements en fréquences sont de l'ordre de 10 à 50GHz et la largeur Γ_B de l'ordre de 1 à 1000MHz. Puisque la longueur d'onde est de l'ordre de 100 nm, le milieu peut être considéré comme continu et l'on peut établir des relations entre les vitesses des ondes acoustiques et les constantes élastiques d'un milieu via la théorie de l'élasticité dynamique.

Rappels d'élasticité dynamique [21]

Les équations du mouvement d'un élément de volume du verre s'écrivent

$$\rho \frac{\partial^2 \mathbf{u}_i}{\partial t^2} = \frac{\partial \mathbf{T}_{ij}}{\partial x_j} \quad (I.87)$$

avec :

- ρ : masse volumique du verre
- u_j : composante du déplacement de l'élément de volume
- T_{ij} : composante du tenseur des contraintes
- x_j : coordonnées de l'élément de volume se déplaçant.

En utilisant la loi de Hooke, sous la forme

$$\mathbf{T}_{ij} = c_{ijkl} \frac{\partial \mathbf{u}_l}{\partial x_k} \quad (I.88)$$

où c_{ijkl} est un terme du tenseur des déformations, l'équation du mouvement devient :

$$\rho \frac{\partial^2 \mathbf{u}_i}{\partial t^2} = c_{ijkl} \frac{\partial^2 \mathbf{u}_l}{\partial x_j \partial x_k} \quad (I.89)$$

En cherchant les solutions de type onde plane sinusoïdale et en introduisant le tenseur de Christoffel :

$$\Gamma_{il} = c_{ijkl} n_j n_k \quad (I.90)$$

où Γ_{il} est une composante du tenseur d'ordre deux (dit tenseur de Christoffel) et le vecteur \vec{n} représente la direction de propagation de l'onde plane dans le matériau, on obtient l'équation aux fréquences:

$$|\Gamma_{il} - \rho v^2 \delta_{il}| = 0 \quad (I.91)$$

Ainsi les vitesses et les polarisations des ondes planes se propageant suivant une direction \vec{n} dans un matériau de rigidité c_{ijkl} s'obtiennent en cherchant les valeurs propres et les vecteurs propres du tenseur Γ_{il} . Dans les notations précédentes, les constantes élastiques sont les composantes d'un tenseur de rang 4 dans un espace de dimension 3. Le tenseur de Christoffel est de rang 2. Il est possible de simplifier les notations en introduisant pour les constantes élastiques une notation réduite à 2 indices où les constantes élastiques sont sous forme d'un tableau de dimension 6X6. Les constantes élastiques c_{ijkl} ($i,j,k,l=1,2,3$) sont remplacées par $C_{\alpha\beta}$ ($\alpha,\beta=1,2,3,4,5,6$) suivant le tableau de correspondance :

ij ou kl	11	22	33	23	31	12
α ou β	1	2	3	4	5	6

Tableau I.3 : tableau de correspondance entre les indices $\alpha\beta$ et $ijkl$.

Dans le cas d'un milieu isotrope, le tableau de la matrice des rigidités $C_{\alpha,\beta}$ s'écrit :

$$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \quad (I.92)$$

Avec

$$C_{44} = \frac{C_{11} - C_{12}}{2} \quad (I.93)$$

nous pouvons en déduire les relations entre les vitesses longitudinale v_L et transversale v_T des ondes acoustiques et les constantes élastiques d'un milieu :

$$C_{11} = \rho v_L^2 \quad (I.94)$$

$$C_{44} = \rho v_T^2 \quad (I.95)$$

Enfin, nous présentons sur la Figure 12, pour exemple, le spectre de diffusion Brillouin pour le verre de composition $(ZnO)_{0,6}(P_2O_5)_{0,4}$.

I.4.2. Dispositif expérimental

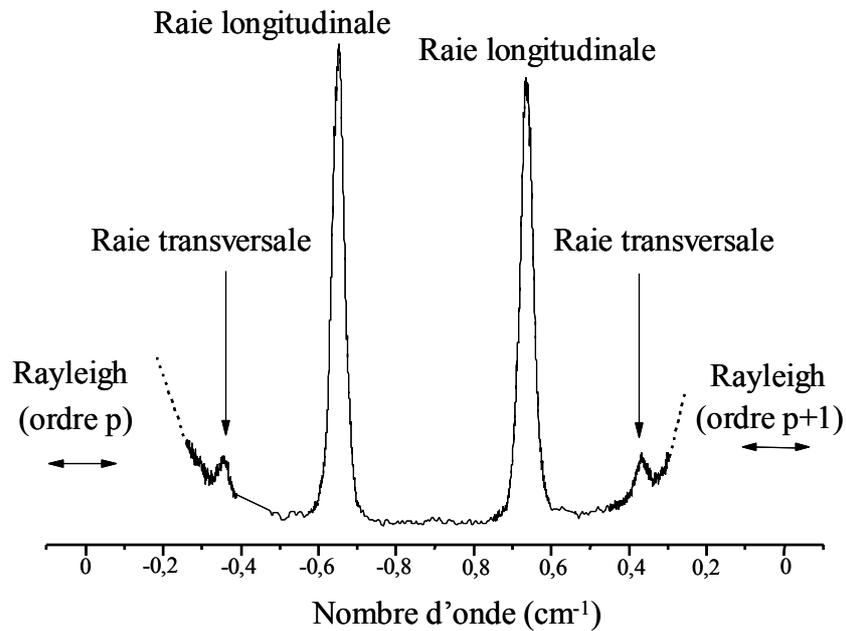


Figure 12 : Spectre de diffusion Brillouin du verre de composition $(\text{ZnO})_{0,6}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0,4}$.

I.2.4.a. Schéma du dispositif

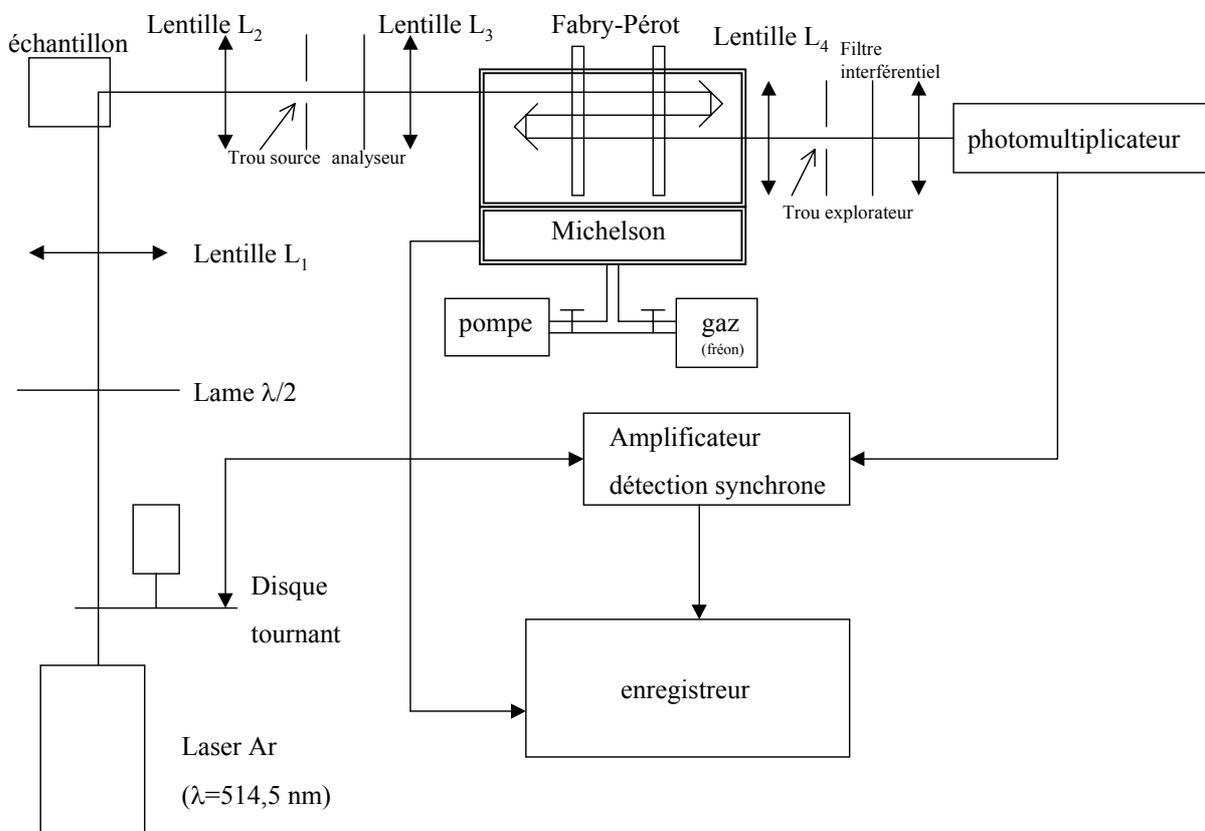


Figure I.13: Schéma du dispositif expérimental de diffusion Brillouin.

Ce montage permet l'étude de la lumière diffusée à 90° par les verres et les cristaux [22, 23, 24]. L'ouverture du faisceau diffusé est limitée par une lentille L2 qui forme l'image du volume diffusant sur un diaphragme de champ jouant, pour l'interféromètre, le rôle de trou source situé au foyer d'une lentille L3. Les anneaux créés par l'interféromètre de Fabry- Pérot à variation de pression se forment dans le plan focal image de la lentille L4 où se trouve le trou explorateur. Le photomultiplicateur recueille le flux lumineux transmis par l'interféromètre et donne un signal qui lui est proportionnel. Les conditions de polarisation de la lumière peuvent être modifiées par une lame demi onde sur le faisceau incident et un analyseur (un polariseur rectiligne) sur le faisceau diffusé.

Pour les expériences réalisées à température ambiante, les verres peuvent être immergés dans un liquide d'indice proche de celui du matériau étudié de façon à atténuer les effets des éventuels défauts de polissage.

12.4.b. Les caractéristiques principales

- La source

Comme pour la diffusion Raman, la faible intensité des signaux Brillouin et la faible variation des fréquences par rapport à la fréquence excitatrice nécessitent une source de lumière intense et monochromatique. Nous utilisons un laser muni d'un étalon de Fabry-Pérot. Nous avons utilisé la raie à 514,5 nm issue d'un laser à argon ionisé avec une puissance en sortie de 300mW.

- L'interféromètre Fabry- Pérot

L'interféromètre Fabry- Pérot plan, travaillant en triple passage (finesse effective 70, pouvoir de résolution de l'ordre de 760000 et contraste $3,5 \cdot 10^6$) permet de mettre en évidence les plus petits écarts en fréquence. Celui ci permet d'augmenter le contraste sans trop nuire à la luminosité. Le Fabry- Pérot se trouve dans une enceinte étanche dans laquelle, après avoir obtenu un vide primaire, on fait entrer du fréon à l'aide d'un robinet à faible débit régulé. Ceci permet de réaliser le balayage progressif des spectres. Les spectres ainsi obtenus avec cet interféromètre sont étalonnés par un interféromètre de Michelson en montage Saunders fonctionnant en parallèle.

- Le détecteur

Le détecteur est un photomultiplicateur qui transforme le signal lumineux en un signal électrique. Lors de l'étude de la raie Rayleigh, il est nécessaire de placer des écrans qui réduisent son intensité pour ne pas éblouir le photomultiplicateur.

Références

- [1] A. Abragam, *Les principes du magnétisme nucléaire*, Presses Universitaires de France, Paris, 1961.
- [2] C. Chachaty, *Techniques de l'ingénieur*, **P2880** (1984) 1-22.
- [3] P. Florian, *Thèse de l'Université d'Orléans*, 1993.
- [4] F. Fayon, *Thèse de l'Université d'Orléans*, 1998.
- [5] Masson, *J. Solid State NMR*, **2** (1993) 285-288.
- [6] E.R. Andrew, *Int. Rev. Phys. Chem.*, **1** (1981) 195-224.
- [7] J. Herzfeld, A.E. Berger, *J. Chem. Phys.*, **73** (1980) 6021-6030.
- [8] F. Fayon, C. Bessada, A. Douy, D. Massiot, *J. Magn. Res.* **137** (1999) 116-121.
- [9] D. Canet, *La RMN : concepts et méthodes*, Masson, Paris, 1991.
- [10] G. Bodenhausen, *Progress in NMR Spectroscopy*, **14** (1981) 137-173.
- [11] G. Bodenhausen, H. Kogler, R.R. Ernst, *J. Magn. Res.*, **58** (1984) 370-388.
- [12] M. Hohwy, H.T. Jakobsen, M. Eden, M.H. Levitt, N.C. Nielsen, *J. Chem. Phys.*, **108** (1998) 2686-2694.
- [13] F. Fayon, D. Massiot, K. Suzuya, D.L. Price, *J. Non-Cryst. Solids*, **283** (2001) 88-94.
- [14] C. Kittel, *Physique de l'état solide*, edited by Bordas, Paris, 1983, p406.
- [15] F. Gervais, in : *Infrared and Millimeter Waves*, Vol 8, ed. K.J. Button (Academic Press, New-York, 1983) ch.7.
- [16] J. Zarzycki, *Les verres et l'état vitreux*, edited by Masson, 1982, p166.
- [17] R. Vacher, J. Pelous, *J. chimie physique*, **82** (1985) 311-316.
- [18] N.J. Tao, G. Li, H.Z. Cummins, *Phys. Rev. B*, **45** (1992) 686-696.
- [19] R. Vacher, J. Pelous, F. Plicque, A. Zarembowitch, *J. Non-Cryst. Solids*, **45** (1981) 397-409.
- [20] R. Vacher, E. Courtens, M. Foret, *Phil. Mag. B*, **79** (1999) 1763-1774.
- [21] E. Dieulesaint, D. Royer, *Ondes élastiques dans les solides*, edited by Masson, 1974.
- [22] G. Hauret, *Thèse de l'Université de Paris- Sud*, 1974.
- [23] Y. Luspain, *Thèse de l'Université d'Orléans*, 1976.
- [24] N. Magneron, *Thèse de l'Université d'Orléans*, 1998.

Chapitre II : Généralités sur l'approche structurale des composés de phosphates selon différentes spectroscopies

CHAPITRE II.GENERALITES SUR L'APPROCHE STRUCTURALE DES COMPOSES DE PHOSPHATES SELON DIFFERENTES SPECTROSCOPIES

II.1.	GÉNÉRALITÉS.....	II-2
II.1.1.	<i>Généralités sur la formation et la structure des verres</i>	II-2
II.1.2.	<i>Les verres de phosphates</i>	II-4
II.2.	APPROCHE MULTI- SPECTROSCOPIQUE DES VERRES DE PHOSPHATES.....	II-5
II.2.1.	<i>Le formateur de réseau P_2O_5</i>	II-5
II.2.2.	<i>Apport de la Résonance Magnétique Nucléaire de ^{31}P à l'étude des verres de phosphates</i>	II-9
II.2.2.a.	La notation Q_n	II-9
II.2.2.b.	Distribution des espèces Q_n dans les verres de phosphates.....	II-10
II.2.2.c.	Connectivité P-P: la spectroscopie RMN MAS double quanta.....	II-13
II.2.3.	<i>Apport des spectroscopies vibrationnelles à l'étude des verres de phosphates</i>	II-16
II.2.3.a.	Le spectre de vibrations des verres	II-16
II.2.3.b.	Description du spectre vibrationnel.....	II-18
II.2.3.c.	Cas des verres de phosphates	II-18
II.2.3.d.	La diffusion Raman basse fréquence	II-20
II.2.3.e.	L'infrarouge lointain	II-24

Chapitre II. Généralités sur l'approche structurale des composés de phosphates selon différentes spectroscopies

II.1. Généralités

II.1.1. Généralités sur la formation et la structure des verres

Le verre est un solide amorphe généralement obtenu par refroidissement rapide d'un liquide. Il existe toutefois d'autres manières de former des amorphes. La nature nous montre que des animaux unicellulaires (les radiolaires) se protègent en sécrétant une coquille de silice amorphe à partir des traces dissoutes dans l'eau de mer. Dans ce cas particulier déshydratation et polymérisation s'effectuent en substituant à l'action du feu celle de molécules biologiques [1]. Mais revenons à notre procédé classique de fabrication du verre. Lors de la trempe, lorsqu'on atteint le point de solidification (T_f), deux phénomènes peuvent se produire (Figure II.1) :

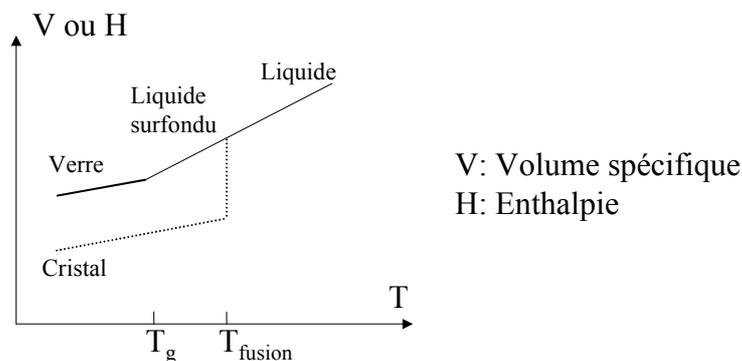


Figure II.1 : Variation du volume spécifique ou de l'enthalpie avec la température d'après Zarzycki [2].

- Le liquide cristallise et on observe une discontinuité de certaines grandeurs physiques telles que, par exemple, l'enthalpie et le volume spécifique.
- la vitesse de trempe est suffisamment rapide pour que la cristallisation soit évitée. Le liquide atteint alors un état surfondu.

Dans le deuxième cas, en abaissant encore la température, les atomes finissent par ne plus pouvoir se réarranger suffisamment rapidement pour que la structure soit en équilibre avec la température, et ils se trouvent finalement figés, dans un état désordonné : un verre. Les verres sont donc considérés comme des systèmes hors équilibre non relaxés. Lors de la trempe, la surface d'une pièce refroidissant plus vite que son cœur, le contraste de densité qui en résulte produit d'importantes contraintes internes. Un recuit, à une température et pendant une durée appropriées, permet de relaxer les contraintes internes de façon contrôlée. Ceci permet d'éviter l'éclatement de l'échantillon à la moindre sollicitation mécanique. Une fois le verre formé, si on le soumet à un chauffage, on observe que diverses propriétés (densité, indice de réfraction, coefficient de dilatation linéaire, viscosité, etc...) subissent un changement brutal à une température caractéristique. Cette température, notée T_g , est appelée température de transition vitreuse. Elle correspond, par convention, à une viscosité du verre égale à 10^{12} Pa.s

(10^{13} poises). Il faut noter que la valeur de T_g dépend de l'histoire thermique du verre mais aussi de la fréquence caractéristique de la méthode de mesure. La vitesse de trempe influence la transition vitreuse : plus elle est rapide, plus la transition vitreuse se situe à haute température. On considérera donc en première approximation la structure d'un verre comme étant celle d'un liquide figé à T_g .

Par la suite, nous allons nous intéresser plus particulièrement aux verres d'oxydes. Les cations constituant des verres d'oxydes peuvent être classés selon Zachariasen [3] suivant trois catégories (Tableau II.1) :

- les cations formateurs : ils participent à la formation d'un réseau tridimensionnel désordonné. Ces cations s'entourent de trois oxygènes formant un triangle (cas du bore) ou quatre oxygènes formant un tétraèdre (cas de Si, Ge et P). Les triangles ou tétraèdres ainsi formés n'ont en commun que leur sommet et aucun oxygène n'est lié à plus de deux cations formateurs.
- les cations modificateurs : ils ne font pas directement parti du réseau vitreux. Ils viennent le dépolymériser en rompant les liaisons entre tétraèdres. Ces atomes sont typiquement des alcalins ou des alcalinoterreux.
- Les cations intermédiaires : ils peuvent avoir un rôle soit de formateurs, soit de modificateurs, suivant les compositions dans lesquelles ils entrent.

Oxydes formateurs	Oxydes intermédiaires	Oxydes modificateurs
SiO ₂ , GeO ₂ , B ₂ O ₃ , P₂O₅ , As ₂ O ₃ , As ₂ O ₅ , V ₂ O ₅	Al ₂ O ₃ , PbO , ZnO , CdO, TiO ₂	Li ₂ O, Na ₂ O, K ₂ O, CaO, BaO

Tableau II.1 : Classification des oxydes d'après Zachariasen [3].

D'autres descriptions mettant en corrélation l'aptitude à la vitrification et la force de liaison existent, mais les classifications qui en résultent donnent toutes un rôle formateur au phosphore et des rôles intermédiaires au plomb et au zinc.

La structure du verre peut être étudiée à différentes échelles. Les méthodes de diffraction et les méthodes spectroscopiques, telles que les spectroscopies de Résonance Magnétique Nucléaire, Raman ou infrarouge, permettent d'établir l'existence d'un ordre à courte distance c'est à dire un ordre dans la première sphère de coordinence du cation formateur. Aussi, dans la majorité des cas, cet ordre est identique ou similaire à celui des phases cristallines. Il est généralement intéressant de pouvoir effectuer une approche par ces différentes méthodes spectroscopiques à la fois sur les verres et sur les cristaux. A l'opposé, sur des grandes distances ($>100\text{\AA}$), le verre apparaît comme un milieu homogène et isotrope qui peut être caractérisé en partie par la spectroscopie Brillouin. Entre ces deux limites se situe la zone, qui correspond à l'ordre à moyenne distance et où se situe sans doute la partie caractéristique de l'organisation des structures rencontrées dans les verres.

Dans ce chapitre, nous allons, dans un premier temps, mentionner quelques applications des verres de phosphates. Nous décrirons ensuite le réseau vitreux de P₂O₅. Enfin, nous présenterons les différentes techniques, utilisées par la suite, permettant de sonder dans les verres de phosphates :

- l'ordre à courte distance. Nous tenterons d'établir un lien entre les évolutions avec la composition des espèces structurales caractérisées par la RMN et celles sondées par spectroscopie Raman et IR. La comparaison pourra également se faire pour le cation modificateur par l'intermédiaire des spectres RMN et des données Raman basse fréquence et infrarouge lointain.

- l'ordre à moyenne distance. En effet, la RMN double quanta de ^{31}P permet d'établir un schéma de connectivité des tétraèdres PO_4 et les spectroscopies Raman et IR mettent en évidence la vibration d'unités plus ou moins longues.
- l'ordre à longue distance par diffusion Brillouin.

II.1.2. Les verres de phosphates

Il est bien connu que la grande majorité des verres actuellement utilisés dans l'industrie est à base de silicates tandis que ceux à base de phosphates ont longtemps représenté plutôt une curiosité. En effet, leur faible durabilité chimique (un cm^3 de verre $\text{Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ se dissout dans l'eau en 20 minutes à température ambiante [4]) a limité dans un premier temps leur utilisation à des études fondamentales sur la dévitrification et sur la température de transition vitreuse du fait de leur faible température de fusion [5]. Le composé P_2O_5 intéresse également les géologues car bien que ce soit un élément mineur dans les roches formant les liquides silicatés (moins de 1% en poids), son rôle dans la structure des magmas est très important : il est notamment à l'origine de l'immiscibilité des liquides et de la diminution de la température du liquidus des liquides magmatiques [6].

Cependant, de récents travaux ont permis de fabriquer des verres phosphatés de durabilité chimique accrue tout en gardant une faible température de préparation [7, 8, 9], ce qui relance l'intérêt pour ce type de matériaux. Certaines applications sont déjà industrialisées.

Citons en premier lieu le verre de phosphates comme matrice de stockage des déchets radioactifs [10] ($\text{PbO-FeO-P}_2\text{O}_5$). Par son arrangement atomique désordonné, le verre peut incorporer à des teneurs importantes de nouveaux éléments. En effet, le stockage habituel sous forme liquide représente un réel danger car une détérioration des fûts n'est pas à exclure. Le stockage de ces déchets sous forme d'un matériau solide, qui ne doit en aucun cas s'hydrolyser, ni se dévitrifier lors d'une élévation de température mais posséder évidemment un haut pouvoir de stabilisation des particules radioactives, est préférable. Par rapport au verre de stockage de référence, le borosilicate, le verre de phosphate $\text{PbO-FeO-P}_2\text{O}_5$ présente plusieurs avantages : un taux de corrosion mille fois plus faible, une température de travail 100 à 250 °C plus basse, et une plus faible viscosité entre 800 et 1000 °C [7].

Un deuxième domaine où les verres de phosphates sont très intéressants est celui des applications biomédicales. Les apatites, dont la composition est à base de $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$, jouent ici un rôle majeur. Certaines compositions, sous forme de verre, de céramique ou de vitrocéramique, développent une forte fixation de l'os avec l'implant. Une caractéristique commune de ces céramiques et verres bioactifs est l'évolution temporelle de leur surface. La surface forme une couche d'apatite hydroxycarbonatée qui améliore la liaison de l'interface avec les tissus. Cette couche qui se forme sur l'implant est équivalente structurellement et chimiquement à la phase minérale de l'os [11]. Ces propriétés ont amené un nombre d'études extrêmement importantes sur cette famille de composés phosphatés.

Un troisième type d'application des verres de phosphates est celui des scellements. Par rapport à la plupart des verres de silices, les verres de phosphates possèdent un fort coefficient de dilatation thermique ($\alpha = 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ pour les verres de silices [12] contre $\alpha = 18 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ [4] pour les verres de phosphates). C'est surtout pour les scellements que la valeur du coefficient de dilatation est importante, les deux matériaux à sceller doivent posséder des coefficients relativement proches. Par exemple, la plupart des connectiques de composants électroniques sont fabriqués avec des matériaux relativement denses tels que l'acier inoxydable, et posent souvent des problèmes de poids notamment pour les applications aérospatiales. Un gain de poids important peut être obtenu en remplaçant l'acier inoxydable par des alliages à base d'aluminium. Les verres de phosphates, pour les scellements entre des

alliages à base de cuivre (utilisés comme contacts électriques) et d'aluminium, présentent des propriétés que ne possèdent pas les compositions à base de silicates. En particulier, le scellement doit avoir lieu à basse température (<520°C) pour éviter la fusion de l'alliage aluminium, et le verre doit posséder un fort coefficient de dilatation thermique pour s'adapter au métal, excluant ainsi tout risque de fracture qui peuvent se produire suite à l'apparition de contraintes différentielles [13].

Une application récente, montrant l'intérêt des verres phosphatés, concerne les lasers solides. Pour amplifier l'énergie du laser dans une longueur d'onde de 1,06 μm , on utilise surtout aujourd'hui un verre au phosphate de haute qualité, dopé au néodyme. Ces verres ont leur place dans les lasers de fusion à haute puissance (tel que le laser mégajoule LMJ qui doit servir à simuler des essais nucléaires) [14]. Le nombre de plaques de verre laser (4500 pour le LMJ) a nécessité un procédé de fusion et de formage continu mis au point par les sociétés Schott Glass Technologies (Duryea, Pennsylvanie) et Hoya Corporation (Tokyo, Japon).

Nous pouvons également mentionner les verres à base de phosphate de zinc qui, mélangés à des polymères, donnent des composites (Glass Blends TM) montrant une excellente résistance à la flamme [15].

Il apparaît donc clairement que les verres de phosphates sont plus qu'une curiosité scientifique, ils sont d'une utilité appréciable qui se traduit désormais par une fabrication industrielle.

II.2. Approche multi- spectroscopique des verres de phosphates

II.2.1. Le formateur de réseau P_2O_5

Sous des conditions normales de température et de pression, trois formes cristallines du pentoxyde de phosphore P_2O_5 sont connues : une forme hexagonale métastable (h- P_2O_5) composée de molécules P_4O_{10} isolées les unes des autres [16] et deux formes orthorhombiques (o'- P_2O_5 [17] et o- P_2O_5 [18]).

Les structures sont décrites dans le Tableau II.2. La forme o' est constituée de couches infinies construites à partir de l'agencement d'anneaux constitués de six tétraèdres PO_4 qu'ils mettent en commun, et la seconde peut être décrite en une série d'hélices adjacentes constituées de tétraèdres PO_4 interconnectées par un tétraèdre. Ces trois formes sont donc composées de tétraèdres PO_4 reliés par sommets mais, contrairement aux tétraèdres de silice SiO_4 où chacun des oxygènes peut se relier à deux atomes, l'un des atomes d'oxygène du tétraèdre PO_4 ne sera relié qu'à un seul atome de phosphore du fait de la structure électronique $3s^23p^3$ de ce dernier. Quatre des électrons du phosphore ($3s^23p^3$) sont sur des orbitales hybridées sp^3 et le cinquième est promu sur une orbitale 3d. Ainsi, le phosphore est relié à trois atomes d'oxygènes par simple liaison de longueur proche de 1,58 Å, l'oxygène est alors pontant, et à un quatrième atome d'oxygène par une double liaison, plus courte, d'environ 1,44 Å, cet oxygène est non pontant. Les notations utilisées par la suite pour désigner l'oxygène pontant et l'oxygène non pontant seront respectivement O_B (Bridging oxygen) et O_{NB} (Non- Bridging oxygen).

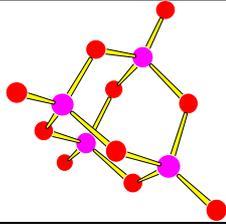
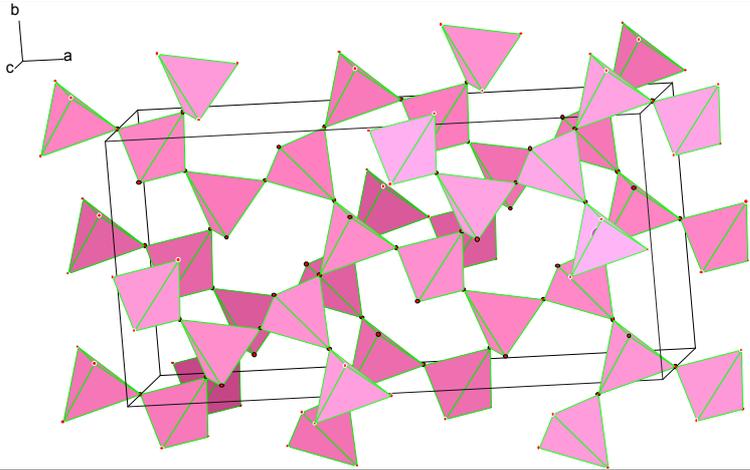
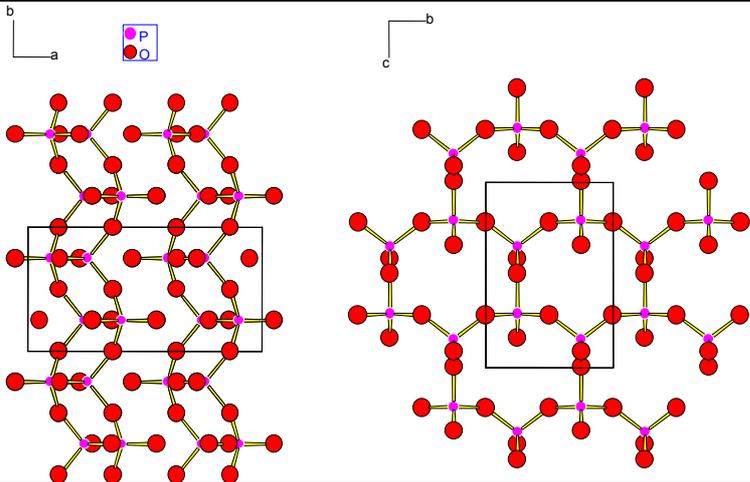
h- P ₂ O ₅ [16]	Structure	<i>trigonal</i>	
	Groupe d'espace	<i>R3c</i>	
	Paramètres de réseau	a= 7,43 Å α= 87°, Z=4	
o- P ₂ O ₅ [18]	Structure	<i>orthorhombique</i>	
	Groupe d'espace	<i>Fdd2</i>	
	Paramètres de réseau	a= 16,31 Å b= 8,11 Å c= 5,26 Å Z= 8	
o'- P ₂ O ₅ [17]	Structure	<i>orthorhombique</i>	
	Groupe d'espace	<i>Pnma</i>	
	Paramètres de réseau	a= 9,19 Å b= 4,89 Å c= 7,16 Å Z= 4	

Tableau II.2 : Structure des composés cristallins du pentoxyde de phosphore P₂O₅.

Comme le prévoyaient les règles de Zachariasen, le pentoxyde de phosphore possède également une structure vitreuse v-P₂O₅. Néanmoins, son comportement hygroscopique rend son étude difficile. Sa synthèse nécessite l'emploi de tubes de silice scellés et des manipulations sous atmosphère contrôlée [24]. Sa structure a été étudiée par plusieurs techniques dont nous allons très brièvement rappeler les résultats. La Résonance Magnétique Nucléaire du ³¹P met en évidence des tétraèdres PO₄ ayant trois de leurs oxygènes en commun (trois oxygènes pontants et un non pontant). A partir des valeurs propres du tenseur de déplacement chimique (se référer au chapitre I, p. I-5 pour une explication plus détaillée des paramètres RMN), le paramètre d'asymétrie K (-1 ≤ K ≤ 1 et |K| = 1 pour un tenseur de symétrie axiale) peut être relié au caractère multiple de la liaison P-O [19]. Grimmer *et al.* interprètent la symétrie axiale (K ≈ 1) du tétraèdre par la présence d'une double liaison P=O. Les deux types de liaisons, simple et double, sont également mis en évidence par diffusion de neutrons. La fonction de corrélation spatiale, calculée à partir du facteur de structure mesuré par diffusion de neutrons, montre deux types de contributions P-O [20, 21]. La première, dont le pic est trois fois moins intense que la seconde, est associée à la liaison P-O_{NB}, et la seconde

à la distance P-O_B. Ainsi, dans la structure vitreuse, on retrouve la structure locale décrite dans les composés cristallins : un tétraèdre PO₄ possède une double liaison et trois simples liaisons P-O, et chaque tétraèdre est connecté à trois autres unités PO₄. Les mesures des distances sont comparées avec celles des références cristallines dans le Tableau II.3. La distance P-O_B est similaire dans le verre et dans le cristal alors que la distance P-O_{NB} est plus courte dans le verre. Dans tous les composés, la distance P-O_{NB} est plus courte que la distance P-O_B. Dans le composé o', il existe deux types de doubles liaisons avec des longueurs différentes. Selon Stachel *et al.* [17], la distance P=O de 1,452 Å dans o'-P₂O₅ est due à une interaction de type Van der Waals entre l'oxygène non pontant et l'anneau de six tétraèdres de la couche voisine. L'autre distance, plus courte, est due à une liaison P=O au sein de l'anneau.

Composés	Distance moyenne P-O _B (Å)	Distance P-O _{NB} (Å)	Références
h-P ₂ O ₅	1,590	1,431 1,434	[16]
o'-P ₂ O ₅	1,570	1,437 1,452	[17]
o-P ₂ O ₅	1,576	1,445	[18]
v-P ₂ O ₅	1,579±0,010	1,420±0,010	[20]

Tableau II.3: Distances P-O dans le verre et les composés cristallins P₂O₅.

Pour essayer de sonder un ordre au delà de la première sphère de coordination pour ces composés, différentes expériences visent à relier les structures du verre et des composés cristallins. Ainsi, les spectroscopies Raman [22, 23] et infrarouge [22, 24] ont été utilisées. Elles mettent en évidence la vibration de la double liaison ainsi que les vibrations de type P-O-P. Le Tableau II.4 présente les fréquences des modes de vibrations Raman et IR ainsi que leurs attributions pour les composés cristallins et le verre correspondant. Les spectres obtenus par K. Meyer [22] et le spectre Raman de h-P₂O₅ sont présentés sur la Figure II.2. Il n'existe malheureusement pas de données Raman et IR du composé o-P₂O₅.

h-P ₂ O ₅	o'-P ₂ O ₅ [22]		v-P ₂ O ₅		Attributions
Raman	Raman	IR	Raman [23]	IR [24]	
558	616	619	640	630	v _s (P-O-P)
575	782	650	795	770	
716	795	754		800	
		788			
		970		945	v _{as} (P-O-P)
	1324	1329			v (P=O)
	1363	1359			
1383	1396	1377	1390	1380	
1414		1404			

Tableau II.4: Position en cm⁻¹ des bandes Raman et IR dans les composés cristallins et dans le verre P₂O₅.

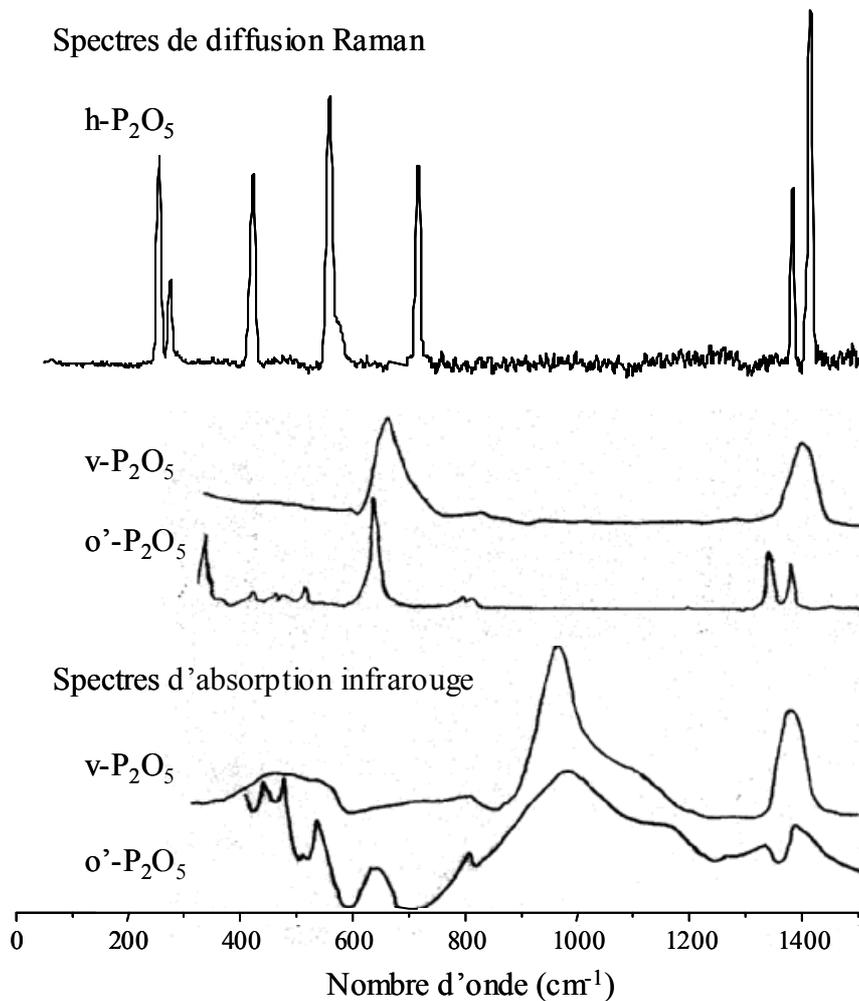


Figure II.2 : Spectres de diffusion Raman (en haut) et d'absorption infrarouge (en bas) des composés cristallins $o'-P_2O_5$, $h-P_2O_5$ et du verre $v-P_2O_5$ (les spectres sont obtenus par K. Meyer [22] hormis $h-P_2O_5$).

En comparant le spectre du verre à celui des cristaux, nous pouvons essayer de rapprocher la structure du verre à celle du cristal présentant un spectre similaire. Le spectre de la phase cristalline $o'-P_2O_5$ est plus proche du spectre du verre que celui de la phase $h-P_2O_5$. Selon Meyer *et al.*, les raies à 1324 et 1329 cm^{-1} du spectre Raman de $o'-P_2O_5$ [22] sont attribuées à la vibration $P=O$ dont la distance est la plus grande. Son absence dans le spectre du verre montre que la distance $P=O$ est inférieure à $1,452\text{ \AA}$ du fait de la disparition ou de l'affaiblissement d'une liaison de type Van der Waals. De plus les différences dans les spectres dans la région $\nu(P-O-P)$ montrent que l'agencement des tétraèdres doit être différent dans le verre et dans la phase $o'-P_2O_5$. Donc, si l'ordre local dans le verre est bien décrit, il semble difficile de pouvoir relier sa structure à moyenne distance à une forme cristalline.

II.2.2. Apport de la Résonance Magnétique Nucléaire de ^{31}P à l'étude des verres de phosphates

II.2.2.a. La notation Q_n

L'introduction d'un cation dans le composé vitreux $v\text{-P}_2\text{O}_5$ dépolymérise le réseau en rompant les liaisons P-O-P et augmente donc le nombre d'oxygènes non pontants (la charge de l'oxygène est compensée par celle du cation). On distingue quatre types de tétraèdres PO_4 en fonction de leurs connectivités. Ces tétraèdres sont décrits selon la terminologie Q_n [25], où n représente le nombre d'atomes d'oxygène non pontants par tétraèdre PO_4 , schématisée sur figure II.3. L'oxygène pontant répartit ses deux charges sur chacun des tétraèdres qu'il a en commun. Il apporte ainsi une charge négative par tétraèdre. Chacun des oxygènes non pontant apporte deux charges négatives au tétraèdre. Enfin l'atome de phosphore apporte cinq charges positives qui ne pourront pas, sauf pour l'unité Q_3 , compenser toutes les charges négatives. Quatre charges positives vont venir compenser une charge négative d'un atome d'oxygène et la cinquième va venir se répartir sur les liaisons P- O_{NB} schématisées par des traits en pointillés sur la figure II.3. Nous pouvons alors en déduire la charge moyenne portée par chacun des oxygènes non pontants, par exemple pour Q_1 : $[-(3*2+1)+5]/3=-0,66$.

Charge apportée par l'atome P	+5	+5	+5	+5
Charge apportée par les atomes O	-5	-6	-7	-8
Charge totale du tétraèdre Q_n	0	-1	-2	-3

figure II.3 : Notation Q_n .

La notation Q_n est utilisée pour décrire les spectres de Résonance Magnétique Nucléaire du phosphore. Le spectre RMN est dominé par le tenseur de déplacement chimique qui traduit la géométrie et le nombre d'oxygènes pontants et non pontants des différentes unités Q_n . Les gammes de déplacement chimique isotrope des différentes espèces Q_n dans les verres de phosphates sont rappelées sur la Figure II.4. Comme dans les silicates, le déplacement chimique augmente à mesure que le nombre d'oxygènes non pontants augmente. De plus, cette technique permet une mesure quantitative des proportions des différentes espèces Q_n présentes dans le verre.

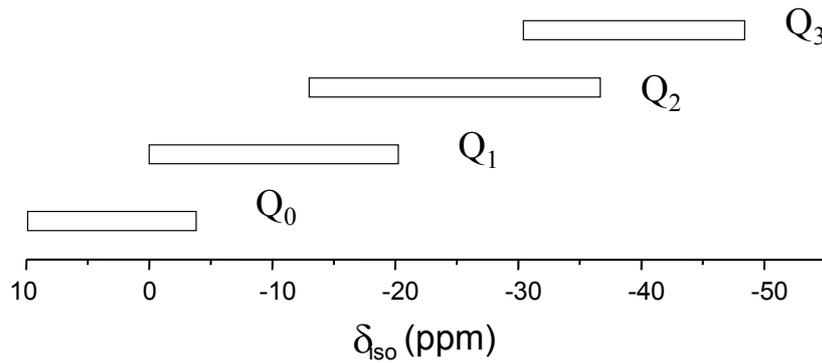


Figure II.4 : Déplacements chimiques isotropes dans les verres de phosphates. Les déplacements sont référencés par rapport à une solution à 85% de H₃PO₄.

II.2.b. Distribution des espèces Q_n dans les verres de phosphates

Longueur de chaîne de tétraèdres PO₄

En négligeant la quantité d’anneaux, la longueur moyenne de chaîne (nombre de tétraèdres reliés les uns aux autres), n_{av}, peut être calculée à partir de la composition en égalisant la charge des cations métalliques M_i de charge q_i (∑[M_i]q_i) et la charge portée par les chaînes due aux oxygènes non pontants $\left(\frac{[P]}{n_{av}}(n_{av} + 2) \right)$, $\frac{[P]}{n_{av}}$ étant le nombre total de chaînes par mole de phosphore et (n_{av} + 2) la charge portée par une chaîne de longueur n_{av} (Figure II.5).

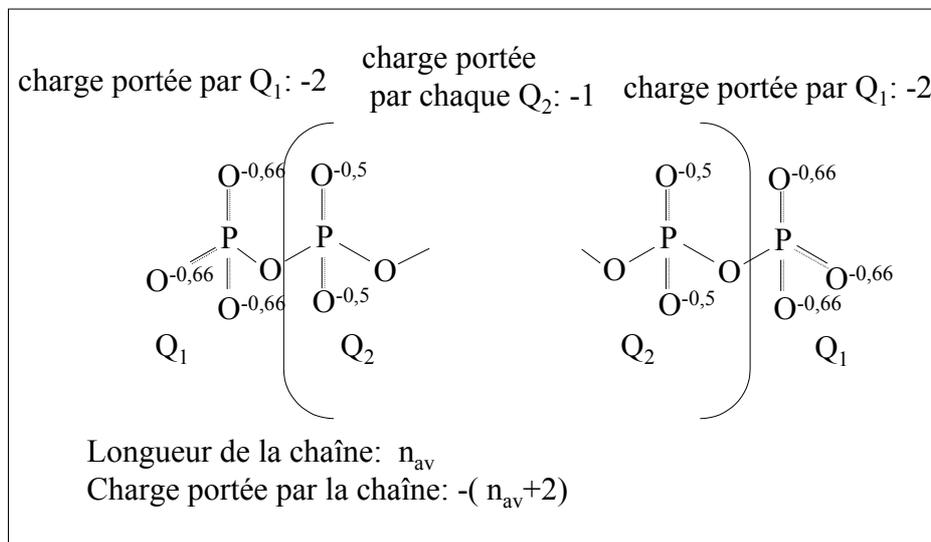


Figure II.5 : Charge portée par une chaîne de longueur n_{av}.

L’égalité des charges conduit à :

$$n_{av} = \frac{2}{\frac{\sum [M_i] q_i}{[P]} - 1} \quad (II.1)$$

Ainsi pour un système binaire $(MO)_x (P_2O_5)_{(1-x)}$ où le cation M a une charge q égale à +2 (cas des cations Zn^{2+} et Pb^{2+}), on a :

$$[P] = \frac{2(1-x)}{[P] + [O] + [M]} \quad (II.2)$$

$$[M] = \frac{x}{[P] + [O] + [M]} \quad (II.3)$$

d'où :

$$n_{av} = \frac{2(1-x)}{2x-1} \quad (II.4)$$

La longueur de chaîne s'exprime également en fonction du rapport $R = \frac{[MO]}{[P_2O_5]} = \frac{x}{1-x}$ d'où :

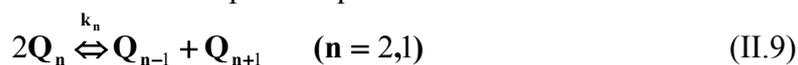
$$n_{av} = \frac{2}{R-1} \quad (II.5)$$

Distribution des espèces Q_n

Pour les systèmes binaires MO- P_2O_5 , la distribution des espèces Q_n , décrite par Van Wazer [25] s'effectue donc selon les réactions de dissociations suivantes :



Pour un cation modificateur, ce modèle prédit une distribution d'espèces binaires fixée par la composition (deux types de Q_n). En revanche, lorsque les liaisons M-O sont covalentes (M^{II} formateur de réseau), on attend une distribution aléatoire d'espèces due à des réactions de dissociation dans la phase liquide :



Les constantes d'équilibre k_n de ces réactions traduisent le rôle structural du cation M dans le verre. La distribution des chaînes étant dépendante de la concentration et de la nature du cation, il est possible de modéliser l'évolution de la distribution d'espèces Q_n en fonction de la composition à partir des quatre équations suivantes :

$$k_2 = \frac{[Q_3] \cdot [Q_1]}{[Q_2]^2} \quad (II.10)$$

$$k_1 = \frac{[Q_2] \cdot [Q_0]}{[Q_1]^2} \quad (II.11)$$

$$[Q_2] + 2[Q_1] + 3[Q_0] = q[M] \quad (II.12)$$

$$[Q_3] + [Q_2] + [Q_1] + [Q_0] = [P] \quad (II.13)$$

Ces deux dernières équations traduisent respectivement la neutralité électrique et la stœchiométrie du verre. Les deux types de distribution d'espèces Q_n sont représentées sur la Figure II.6.

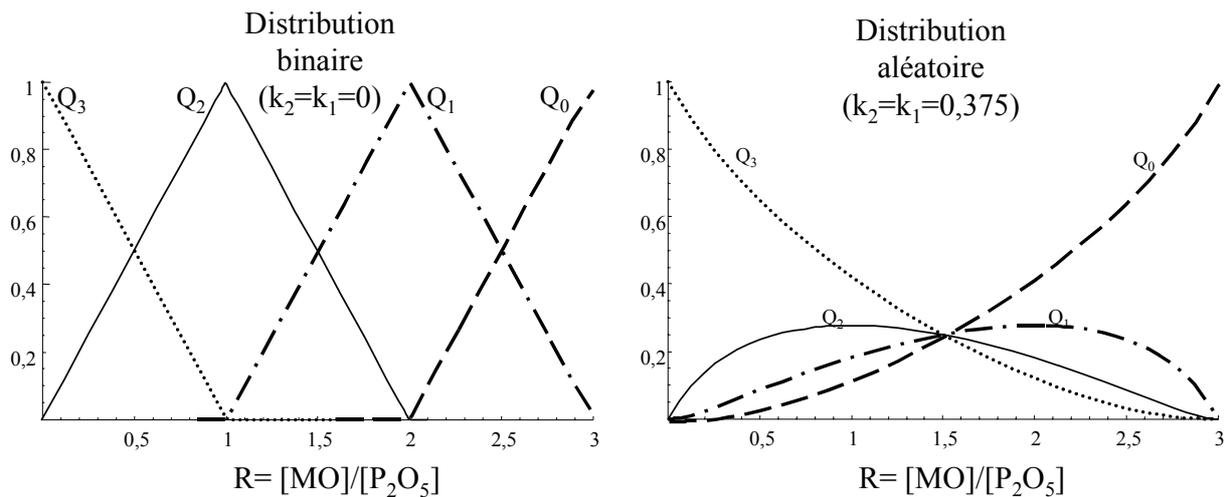


Figure II.6 : Distributions binaires et aléatoires des espèces Q_n dans les verres MO- P_2O_5 [30].

Le cas $k_n=0$ correspond à une distribution binaire des espèces Q_n , attendue dans le cas d'un cation purement modificateur de réseau (liaison ionique M-O). Le cas $k=0,375$ correspond à une distribution binomiale des espèces attendue dans le cas d'un cation formateur de réseau (liaison M-O covalente). L'évolution schématique de la structure du verre avec l'addition d'un cation M est représentée sur la figure II.7 dans le cas $k=0$ avec la nomenclature usuelle.

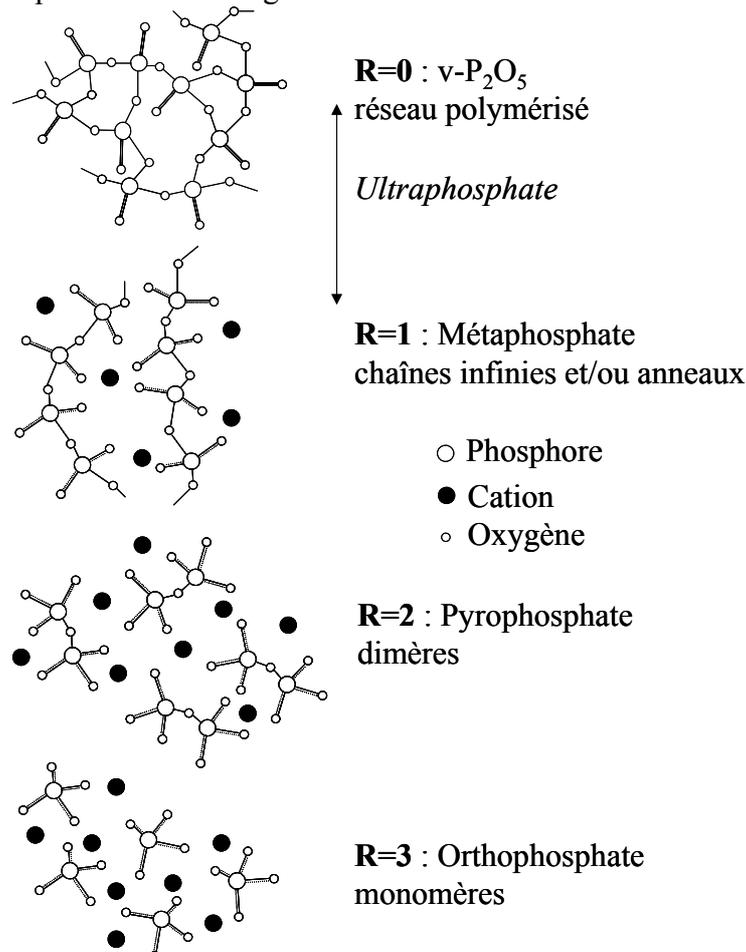


figure II.7 : Représentation schématique de l'évolution de la structure d'un verre de phosphate avec l'addition d'un cation M.

A partir de la mesure quantitative des différentes espèces Q_n , la RMN 1D de ^{31}P permet de construire ces diagrammes. Dans le cas $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$, la constante d'équilibre est nulle [26] montrant le rôle purement modificateur du sodium (liaison Na-O ionique). Par contre, dans le cas de $\text{PbO}-\text{P}_2\text{O}_5$ [27], la constante d'équilibre non nulle ($k_1 = 0,022$) traduit une augmentation de la covalence de la liaison Pb-O. Le plomb n'a pas un pur rôle de modificateur de réseau comme le sodium.

Il est également possible de déterminer ces constantes d'équilibre par la chromatographie liquide [10]. Pour cette dernière méthode, on obtient une statistique de taille de chaîne. En effet, contrairement aux verres de silicates qui se polymérisent ou dépolymérisent dans une solution aqueuse rendant impossible la comparaison entre les unités structurales présentes dans la solution et le verre, les chaînes et anneaux de phosphates, à partir d'une certaine concentration en cation modificateur, semblent stables en solution et ne s'hydrolysent que très lentement. Ainsi, Meadowcroft *et al.* [28] ont étudié la distribution des chaînes pour un rapport R égal à 1,7 dans le cas de binaire (avec $M = \text{Na}, \text{Li}, \text{Ca}$ et Zn). Il ressort de cette analyse deux caractéristiques principales : tout d'abord, la distribution de longueur de chaîne devient plus importante (k_1 augmente) et contient des chaînes de plus en plus longues à mesure que l'électronégativité δ du cation augmente ($\delta\text{Na} < \delta\text{Li} < \delta\text{Ca} < \delta\text{Zn}$) et d'autre part l'espèce Q_0 (tétraèdre PO_4 isolé) n'est pas présente dans le cas où le modificateur est un alcalin. Van Wazer avait prédit cette seconde caractéristique en supposant que l'anion PO_4^{3-} représentait une forte concentration locale de charges négatives qui ne pouvait pas être compensée par la faible coordinence des alcalins.

De façon générale, il semble que l'augmentation de la constante k_1 améliore la formation du verre en augmentant la distribution des chaînes dans la phase liquide. Ainsi, les pyrophosphates ayant une constante de dissociation importante (tels que les binaires contenant Zn, Cd ou Bi) forment des verres lors de la trempe alors que ceux ayant une faible constante (binaire contenant K, Na ou Li) cristallisent [29].

II.2.c. Connectivité P-P: la spectroscopie RMN MAS double quanta

La RMN du ^{31}P est une technique très utilisée dans les verres de phosphates pour sonder l'ordre local. Plus récemment, le développement des expériences 2D double quanta font de la RMN du solide une technique qui devient particulièrement attractive pour caractériser l'ordre dans la seconde sphère de coordinence. En effet, l'interaction dipolaire, fonction des distances internucléaires permet de déterminer la proximité spatiale de deux noyaux couplés et donc la connectivité du réseau atomique. L'obtention de spectres RMN haute résolution pour des solides implique nécessairement l'utilisation de la rotation à l'angle magique. Cette technique qui moyenne les parties anisotropes des interactions de premier ordre, élimine les couplages dipolaires. De ce fait, les interactions dipolaires doivent être réintroduites dans des conditions de rotation à l'angle magique par l'utilisation de différentes séquences. Les techniques de rotation à l'angle magique et de spectroscopie double quanta dipolaire en MAS sont décrites plus en détail dans le chapitre I, p.I.7. Le paragraphe suivant présente un exemple d'application de la RMN double quanta à un composé cristallin de référence : le pyrophosphate de magnésium.

Un composé cristallin de référence : le phosphate de magnésium $Mg_2P_2O_7$ [31]

Le pyrophosphate de magnésium $Mg_2P_2O_7$ possède deux structures cristallines présentées dans le Tableau II.5. Ces deux structures sont constituées de dimères $(P_2O_7)^{4-}$. Dans la phase β , le phosphore occupe un site cristallographique unique alors que dans la phase α , le dimère est constitué de deux sites Q_1 inéquivalents.

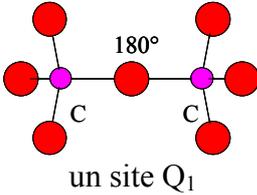
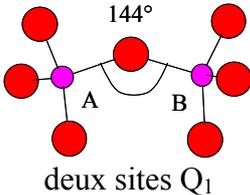
	β - $Mg_2P_2O_7$	α - $Mg_2P_2O_7$
Structure	<i>monoclinique</i>	<i>monoclinique</i>
Groupe d'espace	$C2/m$	$B2_1/c$
Paramètres de réseau	a=6,94 Å b=8,28 Å c=4,52 Å, $\beta=103,8^\circ$, Z=2	a=13,19 Å b=8,29 Å c=9,07 Å, $\beta=104,89^\circ$, Z=8
Représentation des dimères		
Références	[32]	[33]

Tableau II.5 : Structure des différentes phases cristallines du composé cristallin $Mg_2P_2O_7$.

La Figure II.8-b représente le spectre de résonance magnétique nucléaire en rotation à l'angle magique à une dimension (RMN MAS 1D) du composé cristallin $Mg_2P_2O_7$ biphasé des formes α et β . Ce spectre met en évidence trois raies isotropes à -14, -19 et -20,3 ppm associées aux espèces de type Q_1 . L'intensité des pics permet d'obtenir les quantités relatives des différentes espèces Q_1 présentes. Ainsi, les deux raies isotropes à -14 et -20,3 ppm, ayant un rapport d'intensité de un sont attribuées au dimère de la phase α et la raie isotrope à -19 ppm à la phase β .

Le spectre 2D de corrélation double quanta obtenu pour $Mg_2P_2O_7$ est représenté sur la Figure II.8-c. Rappelons (chapitre I) que le but de l'expérience est de corréler le spectre MAS un quantum, caractéristique des résonances individuelles du noyau ^{31}P , au spectre double quanta, caractéristique des résonances de paires d'atomes ^{31}P - ^{31}P relativement proches et couplés par l'interaction dipolaire. Sur le spectre 2D, une paire de noyaux couplés, ayant des fréquences ω_A et ω_B dans la dimension un quantum (ω_2), apparaît à la fréquence ($\omega_A + \omega_B$) dans la dimension double quanta (ω_1). Par conséquent, une cohérence double quanta impliquant deux sites distincts est mise en évidence par deux pics de corrélation de part et d'autre de la diagonale du spectre double quanta alors que un couplage entre deux sites équivalents se traduit par un seul pic sur la diagonale.

L'intensité des raies de résonance dans la dimension double quanta est proportionnelle au nombre de paires de noyaux couplés et au carré du couplage dipolaire. Dans les phosphates, les distances internucléaires P-P correspondant à une liaison P-O-P sont de l'ordre de 3 Å ce qui correspond à un couplage dipolaire de l'ordre de 750 Hz. Par ailleurs, les autres distances P-P dépassent 4 Å et correspondent à des couplages inférieurs à 300 Hz. Dans ces conditions, l'intensité des pics de corrélation associés aux paires de tétraèdres PO_4 chimiquement liés est environ quatre fois supérieure à celle des raies correspondant aux interactions dipolaires à

plus longue portée. Ce contraste d'intensité nous permet de décrire la connectivité chimique au travers d'informations sur la proximité spatiale.

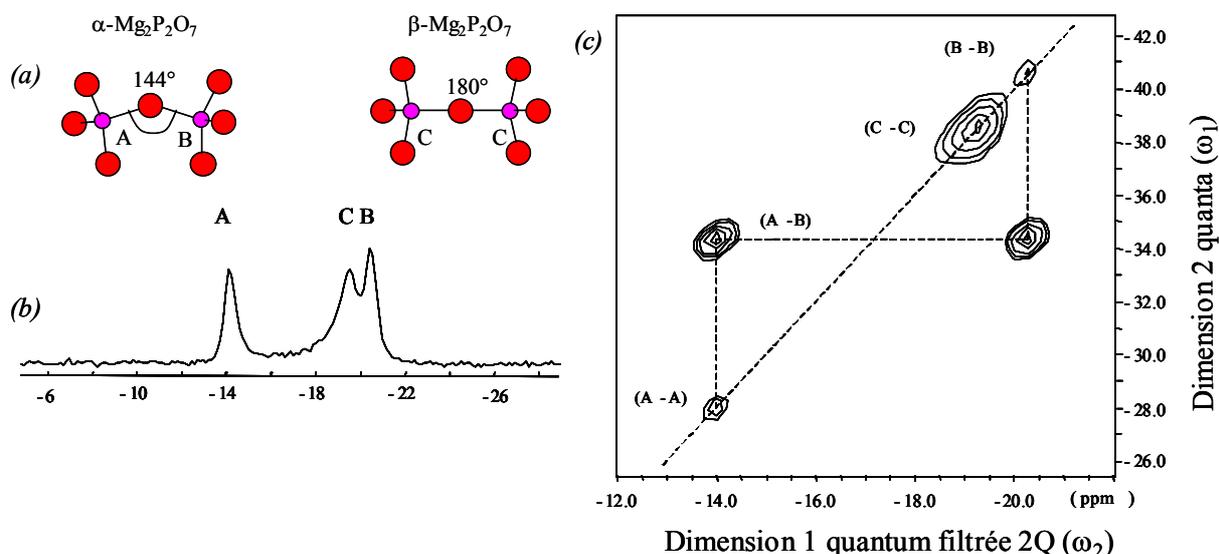


Figure II.8 : Représentation schématique des groupements $(P_2O_7)^{4-}$ dans $Mg_2P_2O_7$ (a), spectre RMN MAS 1D de ^{31}P (b) et spectre 2D de corrélation double quanta (c) appliquée au composé cristallin $Mg_2P_2O_7$ (mélange biphasé des formes α et β) d'après [31].

Sur le spectre 2D expérimental, on observe une raie d'autocorrélation intense (C-C) sur la diagonale du spectre à (-19,2 ; -38,4 ppm) qui correspond à un couplage entre deux sites Q_1 équivalents et qui est attribuée au dimère P_2O_7 de la phase β . Les deux pics intenses (A-B) situés hors de la diagonale à (-14 ; -34,3 ppm) et (-20,3 ; -34,3 ppm) sont caractéristiques d'un dimère P_2O_7 constitué de deux sites Q_1 inéquivalents et correspondent à la phase α . On notera également la présence des deux raies diagonales (A-A) et (B-B) de plus faibles intensités qui correspondent à des distances P-P plus importantes et traduisent la proximité spatiale des tétraèdres PO_4 identiques appartenant à des dimères voisins. Ces résultats sont en accord avec la structure et les distances interatomiques déterminées par diffraction des rayons X.

Site	P(A)	P(B)
P(A)	4,54 ; 5,45	3,02 ; 4,04 ; 4,93
P(B)	3,02 ; 4,04 ; 4,93	3,86 ; 4,55 ; 4,55 ; 4,61

Tableau II.6 : distances interatomiques P-P en Å jusqu'à 5 Å dans α - $Mg_2P_2O_7$ cristallin [33].

Ce type d'expérience est transposable dans le cas des verres [27, 34] et permet également d'établir un schéma de connectivité.

Dans la suite de ce travail, nous utiliserons la technique double quanta qui dans notre cas permet une description plus fine des structures cristallines et vitreuses. Par rapport à la chromatographie liquide, cette technique présente l'avantage de ne pas nécessiter la dissolution du verre en solution aqueuse pour obtenir une statistique de taille de chaîne. D'autres techniques donnent des informations sur la taille de chaîne, comme la spectroscopie Raman [35] qui sera utilisée dans ce travail. Nous pouvons également citer la spectroscopie XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) au seuil du phosphore utilisé par Li *et al.*[36] sur le composé Na_2O - SiO_2 - P_2O_5 montrant une longueur de chaîne comprise entre cinq et dix tétraèdres à la composition métaphosphate.

II.2.3. Apport des spectroscopies vibrationnelles à l'étude des verres de phosphates

II.3.2.a. Le spectre de vibrations des verres

La Figure II.9 représente les courbes de dispersion dans le cas d'un cristal à une dimension constitué de mailles diatomiques où l est le pas du réseau. Les gammes de fréquence de la réponse du matériau sont différentes selon la spectroscopie utilisée. Les spectroscopies Raman IR et Brillouin sondent respectivement les modes optiques et acoustiques à proximité immédiate du centre de zone ($q \approx 0$). La gamme de fréquence étudiée par la suite va de 10 à 5000cm^{-1} .

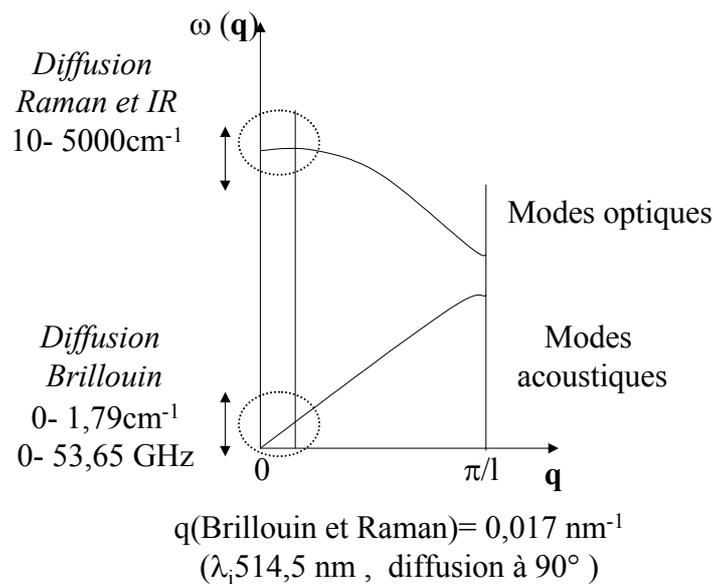


Figure II.9 : Zones de la courbe de dispersion étudiées par spectroscopie infrarouge, Raman et Brillouin.

Dans le cas des verres, l'interprétation des spectres de vibration est un problème très difficile à traiter rigoureusement. Aussi, l'approche s'effectue de façon expérimentale et pragmatique, d'une part par la comparaison de verres de compositions différentes, d'autre part par la comparaison avec les phases cristallines de même composition lorsqu'elles existent.

Pour cette dernière comparaison, nous pouvons reprendre pour exemple le cas du pentoxyde de phosphore vitreux et ses phases cristallines sur la Figure II.2. Dans le cas du verre, les raies sont beaucoup plus larges que dans le cas des cristaux et constituent une enveloppe des modes de vibrations du cristal. Il existe deux sources d'élargissement des spectres Raman qui sont représentées de façon très schématisée sur la Figure II.10. D'une part (figures a et b), on peut considérer que le verre est un réseau dont la périodicité est infinie. Nous avons donc un repliement des courbes de dispersion en centre de zone de Brillouin avec un nombre de branches de dispersion égal à $3N$ où N représente le nombre total d'atomes du système. Le spectre Raman représente une densité d'états (figure b) avec des bandes larges et asymétriques. D'autre part, le désordre local se traduit par une distribution des angles et des liaisons au sein des unités constituant le réseau vitreux et entre ces unités. Ce désordre statistique va engendrer un étalement en fréquences des courbes de dispersion (figures c et d) impliquant des bandes larges et des formes gaussiennes.

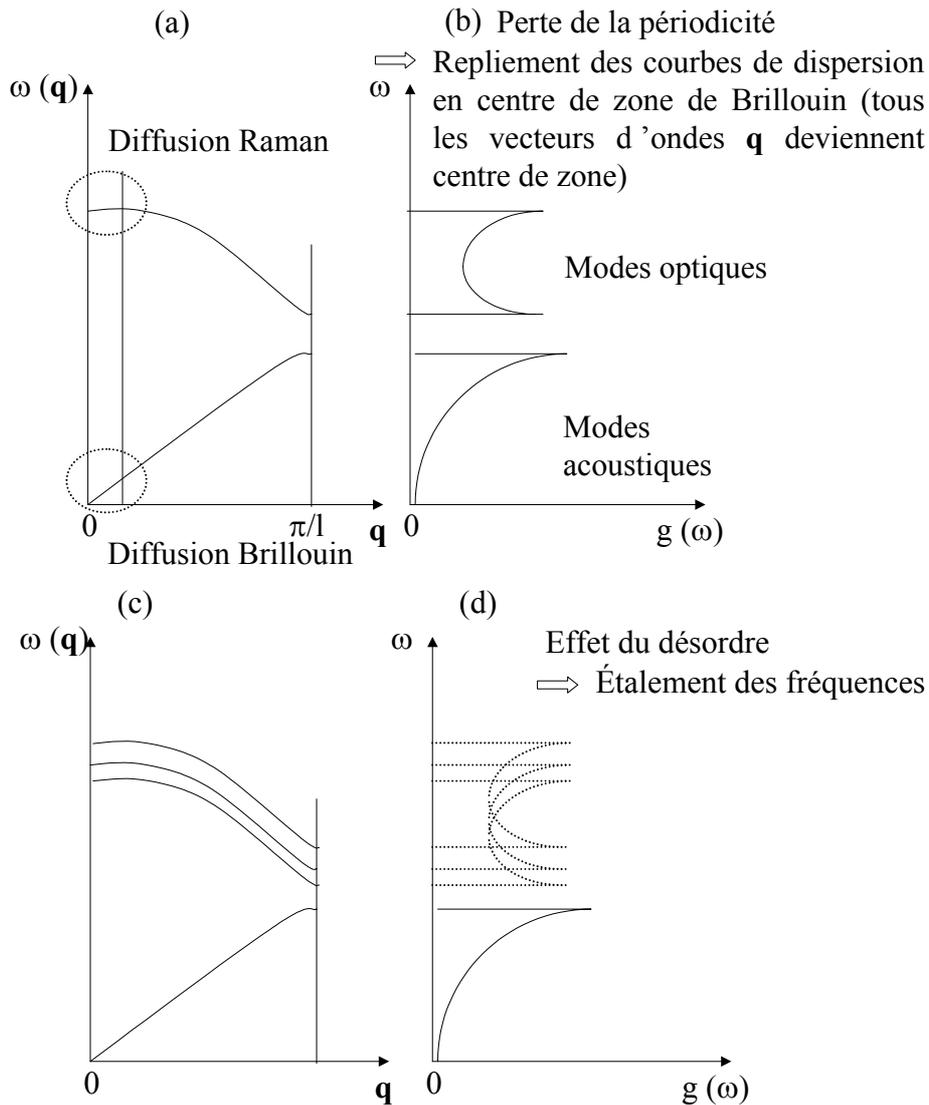


Figure II.10 : Représentation schématique des causes d'élargissement dans les spectres Raman.

Aussi, on pourrait penser que du fait de la redistribution de la densité d'état, les informations structurales sont perdues lorsque l'on passe du spectre du cristal au spectre du verre. Néanmoins, dans beaucoup de cas, les spectres infrarouge et Raman des verres forment une enveloppe large des spectres cristallins correspondants et la comparaison des spectres du verre et du cristal de même composition est indispensable pour l'interprétation des spectres vitreux. Il existe cependant des cas où les phases cristallines et le verre de même stoechiométrie possèdent des structures différentes et donc des spectres vibrationnels différents (cas de SiP_2O_7 [37]).

II.3.2.b. Description du spectre vibrationnel

Dans le spectre de vibration des verres, on distingue très clairement différentes bandes plus ou moins larges, intenses et symétriques. D'une façon générale, les spectres Raman et IR présentent trois régions dont la gamme de fréquences peut être différente selon la composition du verre. Nous indiquons ici les gammes de fréquences relatives aux composés phosphates :

- Entre 900 et 1250 cm^{-1} : les modes de vibrations des liaisons de type P-O au sein de l'entité PO_4 ou de polyanions.
- Entre 400 et 700 cm^{-1} , les modes de vibrations de déformation des angles O-P-O
- Entre 50 et 400 cm^{-1} , les vibrations externes et de réseau.

Cette description simplifiée du spectre se justifie du fait que les constantes de force mises en jeu dans les vibrations internes sont plus importantes que celles des vibrations externes. A basses fréquences ($<150\text{cm}^{-1}$), les spectres Raman présentent une caractéristique propre aux composés amorphes appelée pic boson. Il s'agit d'une bande large asymétrique qui n'existe pas dans le spectre des composés cristallins et dont nous parlerons plus en détails dans le paragraphe II.3.2.d.

II.3.2.c. Cas des verres de phosphates

L'unité de base dans les composés de phosphates est le tétraèdre PO_4 . Le groupe ponctuel de l'entité libre est T_d . La molécule possède donc quatre modes de vibrations représentés sur la Figure II.11.

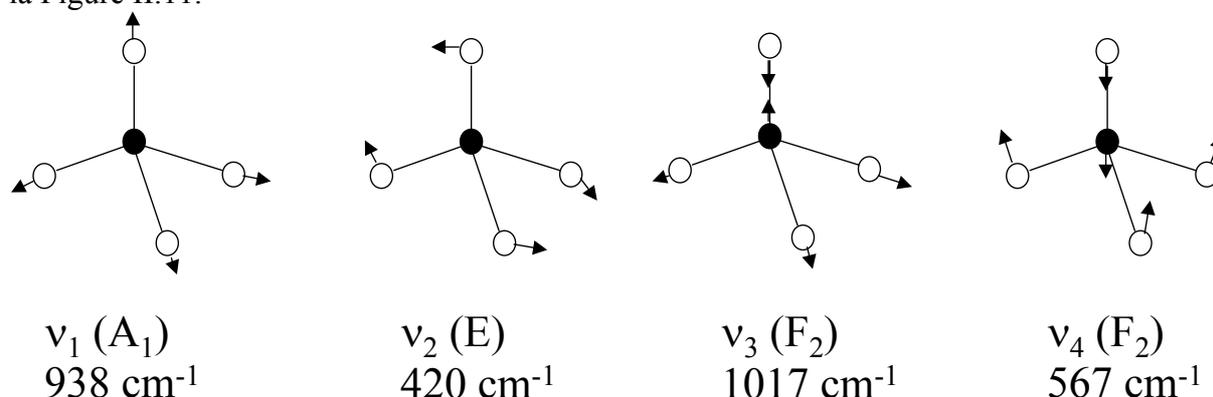


Figure II.11 : Modes normaux de vibrations de l'entité PO_4 d'après [38].

Les quatre modes sont actifs Raman alors que seuls les modes v_3 et v_4 sont actifs en infrarouge. Mais dans les verres et les cristaux, mis à part les cristaux d'orthophosphates, cette molécule ne sera pas isolée. Or, la vibration d'étirement d'un poly-anion n'implique pas nécessairement le déplacement de tous les oxygènes entrant dans le polyèdre PO_4 qui constitue le réseau vitreux. Les groupes structuraux tels que oxygène pontant, groupes terminaux constitués d'oxygène non pontant peuvent différer de façon importante dans les constantes de force provoquant des modes de vibrations d'étirement propre à ces groupes. Ainsi, les cristaux et les verres de phosphates sont traités dans le cas des spectroscopies vibrationnelles en termes de vibrations d'oxygène pontant P-O-P et de groupe terminaux $(\text{PO}_m)^n$ plutôt qu'en terme de polyèdre Q_n . Ces entités sont décrites sur la figure II.12 pour une fraction molaire de P_2O_5 inférieure à 0,5. Cette division vibrationnelle du réseau en vibration de fragments est pragmatique car il est difficile de dire a priori quel sera le meilleur

choix de découpage pour l'interprétation du spectre. La Figure II.13 donne la gamme de fréquence dans laquelle on peut trouver ces modes de vibrations.

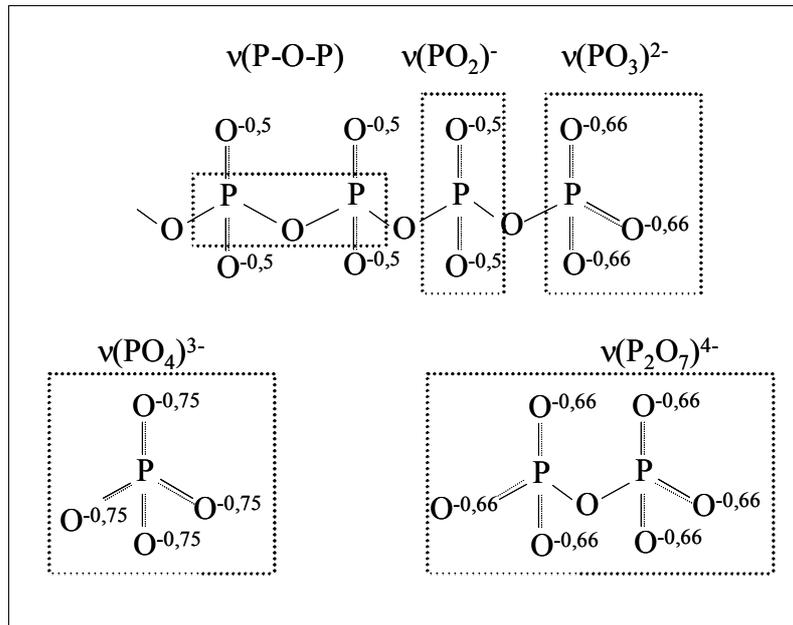


figure II.12 : Représentation schématique des groupements structuraux dont les vibrations permettent d'interpréter les spectres Raman et infrarouge.

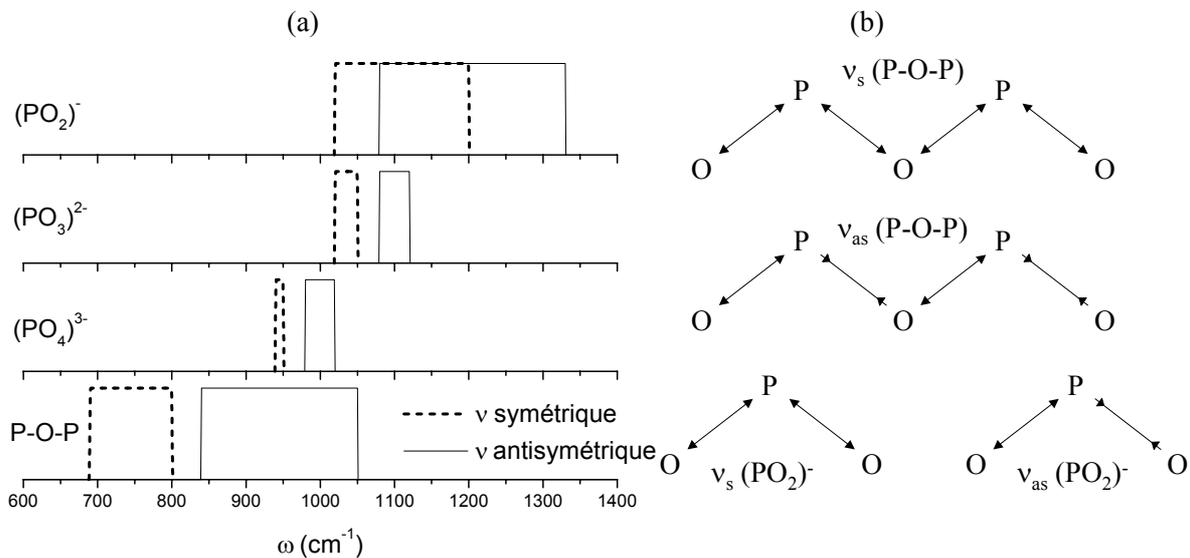


Figure II.13 : Gamme de fréquences caractéristique des modes de vibrations Raman et IR dans les verres de phosphates avec une fraction molaire de P_2O_5 inférieure à 0,5 selon Efimov [39](a), représentation schématique des modes de vibrations selon Rouse *et al.*[40](b).

Les spectroscopies Raman et infrarouge permettent donc de connaître les différentes unités présentes dans le verre. Comme nous l'avons dit précédemment, le spectre du verre représenterait en partie la densité d'état de son homologue cristallin. En général, les spectroscopies optiques ne donnent pas une mesure directe de la densité d'états. En effet, les coefficients de couplage entre les spectres optiques et la densité d'états vibrationnels semblent

dépendre fortement de la fréquence de vibration (voir le paragraphe II3.2.d). Par ailleurs Gervais *et al* [41] ont montré que les spectres infrarouge et Raman ne présentent pas de coïncidences, à l'exception de coïncidences fortuites. Alors que la spectroscopie infrarouge sonde les vibrations polaires, la diffusion Raman sonde les modes non- polaires. Ces derniers ont un caractère plus local que les vibrations polaires. C'est pourquoi, pour avoir une image vibrationnelle complète, il est préférable de pratiquer ces deux spectroscopies.

Le traitement des données Raman et infrarouge est présenté dans le chapitre I. Nous allons maintenant parler plus précisément des parties Raman basse fréquence et infrarouge lointain. La partie Raman basse fréquence est associée au pic boson qui est relié à l'ordre à moyenne distance dans les verres. L'infrarouge lointain permet, de son côté, de sonder les vibrations du cation modificateur et d'en tirer des informations sur son environnement.

II3.2.d. La diffusion Raman basse fréquence

La principale caractéristique universelle des spectres Raman basse fréquence des composés amorphes est l'existence d'un excès de diffusion, par rapport aux spectres des cristaux, appelé pic boson. Sa forme est la même pour tous les verres et est indépendante de la composition chimique [42].

L'intensité de diffusion Raman basse fréquence I est donnée par l'expression de Shuker et Gammon [43] couramment utilisée :

$$I(\omega) = C(\omega)g(\omega) \quad (\text{II.14})$$

$C(\omega)$: coefficient de couplage lumière vibration.

$g(\omega)$: densité de modes de vibration.

Auparavant, on pensait, selon le modèle de Martin et Brenig [44], que le pic boson reflétait les variations du coefficient de couplage C . Mais aujourd'hui la diffusion inélastique des neutrons permet de mesurer directement la densité d'états g et de comparer ces données avec les données de diffusion Raman. Ainsi, après la détermination de la densité d'état pour les verres silicatés, il a été montré que la principale contribution au pic boson était un excès de densité d'états par rapport au modèle de Debye (variation en ω^2 de la densité d'état). Néanmoins, la dépendance du coefficient de couplage avec la fréquence n'est pas encore très bien définie que ce soit du point de vue théorique ou expérimental [45].

La littérature concernant l'origine de cet excès de densité d'états est extrêmement abondante et reste d'actualité. Nous allons présenter rapidement quelques modèles.

Quelques interprétations sur l'origine de l'excès de densité d'états

Excès de densité d'états relié aux modes propres d'agrégats de taille nanométrique

En utilisant l'approximation d'un corps élastique, les vibrations d'une particule et l'influence de son environnement sur ses vibrations ont été étudiées [46]. Les résultats théoriques ont montré qu'il existait pour cette particule des modes basses fréquences de fréquence inversement proportionnelle à sa taille :

$$\omega_0 = S \frac{v}{2ac} \quad (\text{II.15})$$

où v et c sont respectivement les vitesses du son et de la lumière, $2a$ le diamètre des particules et S un facteur dépendant de la géométrie de la particule (0,8 pour une forme sphérique et 0,5

pour une forme linéaire). Ce résultat a été confirmé expérimentalement dans un verre de composition proche de la cordiérite contenant des microcristallites. En reliant le maximum du pic boson aux modes propres de ces particules, Duval *et al.* [47] ont mesuré la taille des microcristallites à partir de la position du maximum du pic boson. Ces mesures sont en accord avec les tailles de cristallites déterminées par diffusion de neutrons aux petits angles.

La présence du pic boson dans les milieux amorphes a pu alors être interprétée comme une preuve de la mosaïcité de la structure: le verre est composé de clusters où les atomes sont fortement liés à l'intérieur de celui ci mais avec une connexion entre clusters moins forte. Toutefois la présence, dans les verres, de ces clusters n'a pas été mise en évidence, jusqu'à présent, que ce soit par microscopie électronique ou diffusion des neutrons aux petits angles. Si ces expériences remettent en cause l'existence d'hétérogénéités reliées à la densité, le modèle suivant suppose la présence d'hétérogénéités de cohésion à l'échelle nanométrique

Excès de densité d'états relié aux modes de vibrations de régions plus ou moins cohésives de taille nanométrique [48]

Selon ce modèle, le réseau vitreux contient des défauts qui ségréguent la structure en domaines appelés « blobs » par Duval. La liaison entre deux atomes de deux blobs voisins est plus faible que celle entre deux atomes à l'intérieur d'un même domaine. La dynamique vibrationnelle peut ainsi être divisée en deux régimes : le régime basses fréquences concerne le mouvement des domaines les uns par rapport aux autres et le régime hautes fréquences concerne les vibrations à l'intérieur du domaine. La densité d'état est modélisée par le modèle de Debye (en ω^2) dans le premier domaine où les vibrations sont délocalisées et par ω^d dans le second où d représente la dimension fractale de ces domaines. Ces domaines n'ont pas une forme simple et consistent en chaînes plus ou moins ramifiées. Ici encore l'équation II.15 qui relie la taille des domaines au maximum du pic boson peut être appliquée. La largeur du pic boson est reliée à la distribution de ces domaines. La principale difficulté de ce modèle réside dans le fait qu'il est difficile de confirmer par d'autres techniques l'existence de tels domaines.

Excès de densité d'états relié aux potentiels mous présents dans le verre [49]

L'excès de densité d'état à l'origine du pic boson est également responsable du comportement de la capacité calorifique des verres à très basses températures (ainsi que de la conductivité thermique). En effet, aux températures inférieures à 2 K, les capacités calorifiques des verres varient linéairement avec la température et non pas en T^3 conformément à la théorie de Debye. Le modèle actuellement le plus utilisé pour expliquer ce phénomène est celui de Anderson *et al.* [50]. La principale hypothèse du modèle suppose l'existence d'un certain nombre d'atomes (ou groupes d'atomes) qui se répartissent dans deux positions d'équilibre correspondant aux minima d'un double puits de potentiel asymétrique. Le mouvement de tels atomes est décrit approximativement comme une oscillation autour de l'un des deux minima. Les barrières de potentiel sont suffisamment basses pour permettre des transitions par effet tunnel. Ce modèle donne pour la capacité calorifique un terme linéaire en fonction de la température. Néanmoins il ne parvient pas à expliquer le comportement aux températures comprises entre 2 et 10°K ce qui indique la présence d'autres types de modes basses fréquences coexistant avec les ondes sonores. Ces modes basses fréquences sont ceux d'un oscillateur harmonique, avec l'apparition d'une anharmonicité lorsque la température augmente. Pour rendre compte des deux phénomènes, le modèle du potentiel mou introduit un potentiel anharmonique quadratique. Ce modèle suppose que la dynamique des verres est caractérisée par la présence de fortes excitations localisées qui coexistent avec les ondes

sonores (modes non localisés). La lumière diffusée est due à la somme des contributions indépendantes des différents sites où réside le potentiel mou. Ces modes mous impliquent des chaînes et/ou des anneaux de l'ordre d'une vingtaine d'atomes (l'effet tunnel impliquant autant d'atomes n'est pas ce que l'on trouve dans le cas des cristaux où le mouvement est localisé à un atome et son premier voisin mais ce modèle est confirmé par des simulations numériques [51]). Ce modèle présente l'avantage de rendre compte théoriquement du mécanisme de diffusion de la lumière mais il est assez difficile de « voir » ce qui se passe physiquement derrière ces équations et de justifier la forme quadratique du potentiel.

Excès de densité d'états relié à l'impossibilité des phonons acoustiques à se propager dans la structure [52]

Le point essentiel de ce modèle est qu'il existe pour tous les solides non- cristallins une longueur, R , caractéristique de l'ordre à moyenne distance. Au delà de cette distance, le verre devient suffisamment désordonné pour être isotrope. Ainsi, dans les verres, il existe des domaines qui révèlent des fluctuations locales (de densité et/ou de composition) qui sont caractérisés par un diamètre égal à $2R$ (chaque atome est au centre d'un domaine). A grande échelle ($\lambda \gg 2R$), le verre est homogène ce qui signifie que les phonons acoustiques peuvent se propager dans ce matériau. Lorsque la longueur d'onde diminue et s'approche de la taille l des inhomogénéités, les domaines se comportent comme des centres diffusants. Cette diffusion Rayleigh de l'onde plane amène un libre parcours moyen, L (calculé à partir des mesures de largeur de raie), dépendant de la fréquence selon ω^4 . Selon le critère de Ioffe-Regel, l'onde cesse de se propager lorsque sa longueur d'onde devient du même ordre que son libre parcours moyen $qL \approx 1$. Cette valeur limite est selon le modèle comparable à la taille des domaines ($L=2R$) et, si on suppose une relation de dispersion linéaire ($\omega=q v_s$ où v_s est la vitesse du son), alors la fréquence à laquelle on aura soit des modes localisés soit des excitations diffuses sans vecteur d'onde défini sera $\omega_0= v_s/2R$. Il est intéressant de remarquer que l'on retrouve la formule II.15 utilisée dans les modèles précédents.

Théoriquement, avec le désordre, la diffusion Rayleigh des ondes acoustiques amène une dépendance non linéaire de la largeur de raie en fonction de ω pour des ondes planes lorsque $\omega < \omega_{IR}$ (fréquence de Ioffe- Regel) et, pour $\omega > \omega_{IR}$, cette dépendance doit être linéaire. Toutefois, il est difficile expérimentalement d'aller sonder la zone des courbes de dispersion où l'on s'attend à trouver la limite de Ioffe- Regel (fréquence de l'ordre du THz). Les expériences de diffusion inélastique de neutrons par les phonons acoustiques et de diffusion inélastique des rayons X le permettent (l'idéal étant de pouvoir observer continûment l'évolution en largeur et en position des raies Brillouin avec le vecteur d'onde acoustique \mathbf{q}_A) mais les différentes simulations possibles peuvent parvenir à des résultats contradictoires. Ainsi, le facteur de structure obtenu à partir des spectres de diffusion inélastique des rayons X sur la silice vitreuse d'une part par Benassi *et al.* [54] et d'autre part par Foret *et al.* [53] est simulé de deux façons différentes selon que l'on considère l'élargissement des modes acoustiques issu de la fluctuation spatiale de la densité et du tenseur élastique (dépendance spatiale de ces deux termes) ou que l'on considère l'élargissement issu de l'amortissement des ondes par un couplage avec d'autres modes. Pour une discussion plus détaillée, on pourra se référer à l'article de Vacher *et al.*[55].

Enfin, nous présentons un dernier modèle très simple et qui, de façon surprenante, rend compte de la forme du pic boson.

Modèle de vibrations aléatoires

Ce modèle est basé sur une simulation numérique où les atomes occupent des positions bien définies (comme dans un cristal) et sont reliés entre eux par des oscillateurs harmoniques possédant une distribution aléatoire de la constante de force. Avec une distribution adéquate, on peut rendre compte de la position, de la forme, et de certaines propriétés du pic boson (son évolution avec la pression par exemple [56]). Le problème de ce modèle réside dans le choix et la justification de la fonction de distribution.

Modélisation du pic boson

Le pic boson est généralement situé entre 10 et 100 cm^{-1} selon les matériaux. Après les corrections dues aux effets de populations thermiques (correction de Bose Einstein) et de diffusion de la lumière (loi en λ^4), le profil du pic est asymétrique. Cette forme est généralement décrite par une fonction lognormale [57]. La Figure II.14 présente le spectre de diffusion Raman corrigé du facteur de diffusion de la lumière et du facteur de Bose-Einstein entre 0 et 400 cm^{-1} dans le cas d'un verre binaire $(\text{PbO})_{0,5}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0,5}$. Cette forme est commune à tout les verres quelque soit la composition, seules la fréquence de son maximum, son intensité et sa largeur varient avec la composition.

Loi lognormale:

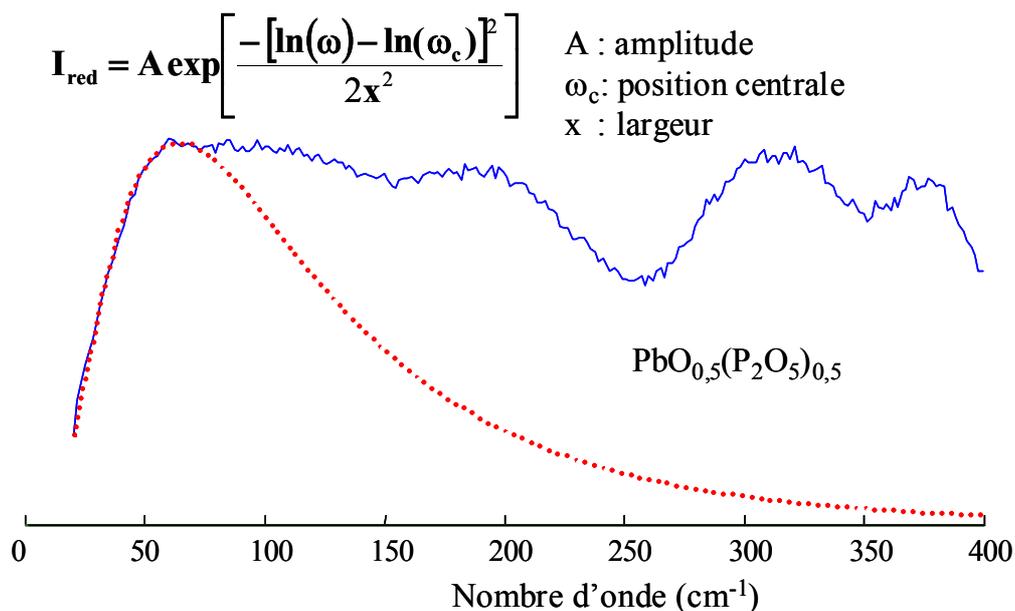


Figure II.14 : Simulation du pic boson par une fonction lognormale.

Comparaison entre les données Brillouin et le pic boson

Ainsi selon certains modèles, le pic boson est relié à la présence de domaines, dans les milieux amorphes, de l'ordre du nanomètre. Or c'est précisément à cette échelle de distance, qui va typiquement de la seconde sphère de coordinence à quelques nanomètres, que se situe sans doute la partie caractéristique de l'organisation des structures rencontrées dans les verres qui permet d'établir un lien entre propriétés microscopiques et macroscopiques. De son côté, la diffusion Brillouin donne des informations sur les propriétés macroscopiques des verres par la détermination des constantes élastiques et de la vitesse du son qui, couplée à la position du

maximum du pic boson, permet d'obtenir la taille des domaines (relation II.15). Il apparaît donc utile de comparer l'influence de la composition chimique à la fois sur la partie basses fréquences du spectre Raman et sur le spectre de diffusion Brillouin. Ainsi, la comparaison effectuée sur des verres de type $(\text{SiO}_2)_{(1-x)} - (\text{Na}_2\text{O})_x$ [58] a montré une évolution avec la composition semblable entre la position du pic boson et les constantes élastiques. Deux domaines de compositions ont été ainsi mis en évidence par ces deux techniques.

De même, les études en température réalisées sur des métaphosphates d'yttrium et de lanthanides [59] ont montré que le déplacement Brillouin et la position en fréquence du maximum du pic boson se déplacent vers les basses fréquences lorsque la température approche la température de transition vitreuse. Bien qu'il soit encore difficile de relier les phénomènes observés par les diffusions Raman (approche microscopique) et Brillouin (approche macroscopique), les résultats semblent montrer qu'il existe un lien entre l'aspect microscopique et macroscopique du verre.

II.3.2.e. L'infrarouge lointain

Les cations modificateurs agissent comme liant sur le réseau formateur par leur interaction avec les oxygènes non- pontants. Les vibrations du cation modificateur en plus des vibrations du réseau formateur sont mises en évidence par les spectres infrarouge des verres. Dans les verres d'oxydes, la région haute fréquence est caractéristique des vibrations du formateur de réseau et est relativement insensible à la nature du cation modificateur. Par contre, une bande intense dépendante de la nature du cation modificateur, est observée aux fréquences inférieures à 500cm^{-1} . Cette bande est attribuée, selon Exarhos *et al.* [60], à la vibration du cation modificateur dans sa cage d'oxygène. La position de cette bande dépend fortement de la charge et de la masse du cation. Il peut exister plusieurs bandes si le cation modificateur se trouve dans plusieurs états d'oxydation ou dans des coordinences différentes [62]. Ces modes de vibrations sont également présents dans les cristaux et la bande observée dans le verre constitue une enveloppe des modes de vibrations du cation dans le cristal [61].

Dans le cadre de l'oscillateur harmonique, on peut évaluer la constante de force de l'oscillateur cation- oxygènes par :

$$k = \mu \omega_M^2 \quad (\text{II.16})$$

où μ est la masse réduite du polyèdre formé par le cation et ses oxygènes. Cette interaction entre le cation et sa cage d'oxygènes pilote en partie certaines propriétés du verre telle que la température de transition vitreuse. Les réarrangements moléculaires deviennent possible à T_g lorsque l'énergie thermique disponible devient comparable à l'énergie d'interaction entre le cation et les oxygènes. Exarhos *et al.* ont ainsi observé que la constante de force augmentait linéairement avec la température de transition vitreuse dans les composés métaphosphates.

Pour comprendre ces interactions, un modèle basé sur une version simplifiée du potentiel de Born- Mayer a été développé par Nelson *et al.* [62]. Il montre ainsi que la position en

fréquence de la vibration ω_M du cation modificateur varie linéairement avec $\sqrt{\frac{q_M}{MR_{MO}^3}}$ pour

une teneur en formateur de réseau constante, d'où :

$$\omega_M \propto \left(\frac{q_M}{MR_{MO}^3} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.17})$$

où q_M est la charge du cation, M sa masse et R_{MO} , la distance cation oxygène. La distance R_{MO} est prise égale à celle mesurée dans les composés cristallins correspondants ou à la somme des rayons ioniques. Cette relation a été vérifiée expérimentalement sur la plupart des composés métaphosphates. Dans certains cas, des écarts à la relation ci dessus sont trouvés, notamment pour les petits cations (Li^+ , Mg^{2+} , Al^{3+}), et interprétés comme un changement dans l'environnement local par rapport au cristal (changement dans la distance R_{MO}).

Une évolution de la fréquence ω_M est également observée lorsque la teneur en modificateur de réseau varie. Ainsi, Trap *et al* [63] ont montré que ω_M augmente lorsque la composition évolue d'un métaphosphate (fraction molaire de P_2O_5 égale à 0,5) vers un pyrophosphate (fraction molaire de P_2O_5 égale à 0,66). Cette évolution traduit une augmentation de la force d'oscillateur cation- oxygènes lorsque la teneur en modificateur augmente.

Ainsi, l'étude du spectre infrarouge lointain va nous permettre de sonder le cation modificateur et son environnement.

Nous avons donc montré en quoi les spectroscopies vibrationnelles, Raman, infrarouge et Brillouin, ainsi que la résonance magnétique nucléaire, apportent des renseignements complémentaires sur la structure du verre.

Références

- [1] P. Richet, in *L'âge du verre*, edited by Gallimard, 2000.
- [2] J. Zarzycki, *Les verres et l'état vitreux*, edited by Masson, 1982.
- [3] W.H. Zachariasen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **54** (1932) 3841-3851.
- [4] Y.B. Peng, D.E. Day, *Glass Technol.*, **32** (1991) 166-173.
- [5] G.W. Longman, G.D. Wignall, *J. Mater. Sci.*, **8** (1973) 212-220.
- [6] F.J. Ryerson, P.C. Hess, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44** (1980) 611-624.
- [7] B.C. Sales, L.A. Boatner, *Science*, **226** (1984) 45-48.
- [8] R. Marchand, D. Agliz, L. Boukbir, A. Quémerais, *J. Non-Cryst. Solids*, **103** (1988) 35.
- [9] A. Le Sauze, L. Montagne, G. Palavit, F. Fayon, R. Marchand, *J. Non-Cryst. Solids*, **263&264** (2000) 139-145.
- [10] B.C. Sales, L.A. Boatner, *J. Non-Cryst. Solids*, **79** (1986) 83-116.
- [11] L.L. Hench, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** (1998) 1705-1728.
- [12] H. Scholze, in *Le Verre, Nature, structure et propriétés*, edited by Institut du Verre, 1980.
- [13] R.K. Brow, *J. Non-Cryst. Solids*, **222** (1997) 396-406.
- [14] G. Kurz, S. Bressan, *Schott info*, **111** (1999) 16-19.
- [15] S. Duquesne, M. Le Bras, S. Bourbigot, R. Delobel, *Phosphorus Research Bulletin*, **10** (1999) 88-93.
- [16] H.C.J. de Decker, C.H. MacGillavry, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas Belgique*, **60** (1941) 153-175.
- [17] D. Stachel, I. Svoboda, H. Fuess, *Acta Crystallogr. C*, **51** (1995) 1049.
- [18] E.H. Arbib, B. Elouadi, J.P. Cheminade, J. Darriet, *J. Solid State Chem.*, **127** (1996) 350-353.
- [19] A.R. Grimmer, G.U. Wolf, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **28** (1991) 221-232.
- [20] K. Suzuya, D.L. Price, C.-K. Loong, S.W. Martin, *J. Non-Cryst. Solids*, **232-234** (1998) 650-657.
- [21] U. Hoppe, R. Kranold, D. Stachel, A. Barz, A.C. Hannon, *Z. Naturforsch.*, **55** (2000) 369-380.
- [22] K. Meyer, *J. Non-Cryst. Solids*, **209** (1997) 227-239.
- [23] F.L. Galeener, J.C. Mikkelsen, Jr., *Solid State Commun.*, **30** (1979) 505-510.
- [24] J.J. Hudgens, S.W. Martin, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** (1993) 1691-1696.
- [25] J.R. Van Wazer, in *Phosphorus and its Compounds*, Interscience, New York, 1958.
- [26] R.K. Brow, R.J. Kirkpatrick, G.L. Turner, *J. Non-Cryst. Solids*, **116** (1990) 39-45.
- [27] F. Fayon, C. Bessada, J.P. Coutures, D. Massiot, *Inorg. Chem.*, **38** (1999) 5212-5218.
- [28] T.R. Meadowcroft, F.D. Richardson, *Trans. Faraday Soc.*, **61** (1965) 54-70.
- [29] R.K. Brow, D.R. Tallant, S.T. Myers, C.C. Phifer, *J. Non-Cryst. Solids*, **191** (1995) 45-55.
- [30] S.W. Martin, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **28** (1991) 163-205.
- [31] F. Fayon, *Thèse de l'Université d'Orléans*, 1998.
- [32] J.C. Calvo, *Can. J. Chem.*, **43** (1965) 1139.
- [33] J.C. Calvo, *Acta Cryst.*, **23** (1967) 289-295.
- [34] F. Fayon, D. Massiot, K. Suzuya, D.L. Price, *J. Non-Cryst. Solids*, **283** (2001) 88-94.
- [35] M. Tatsumisago, Y. Kowada, T. Minami, *Phys. Chem. Glasses*, **29** (1988) 63-66.
- [36] D. Li, G.M. Bancroft, M. Kasrai, M.E. Fleet, R.A. Secco, X.H. Feng, K.H. Tan, *Am. Mineral.*, **79** (1994) 785-788.
- [37] R.A. Condrate Sr, *J. Non-Cryst. Solids*, **84** (1986) 26-33.

- [38] K. Nakamoto, in *Infrared spectra of Inorganic and coordination Compounds*, edited by Wiley-Interscience, New York, 1997.
- [39] E. Efimov, *J. Non-Cryst. Solids*, **209** (1997) 209-226.
- [40] G.B. Rouse, P.J. Miller, W.M. Risen, *J. Non-Cryst. Solids*, **28** (1978) 193-207.
- [41] F. Gervais, C. Lagrange, A. Blin, M. Aliari, G. Hauret, J.P. Coutures, M. Leroux, *J. Non-Cryst. Solids*, **119** (1990) 79-88.
- [42] V.K. Malinovsky, A.P. Sokolov, *Solid State Commun.*, **57** (1986) 757-761.
- [43] R.S. Shuker, R.W. Gammon, *Phys. Rev. Lett.*, **25** (1970) 222-225.
- [44] A.J. Martin, W. Brenig, *Phys. Stat. Sol. b*, **64** (1974) 163-172.
- [45] S.N. Yannopoulos, G.N. Papatheodorou, *Phys. Rev. B*, **62** (2000) 3728-3734.
- [46] A. Tamura, K. Higeta, T. Ichinokawa, *J. Phys. Condens. Matter*, **15**(1982) 4975-4991.
- [47] E. Duval, A. Boukenter, B. Champagnon, *Phys. Rev. Lett.*, **56** (1986) 2052-2055.
- [48] E. Duval, A. Boukenter, T. Achibat, *J. Phys. Condens. Matter*, **2** (1990) 10227-10234.
- [49] V.L. Gurevich, D.A. Parshin, J. Pelous, H.R. Schober, *Phys. Rev. B*, **48** (1993) 16318-16331.
- [50] P.W. Anderson, B.I. Halperin, C.M. Varma, *Phil. Mag. B*, **25** (1972) 1-9.
- [51] U. Buchenau, Y.M. Galperin, V.L. Gurevich, H.R. Schober, *Phys. Rev. B*, **43** (1991) 5039-5045.
- [52] S.R. Elliot, *Europhys. Lett.*, **19** (1992) 201-206.
- [53] M. Foret, E. Courtens, R. Vacher, J.B. Suck, *Phys. Rev. Lett.*, **77** (1996) 3831-3834.
- [54] P. Benassi, M. Krisch, C. Masciovecchio, G. Monaco, G. Ruocco, F. Sette, R. Verbeni, *Phys. Rev. Lett.*, **77** (1996) 3835-3838.
- [55] R. Vacher, E. Courtens, M. Foret, *Phil. Mag. B*, **79** (1999) 1763-1774.
- [56] J.W. Kantelhardt, S. Russ, A. Bunde, *Phys. Rev. B*, **63** (2001) 64302-64306.
- [57] I. Pocsik, M. Koos, *Solid State Commun.*, **74**(1990) 1253-1256.
- [58] Y. Vaills, Y. Luspain, G. Hauret, *Fundamentals of Glass Science and Technology*, Proceedings of the Fourth ESG Conference, Vaxjo, Sweden, (1997) 150-157.
- [59] A. Fontana, A. Leonardi, F. Rave, G. D'Angelo, G. Carini, G. Tripodo, G.A. Saunders, *J. Non-Cryst. Solids*, **196** (1996) 357-366.
- [60] G.J. Exarhos, in *Structure and bonding in non-crystalline solids*, edited by G.E. Ralphen and A.G. Revesz, Plenum Press, New York, 1986, p.203.
- [61] G.J. Exarhos, P.J. Miller, W.M. Risen, *J. Chem. Phys.*, **60** (1974) 4145-4155.
- [62] B.N. Nelson, G.J. Exarhos, *J. Chem. Phys.*, **71** (1979) 2739-2747.
- [63] H.L. Trap, J.M. Stevels, *Phys. Chem. Glasses*, **181** (1960) 107.

Chapitre III : Etude du système binaire $(\text{ZnO})_x(\text{P}_2\text{O}_5)_{(1-x)}$

CHAPITRE III. ETUDE DU SYSTEME BINAIRE $(\text{ZnO})_x(\text{P}_2\text{O}_5)_{(1-x)}$	
III.1. INTRODUCTION.....	III-2
III.2. SYNTHÈSE DES ÉCHANTILLONS ET CONDITIONS EXPERIMENTALES.....	III-2
III.2.1. <i>Synthèse des échantillons</i>	III-2
III.2.2. <i>Conditions expérimentales</i>	III-3
III.3. ETUDE DES PHASES CRISTALLINES DU SYSTEME $(\text{ZnO})_x(\text{P}_2\text{O}_5)_{(1-x)}$	III-4
III.3.1. <i>Structure des composés étudiés</i>	III-4
III.3.2. <i>Etude par spectroscopie RMN simple et double quanta du noyau ^{31}P</i>	III-6
III.3.3. <i>Etude par spectroscopies Raman et IR</i>	III-12
III.4. ETUDE DES VERRES DU SYSTEME $(\text{ZnO})_x(\text{P}_2\text{O}_5)_{(1-x)}$	III-17
III.4.1. <i>Etude par RMN MAS de ^{31}P des verres du système $(\text{ZnO})_x(\text{P}_2\text{O}_5)_{(1-x)}$</i>	III-17
III.4.2. <i>Etude par spectroscopie Raman des verres du système $(\text{ZnO})_x(\text{P}_2\text{O}_5)_{(1-x)}$</i> ..	III-22
III.5. CONCLUSION.....	III-28

Chapitre III. Etude du système binaire $(\text{ZnO})_x(\text{P}_2\text{O}_5)_{(1-x)}$

III.1. Introduction

Grâce à leur faible température de transition vitreuse, les verres de phosphates de zinc peuvent s'allier à des polymères pour la réalisation de matériaux montrant une excellente résistance à la flamme [1]. Outre cette propriété, les verres binaires de phosphates de zinc sont dits anormaux (ainsi que les binaires $\text{MgO-P}_2\text{O}_5$ et $\text{BeO-P}_2\text{O}_5$). En effet, l'évolution avec la composition de l'indice de réfraction et du volume molaire montrent, pour ces verres, une discontinuité à la composition métaphosphate $(\text{ZnO})_{0,5}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0,5}$ [2]. Une des hypothèses pour expliquer ce phénomène est qu'il se produit un changement dans la coordinence du cation modificateur à la composition métaphosphate. Mais les mesures par diffraction des rayons X ont montré que la coordinence moyenne du zinc reste de quatre lorsque la teneur en ZnO varie de $x=0,37$ à $x=0,63$ [3, 4].

Dans ce travail, nous avons étudié les compositions vitreuses et cristallines pour une teneur en zinc variant de $x=0,5$ à $x=0,75$. Nous avons utilisé les spectroscopies RMN du ^{31}P et Raman afin de caractériser la distribution des tétraèdres et leur connectivité.

III.2. Synthèse des échantillons et conditions expérimentales

III.2.1. Synthèse des échantillons

Les verres du binaire $(\text{ZnO})_x(\text{P}_2\text{O}_5)_{(1-x)}$ sont préparés à partir d'un mélange stoechiométrique de poudres obtenues par le mélange des solutions aqueuses d'hydrogénophosphate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ et de nitrate de zinc $(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2)$ ($x=0,5-0,55-0,60-0,67-0,70$). L'élimination du solvant s'effectue à l'aide d'un évaporateur rotatif (appelé souvent rotavapor). Le mélange est porté à fusion sous air dans un creuset en platine pendant une heure à une température variant entre 900 et 1100°C selon la composition. Puis le mélange est coulé sur une plaque en acier. Les verres sont ensuite recuits une heure à 20°C au dessus de T_g pour éliminer leurs contraintes résiduelles. Une autre série d'échantillons a été synthétisée, en utilisant la même procédure, et en incluant 0,1% en mole de GdCl_3 dans la composition afin de réduire le temps de relaxation RMN de ^{31}P .

La forme cristalline $\beta\text{-Zn}(\text{PO}_3)_2$ a été obtenue par recuit du verre de même composition à environ 1000°C et refroidissement lent jusqu'à la température ambiante. La forme cristalline $\alpha\text{-Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ a été obtenue selon la méthode de Robertson *et al.* [5] (chauffage à 50°C au dessus du point de fusion à 1020°C puis refroidissement lent jusqu'à 900° et trempe à l'air). La forme cristalline $\beta\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ a été obtenue selon la méthode de Stephens *et al.* [6] (chauffage à 50°C au dessus du point de fusion à 1062°C puis refroidissement lent jusqu'à 950° ; le composé est alors retiré du four pour atteindre la température ambiante). Les différentes formes cristallines sont contrôlées par diffraction sur poudre des rayons X.

III.2.2. Conditions expérimentales

Les spectres Raman ont été enregistrés sur un spectromètre Jobin Yvon T 64000 avec une longueur d'onde incidente de 514,5 nm issue d'un laser Argon- Krypton. La puissance en sortie du laser est de 400mW. La détection est effectuée par un détecteur CCD multicanaux. Les mesures sont effectuées sur des échantillons sous forme de poudre dans la configuration micro Raman (microscope Olympus BX40). Une présentation plus détaillée de l'expérience Raman est présentée dans le chapitre I, p.I-10.

Les spectres de transmission infrarouge sont enregistrés entre 400 et 1500 cm^{-1} en utilisant un interféromètre à transformée de Fourier (Bruker IFS 113v). L'échantillon étudié se trouve sous forme de pastille. Ces pastilles contiennent 1% en poids de la poudre à analyser, finement broyée et mélangée à une poudre substrat, ici le bromure de potassium KBr. Cette méthode est très intéressante car elle permet d'effectuer des spectres avec de très petites quantités de produit. De plus, le KBr ne présente aucune absorption entre 350 et 4000 cm^{-1} . Cependant, cette technique doit être utilisée avec précaution car elle présente des inconvénients qui sont d'ordre physique et chimique. D'une part le KBr absorbe facilement de l'eau s'il est maintenu à l'air ambiant, d'autre part, des problèmes physico- chimiques peuvent intervenir lors du pastillage dus aux effets conjugués de la pression et de l'échauffement tels que la modification de certains réseaux cristallins. Enfin, la lumière diffusée comme la différence d'indices entre le KBr et le produit étudié peuvent perturber les mesures et les spectres obtenus peuvent subir des modifications tant en intensité qu'en position des bandes. C'est pour ces raisons que nous opterons le plus souvent possible, lors de l'étude de nos verres, pour la technique de réflexion infrarouge.

Les spectres de phosphore 31 ont été acquis sur un spectromètre Bruker DSX 300 utilisant un champ magnétique statique de 7,0 T. Dans ces conditions, la fréquence de Larmor de ^{31}P vaut 121,4 MHz. Les expériences ont été réalisées avec une sonde Bruker standard MAS 4mm. Les spectres à une dimension sont enregistrés à des fréquences de rotation de 5 et 10 kHz avec un temps de recyclage variant entre 2 et 20 s pour éviter la saturation du signal. Les expériences double quanta sont effectuées à une fréquence de rotation de 10kHz. Puisque l'interaction dipolaire homonucléaire est moyennée par la rotation à l'angle magique, une séquence de recouplage est nécessaire pour réintroduire le terme dipolaire. Nous avons utilisé la séquence de recouplage POST-C7 [7] pour obtenir une excitation et une reconversion des cohérences double quanta en rotation à l'angle magique ($\nu_{\text{RF}} = 69,5$ kHz à une fréquence de rotation de 10 kHz). Les périodes d'excitation et de reconversion sont courtes (600 μs) de telle sorte que l'intensité des résonances double quanta soit proportionnelle au carré du couplage dipolaire et au nombre de paires de spins couplés. Les phases de la séquence d'excitation et de l'impulsion de détection sont cyclées par pas de 90° pour sélectionner le chemin de cohérence de la séquence POST-C7. Les déplacements chimiques du ^{31}P sont référencés par rapport à une solution à 85% de H_3PO_4 . Une présentation plus détaillée des expériences RMN est décrite dans le chapitre I, p.I-2.

III.3. Etude des phases cristallines du système $(\text{ZnO})_x(\text{P}_2\text{O}_5)_{(1-x)}$

Afin de faciliter l'attribution des différentes bandes rencontrées dans les spectres de verres, nous avons étudié dans un premier temps les composés cristallins du système binaire ZnO- P_2O_5 . Le diagramme de phase du système ZnO- $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ établi en 1958 par Katnack *et al.* [8] est présenté sur la Figure III.1.

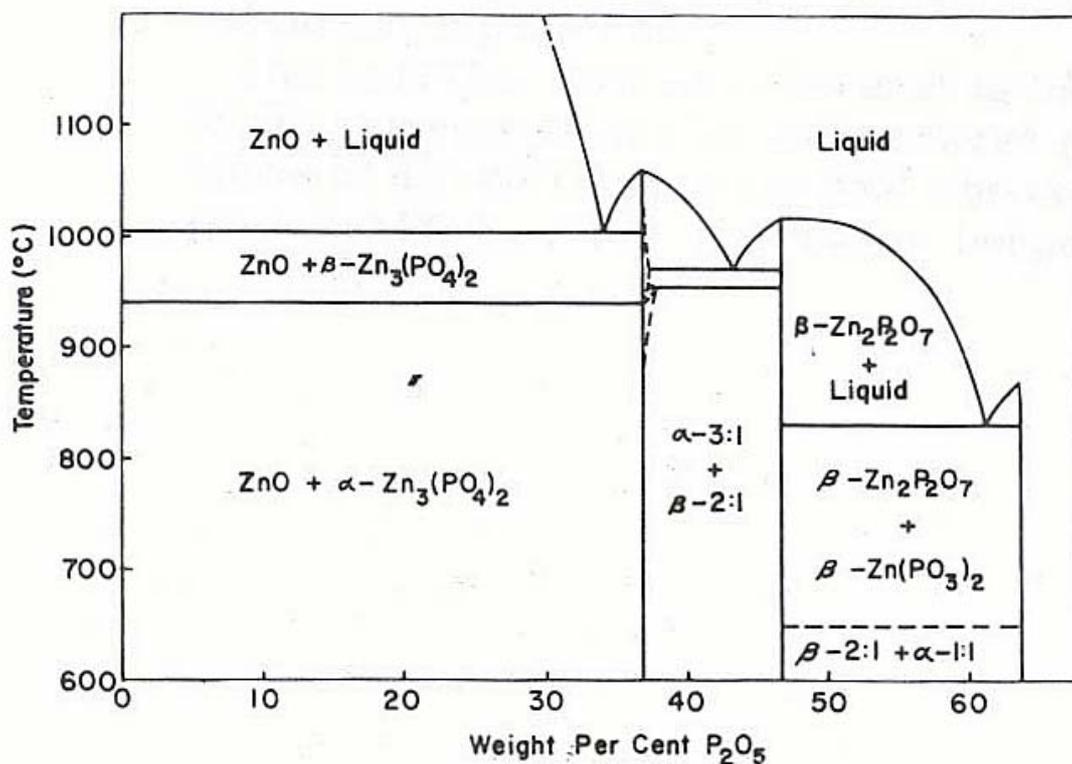


Figure III.1 : Diagramme de phase du système ZnO- $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ d'après Katnack *et al.* [8].

Les teneurs en poids de P_2O_5 à 30, 40, 50 et 60 %wt correspondent en pourcentage molaire à respectivement 19,7 ; 27,6 ; 36,4 et 46,2.

III.3.1. Structure des composés étudiés

Le métaphosphate de zinc $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ possède trois structures cristallines. La première de ces variétés est un tétramétaphosphate, isotype du sel de cuivre. Pour cette première variété la formulation chimique représentative de la structure est donc $\alpha_1\text{-Zn}_2(\text{P}_4\text{O}_{12})$. Cette structure est constituée d'anneaux de quatre tétraèdres PO_4 où le phosphore occupe deux sites de type Q_2 . Katnack *et al.* [8] ont montré qu'il était possible d'obtenir le composé $\alpha_1\text{-Zn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ par recuit du verre à 550°C pendant 16 heures mais le composé obtenu est un mélange de deux phases où la phase β est dominante. Les deux autres formes sont des polyphosphates à longues chaînes. La première, $\beta\text{-Zn}(\text{PO}_3)_2$, est isotype des formes haute pression des sels correspondants de Cu, Ni, Mg, Co, Fe et Mn [10]. Enfin, la seconde forme, $\gamma\text{-Zn}(\text{PO}_3)_2$, n'est stable qu'au dessus de 1073K et n'a pas été décrite cristallographiquement.

Le pyrophosphate de zinc $Zn_2P_2O_7$ possède deux formes cristallines. La phase que nous étudierons par la suite est la phase basse température α - $Zn_2P_2O_7$. La structure de la phase basse température est composée de deux types de dimères $P_2O_7^{4-}$.

L'orthophosphate de zinc $Zn_3(PO_4)_2$ possède trois formes cristallines [8]. La phase α est stable jusqu'à $942^\circ C$ où il existe une transition de phase réversible vers la phase β (qui existe sous forme métastable à température ambiante). Enfin, une troisième phase, γ (non signalée sur le diagramme de phase), est stable au dessous de $900^\circ C$, Ces trois phases sont décrites cristallographiquement [12, 6, 13] et sont constituées de monomères PO_4 . Seules les phases α et β seront étudiées par la suite.

Le Tableau III.1 présente la structure des différentes compositions cristallines étudiées par la suite.

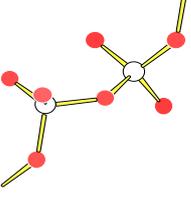
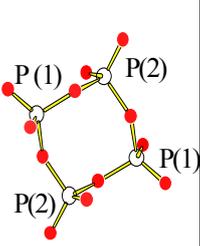
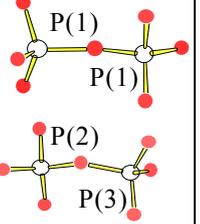
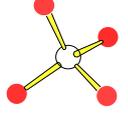
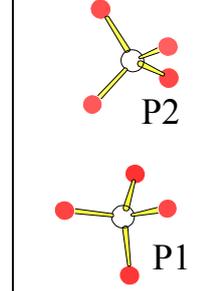
	β - $Zn(PO_3)_2$ x=0,5	α_1 - $Zn_2P_4O_{12}$ x=0,5	α - $Zn_2P_2O_7$ x=0,66	α - $Zn_3(PO_4)_2$ x=0,75	β - $Zn_3(PO_4)_2$ x=0,75
Structure	<i>monoclinique</i>	<i>monoclinique</i>	<i>monoclinique</i>	<i>monoclinique</i>	<i>monoclinique</i>
Groupe d'espace	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>	<i>P2₁/c</i>
Paramètres de réseau	a=9,73 Å b=8,89 Å c=4,96 Å, $\beta=108,49^\circ$, Z=4	a=12,55 Å b=8,08 Å c=9,57 Å, $\beta=118,66^\circ$, Z=4	a=20,07 Å b=8,26 Å c=9,10 Å, $\beta=106,35^\circ$, Z=12	a=8,14 Å b=5,63 Å c=15,04 Å $\beta=108,13^\circ$; Z=4	a=9,393 Å b=9,170 Å c=8,686 Å ; $\beta=125,73^\circ$ Z=4
Représentation du réseau phosphate	 chaîne infinie un site Q_2	 anneau deux sites Q_2	 dimères trois sites Q_1	 monomère un site Q_0	 monomères deux sites Q_0
Environnement du cation Zn^{2+} (CN : coordinence)	deux sites octaédriques	un site octaédrique	trois sites : deux de CN 5 un de CN 6	deux sites tétraédriques	trois sites : deux de CN 5 un de CN 6
Références	[11]	[9]	[5]	[12]	[6]

Tableau III.1 : Structure des composés cristallins du système $(ZnO)_x(P_2O_5)_{(1-x)}$.

III.3.2. Etude par spectroscopie RMN simple et double quanta du noyau ^{31}P

$\beta\text{-Zn}(\text{PO}_3)_2$

Pour ce composé, la diffraction des rayons X propose une structure monoclinique de groupe d'espace $\text{C}2/c$ avec un réseau phosphate constitué de chaînes $(\text{PO}_3)_\infty$ dont la période est de deux tétraèdres PO_4 équivalents. On s'attend donc à trouver un seul site de type Q_2 .

Le spectre RMN MAS 1D de notre échantillon représenté sur la Figure III.2a met en évidence deux raies isotropes à $-29,5$ et $-31,2$ ppm respectivement notées A et B (les épaulements signalés par le symbole $*$) sont sans doute dus à la présence d'impuretés). Les deux raies ont un rapport d'intensité proche de un et correspondent à deux sites inéquivalents de type Q_2 ce qui est en désaccord avec la structure établie par diffraction des rayons X [11].

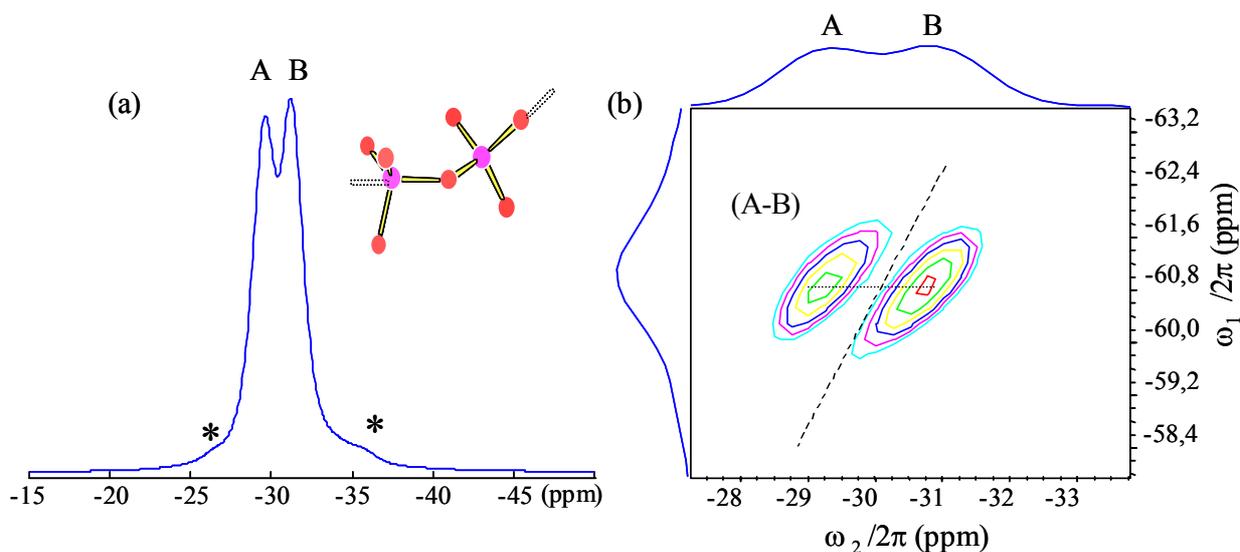


Figure III.2 : Spectre MAS (10kHz) (a) et double quanta (b) de $\beta\text{-Zn}(\text{PO}_3)_2$.

Le spectre double quanta représenté sur la Figure III.2b est constitué de deux pics de corrélation intenses (A-B), situés hors de la diagonale. Ceci est caractéristique d'un couplage entre deux sites Q_2 inéquivalents et montre que les deux raies de résonance appartiennent à la même phase. Ce spectre indique donc que la structure de notre échantillon est formée de chaînes infinies d'unités PO_4 avec une périodicité de deux tétraèdres inéquivalents. Ce désaccord entre les données cristallographiques et nos spectres expérimentaux peut s'expliquer par le fait que la RMN de ^{31}P est très sensible aux variations des longueurs des liaisons P-O et des angles O-P-O et P-O-P des tétraèdres PO_4 alors que la diffraction des RX est peu sensible à de faibles variations des positions des oxygènes dans la structure.

$\alpha\text{-Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$

Dans ce composé, le phosphore occupe trois sites cristallographiques différents de type Q_1 qui forment deux dimères $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$ distincts dans la structure. Les populations des trois sites P(1), P(2) et P(3) sont identiques et donc, les dimères de type P(2)-P(3) sont deux fois plus nombreux que ceux de type P(1)-P(1).

Ces trois sites cristallographiques sont mis en évidence sur le spectre MAS 1D (Figure III.3) et correspondent aux raies isotropes à $-15,8$; $-18,9$; $-21,2$ ppm notées respectivement A, B et C. Les trois raies sont de même intensité, en accord avec les populations des différents

sites déterminées par diffraction des RX. Néanmoins, ce spectre MAS 1D ne permet pas d'attribuer individuellement les résonances observées aux différents sites cristallographiques.

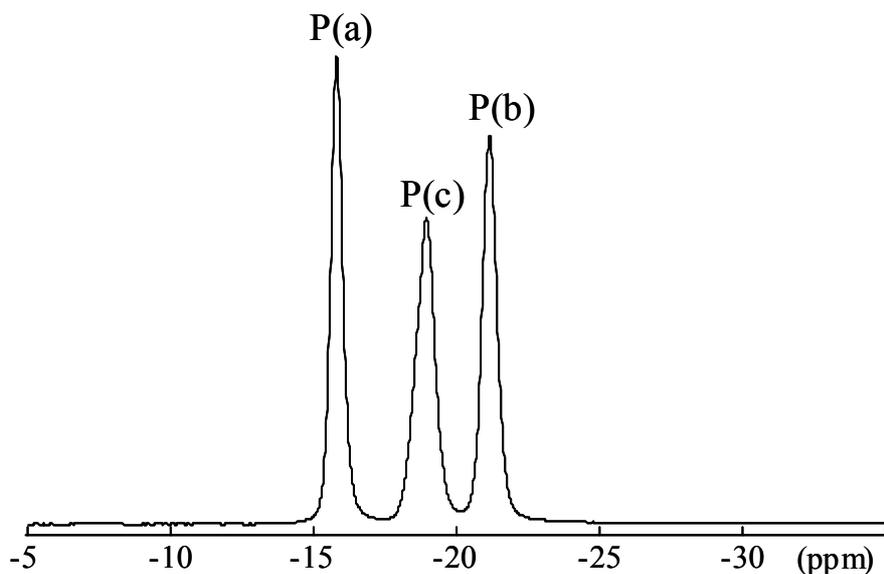


Figure III.3 : Spectre MAS (10kHz) de α - $Zn_2P_2O_7$.

Le spectre double quanta représenté sur la Figure III.4 permet une description plus fine de cette structure. Nous pouvons distinguer trois taches particulièrement intenses qui reflètent le schéma de connectivité P-O-P. La tache de corrélation P(c)- P(c) sur la diagonale du spectre 2Q à (-18,9 ; -37,8) traduit le couplage entre sites Q_1 équivalents et correspond donc au dimère P(1)-P(1). Ce spectre 2D permet donc d'attribuer la raie B à -18,9 ppm au site P(1). Les deux pics P(a)- P(b) hors diagonale (-15,8 ; -37 et -21,2 ; -37) sont eux caractéristiques d'un dimère composé de deux sites inéquivalents, soit le dimère P(2)- P(3). Les autres raies de plus faibles intensités correspondent à des distances P-P plus importantes et traduisent la proximité spatiale de tétraèdres PO_4 appartenant à des groupements $(P_2O_7)^{4-}$ voisins. Ces résultats sont en accord avec la structure et les distances interatomiques déterminées par diffraction des rayons X [5] (Tableau III.2).

P(1)	P(1)	P(2)	P(1)	P(3)	P(2)
Distance en Å	3,00	3,78	3,93	4,11	4,33
$10^{-28}r^{-3}$	3,70	1,86	1,65	1,44	1,23
P(2)	P(3)	P(1)	P(2)	P(3)	
Distance en Å	3,05	3,78	3,92	4,02	
$10^{-28}r^{-3}$	3,54	1,86	1,66	1,54	
P(3)	P(2)	P(3)	P(2)	P(1)	P(1)
Distance en Å	3,05	3,96	4,02	4,11	4,33
$10^{-28}r^{-3}$	3,54	1,61	1,54	1,44	1,23

Tableau III.2 : distances interatomiques P-P en Å inférieures à 4,5 dans α - $Zn_2P_2O_7$ cristallin [5] et valeurs du terme en r^{-3} .

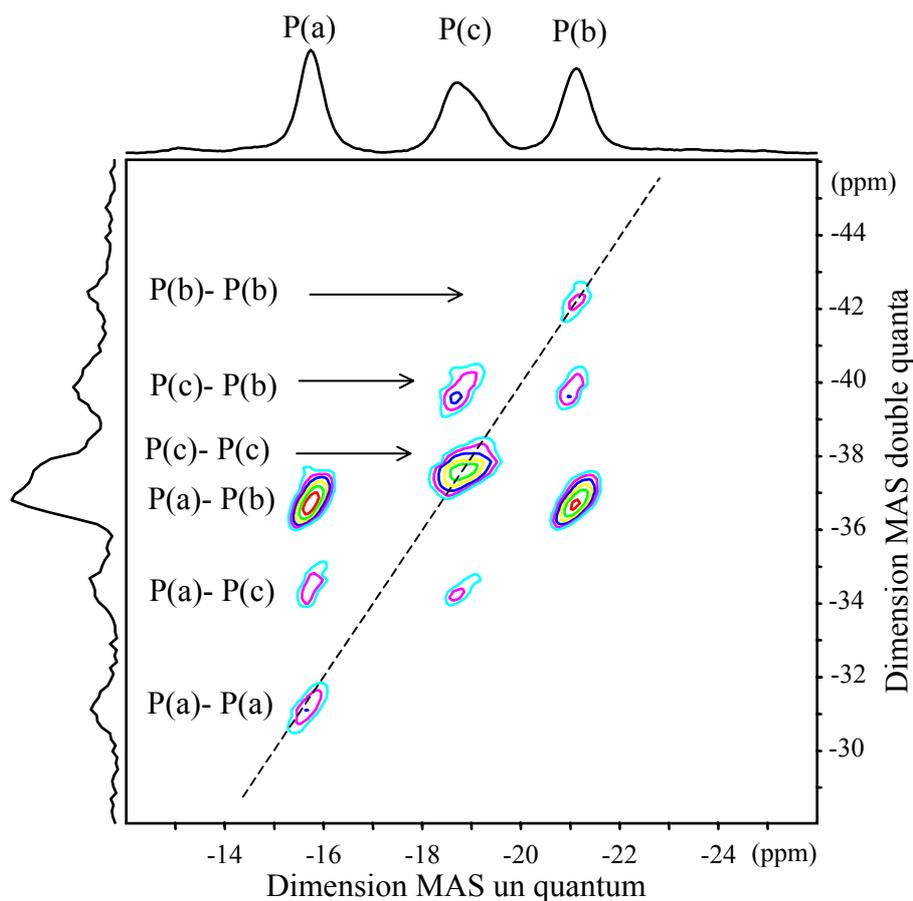


Figure III.4 : Spectre double quanta de $\alpha\text{-Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$

La partie isotrope du spectre MAS de $\beta\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ (Figure III.5) met en évidence deux contributions à 3,1 et 7,9 ppm, qui correspondent aux deux sites de type Q_0 présents dans la structure. Les intensités intégrées de ces deux sites sont égales, ce qui est en accord avec la structure. Dans $\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, le phosphore occupe un site unique Q_0 (monomère PO_4^{3-}) dont le déplacement chimique isotrope est de 4,2 ppm. Le spectre de diffraction des rayons X met en évidence un mélange des phases $\alpha\text{-Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ et $\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ ce qui est confirmé par le spectre RMN (non représenté).

La Figure III.5 présente les spectres RMN MAS du phosphore obtenus à différentes vitesses de rotation dans les trois phosphates de zinc ainsi. La modélisation des intensités des bandes de rotation nous a permis de déterminer l'anisotropie de déplacement chimique des différents sites du phosphore. Nous avons réalisé ces modélisations en utilisant une version modifiée du programme Winfit [14] en supposant que l'interaction dipolaire est moyennée à zéro pour les différentes vitesses de rotation (réponse spectrale dominée par l'interaction de déplacement chimique). Nous obtenons alors le jeu de paramètres δ_{iso} , Ω et K ainsi que les valeurs propres du tenseur de déplacement chimique. Ces paramètres sont définis dans le chapitre I (page I-6 et Figure I.3). Toutefois, dans le cas des composés $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ où le phosphore occupe un site unique de type Q_0 très symétrique (monomère PO_4^{3-}), la très faible anisotropie ne peut pas être mesurée facilement en condition MAS car elle est inférieure ou du même ordre de grandeur que le couplage dipolaire P-P.

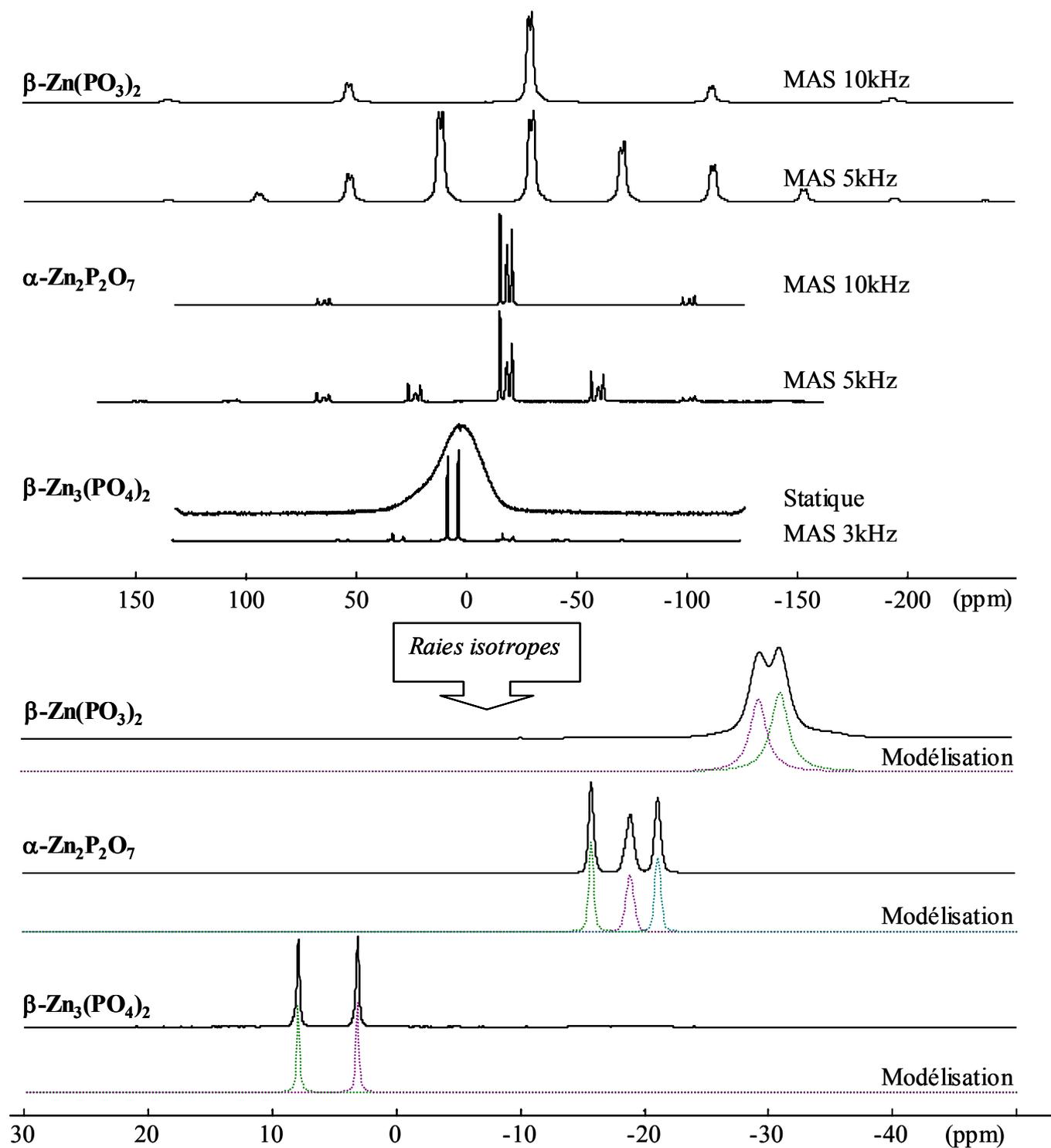


Figure III.5 : Spectres RMN MAS ^{31}P de $\beta\text{-Zn}(\text{PO}_3)_2$, $\alpha\text{-Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ et $\beta\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2$.

Les paramètres RMN du phosphore mesurés dans cette étude sont reportés dans le Tableau III.3. Les déplacements chimiques du composé $\alpha\text{-Zn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ sont donnés par Palavit *et al.* [15].

Composé	Site	δ_{iso} (ppm)	Ω (ppm)	K	δ_{11} (ppm)	δ_{22} (ppm)	δ_{33} (ppm)
α_1 -Zn ₂ P ₄ O ₁₂ [15]	Q ₂	-35					
	Q ₂	-38					
β -Zn(PO ₃) ₂	Q ₂	-29,5	231	0,24	76	-10	-154
	Q ₂	-31,3	218	0,24	68	-13	-149
α -Zn ₂ P ₂ O ₇	Q ₁	-18,7	123	-0,64	59	-42	-64
	Q ₁	-15,7	137	-0,43	59	-38	-77
	Q ₁	-21,1	151	-0,48	66	-45	-85
α -Zn ₃ (PO ₄) ₂	Q ₀	4,2	-	-	-	-	-
β -Zn ₃ (PO ₄) ₂	Q ₀	3,1	-	-	-	-	-
	Q ₀	7,9	-	-	-	-	-

Tableau III.3 : Déplacements chimiques de ³¹P dans les composés cristallins de phosphate de zinc ($\delta_{iso} \pm 0,5$ ppm ; $\Omega \pm 3$ ppm ; $K \pm 0,05$).

Les résultats obtenus permettent de confirmer la corrélation étroite entre le déplacement chimique du phosphore et le degré de polymérisation des tétraèdres PO₄ dans la structure. La Figure III.6 représente les gammes de déplacement chimique isotrope des différents types de tétraèdres Q_n dans les phosphates de zinc cristallins. On remarquera qu'on peut également différencier les tétraèdres de types Q₁ et Q₂ par l'extension de leur anisotropie ou bien par le signe de l'axialité [16]. L'extension de l'anisotropie Ω et le paramètre d'asymétrie traduisent les écarts à la symétrie sphérique du nuage électronique et la densité électronique autour du noyau ³¹P [17].

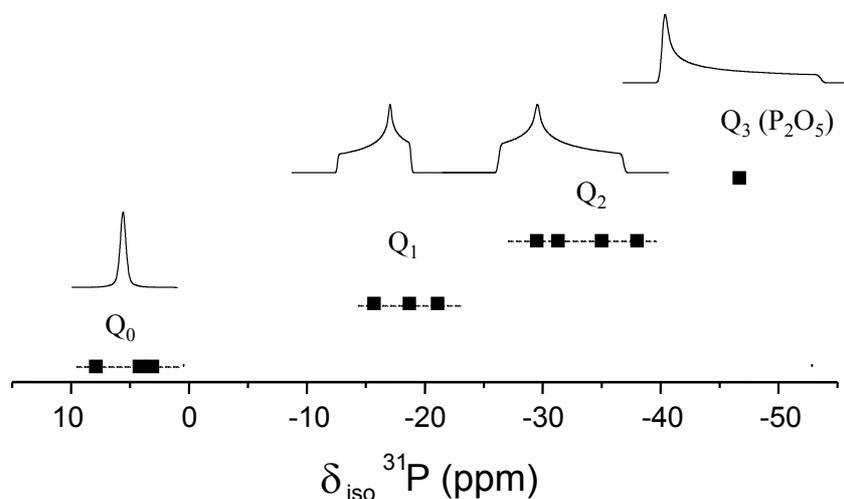


Figure III.6 : Gamme de déplacement chimique de ³¹P en fonction du degré de condensation des tétraèdres PO₄ dans les composés cristallins ZnO- P₂O₅.

Il est également intéressant de comparer les déplacements chimiques des espèces Q₂ dans les deux phases de la composition métaphosphate (x=0,5) : la phase α_1 -Zn₂P₄O₁₂ où la structure est en anneaux et la phase β -Zn(PO₃)₂ constituée de chaînes infinies. Le déplacement chimique des espèces Q₂ dans la structure en anneaux est plus important que dans la structure en chaînes. Cet écart peut s'expliquer par l'influence des arrangements structuraux (angles de liaison, position du cation modificateur) sur le déplacement chimique. En effet, des simulations évaluant le déplacement chimique à partir de la position du cation

modificateur et des différents angles de liaison entre deux tétraèdres, ont été effectuées par Losso *et al.* [16]. Le modèle est présenté sur la Figure III.7.

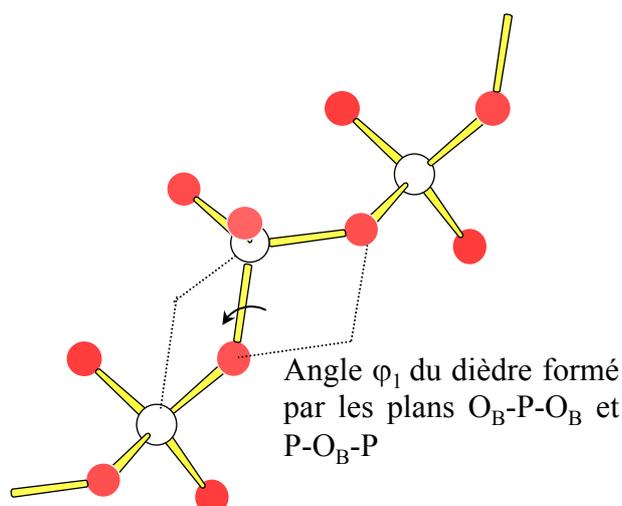


Figure III.7 : Modèle utilisé lors de la simulation du déplacement chimique selon l'angle φ_1 effectuée par Losso *et al.* [16].

Ces calculs semi-empiriques ont montré, pour les unités de type Q_2 , que δ_{iso} diminue lorsque l'angle φ_1 , entre les plans O_B -P- O_B et P- O_B -P, augmente, l'angle P- O_B -P restant fixe. Les variations avec la position du cation sont plus compliquées et ne permettent pas d'obtenir une corrélation simple. Dans notre cas, pour les phases α_1 - $Zn_2P_4O_{12}$ et β - $Zn(PO_3)_2$, les angles P-O-P sont respectivement égaux à 137 et 135,5° et les angles φ_1 égaux à 148 et 126° pour des angles O_B -P- O_B proches (resp. 102 et 103°). Ainsi, la différence entre le déplacement chimique isotrope de la phase α_1 et de la phase β peut s'expliquer par une diminution de l'angle φ_1 (Tableau III.4). Toutefois, si cette variation est bien en accord avec ce modèle, il est difficile de dire quel paramètre structural est le plus pertinent pour décrire l'évolution de δ_{iso} .

	α_1 - $Zn_2P_4O_{12}$	β - $Zn(PO_3)_2$
δ_{iso} (ppm) des sites Q_2	-35 et -38 [15]	-29,5 et -31,3
Angle P-O-P en °	102 [9]	103 [11]
Angle φ_1 en °	148 [9]	126 [11]

Tableau III.4 : Comparaison entre les angles P-O-P, φ_1 et les déplacements chimiques isotropes des phases α_1 et β .

III.3.3. Etude par spectroscopies Raman et IR

Sur la Figure III.8, nous avons présenté les spectres Raman et de transmission infrarouge pour trois des composés cristallins du système ZnO-P₂O₅. Le pic marqué d'un astérisque vers 1380 cm⁻¹ dans les spectres de transmission infrarouge est dû à des impuretés présentes dans KBr. Le Tableau III.5 présente les positions des bandes Raman et IR des composés cristallins et leurs attributions.

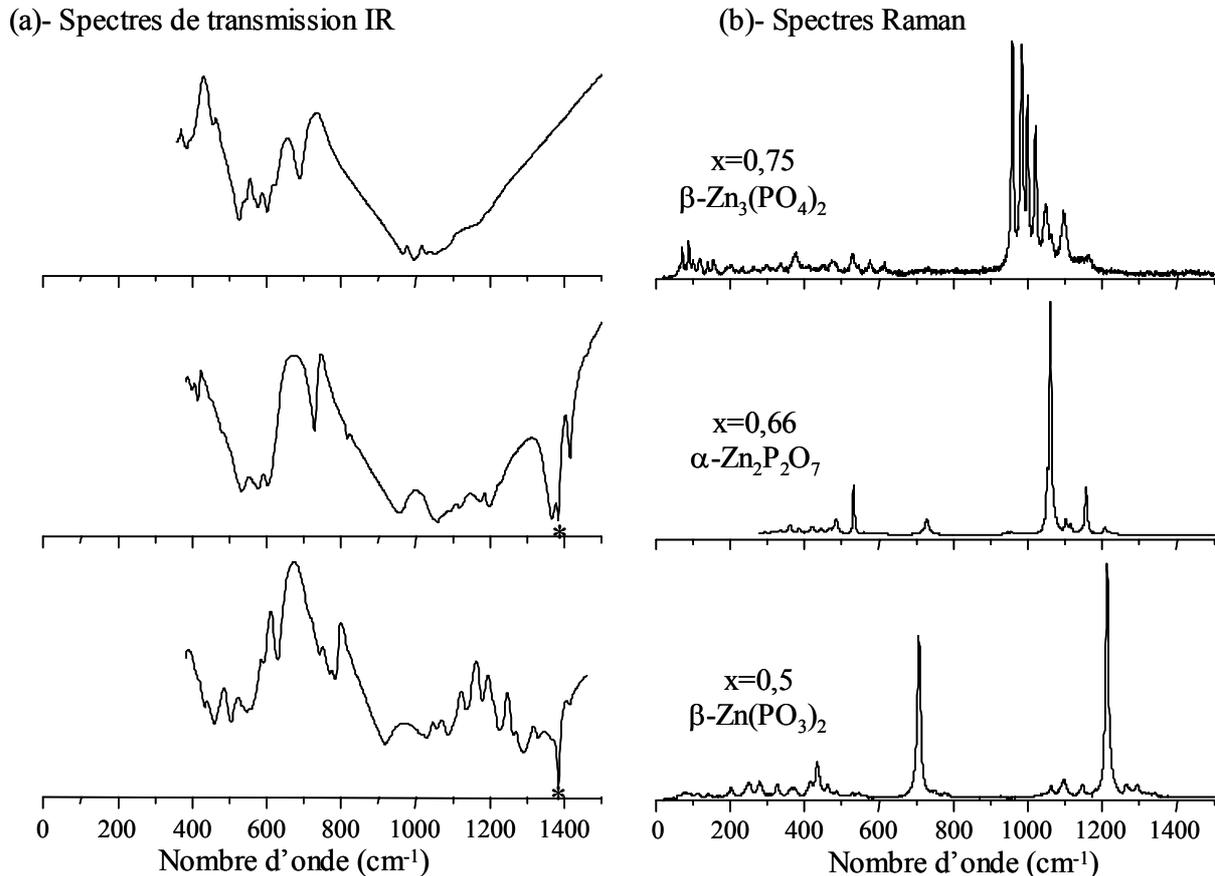


Figure III.8 : Spectres de transmission IR (a) et Raman (b) de composés cristallins du binaire ZnO-P₂O₅.

Orthophosphates de zinc Zn₃(PO₄)₂

A l'état isolé le groupement PO₄ possède une symétrie T_d présentant quatre modes de vibration interne : A₁(ν₁=938 cm⁻¹), E(ν₂= 420cm⁻¹), et F₂ (ν₃= 1017 et ν₄=567 cm⁻¹) [18]. Tous sont actifs Raman alors que seules les vibrations F₂ sont actives en IR. Les modes ν₁, ν₃ correspondent aux élongations des liaisons P-O et les modes de vibration ν₂ et ν₄ correspondent aux déformations des angles O-P-O. Les modes normaux de vibration de l'ion moléculaire (PO₄)³⁻ ont été représentés au chapitre I. Dans la maille cristalline, la présence des cations et des couplages dynamiques entre ions PO₄³⁻ modifie le champ électrostatique interne de ces derniers et abaisse leur symétrie, provoquant ainsi une multiplication du nombre de raies de vibration. De plus dans le cas de la phase β, il existe deux types d'ions (PO₄)³⁻ ce qui augmente encore le nombre de modes de vibration. Néanmoins, les spectres des orthophosphates présentent des caractéristiques communes [19, 20, 21, 22] que l'on retrouve

dans le cas de $\beta\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, à savoir l'absence de bandes entre 700 et 900 cm^{-1} caractéristique des phosphates condensés et la présence de bandes vers 1000 cm^{-1} dues aux vibrations de valence des liaisons P-O (ν_1 et ν_3).

Pyrophosphates de zinc $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$

$\alpha\text{-Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ possède deux types d'anions $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$. Dans la phase α , les dimères P(1)-P(1) et P(2)-P(3) possèdent respectivement les symétries C_2 et C_1 . La corrélation entre les modes normaux dans ces deux groupes ponctuels a été établie par Stranford *et al.* [23]. Cette analyse montre que chacune des vibrations de l'anion libre donne trois bandes Raman et IR. Puisque le cristal est centrosymétrique, nous avons une exclusion d'activité entre les modes infrarouge et Raman mais nous pouvons avoir des coïncidences fortuites. Toutefois, la levée de dégénérescence n'est pas observée pour tous les modes de vibration, ainsi nous n'observons qu'une bande associée à la vibration $\nu_s(\text{P-O-P})$ vers 730 cm^{-1} . Cela peut être dû au recouvrement des bandes ou à leur faible intensité. Néanmoins, on retrouve les principales caractéristiques d'un spectre de pyrophosphate à savoir, pour le spectre infrarouge, un groupe de bandes situé vers 1100 cm^{-1} (attribué à la vibration des groupes terminaux des chaînes), une bande d'intensité importante plus ou moins large située entre 900 et 950 cm^{-1} et attribuée à la vibration antisymétrique P-O-P et une faible bande située vers 750 cm^{-1} attribuée à ν_s P-O-P. Cette dernière bande est généralement forte en Raman et faible en IR. Elle peut ne pas être présente dans le spectre IR si le pont P-O-P est linéaire (cas du composé $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [19]). Ainsi, il semble qu'il existe une relation entre l'angle P-O-P et les modes de vibration $\nu_{(\text{P-O-P})}$.

Plus généralement, nous pouvons considérer le pont X-O-X, où X est le cation du réseau formateur, du groupement X_2O_7 comme une unité vibrant de façon indépendante. Ses fréquences d'étirement (qui sont celles d'un système à trois corps) dépendent de la valeur de l'angle θ , X-O-X, et de la constante de force de la liaison X-O. A partir de cette approximation, Lazarev propose une corrélation entre l'angle du dimère et les fréquences des modes de vibration X-O-X [25]. Cette corrélation est vérifiée dans la plupart des composés avec X=Si, Ge ou P [19] (la déviation à cette loi observée pour certains composés, numérotés 6 et 13 sur la Figure III.9, peut être due à l'interaction entre le pont et les groupes terminaux et/ ou le cation modificateur).

$$\Delta = \frac{\nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}}}{\nu_{\text{as}} + \nu_{\text{s}}} = f(\theta)$$

La Figure III.9, tirée de l'article de Rulmont *et al.* [19] et augmentée de quelques données, présente l'évolution de Δ en fonction de l'angle P-O-P pour différents composés phosphate. Les nouvelles données (notées a,b,c et d) confirment l'augmentation de l'angle P-O-P avec Δ .

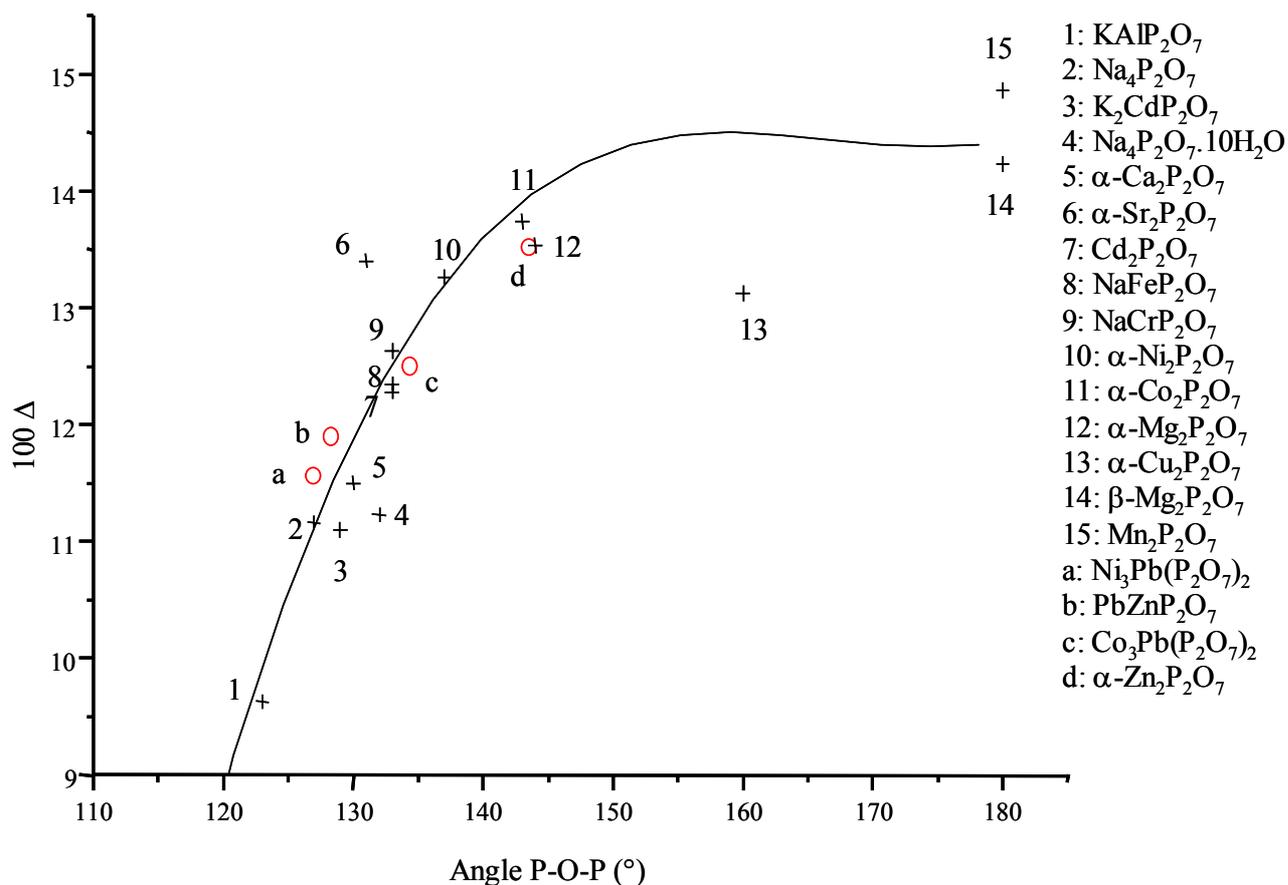


Figure III.9 : Relation entre l'angle P-O-P et Δ pour quelques composés pyrophosphates cristallins selon Rulmont *et al.* [19] 1 à 15, Santha *et al* [24] a et c, nos mesures b,d..

Métaphosphates $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$

A la composition métaphosphate, le modèle décrit dans le chapitre I prédit une longueur de chaîne infinie (des longueurs de chaînes approchant les 1000 tétraèdres ont été mesurées dans des verres métaphosphates d'alcalino-terreux [34]). Toutefois, ce modèle suppose qu'il n'existe pas de cycles. La principale caractéristique des spectres, pour une structure en chaînes ou en anneaux, est l'existence d'une ou plusieurs bandes IR intenses entre 1250- 1300 cm^{-1} et d'un pic intense entre 1150-1200 cm^{-1} dans le spectre Raman. Ces bandes sont associées à l'étirement symétrique de la liaison O-P-O où les oxygènes sont non-pontants. L'autre bande, caractéristique des phosphates polymérisés (vibrations P-O-P), se situe vers 900 cm^{-1} sur les spectres IR et 700 cm^{-1} sur les spectres Raman.

Néanmoins, on peut se demander si nous pouvons, par les spectroscopies Raman et IR, trouver des vibrations propres à une structure en anneaux dans les composés phosphates. Selon plusieurs auteurs [19, 35], ce sont les vibrations ν_s (POP) (entre 660 et 850 cm^{-1}) qui semblent le plus caractéristique de l'anion cyclotétraphosphate P_4O_{12} . Les spectres infrarouge montrent que, selon la symétrie du cycle, les cyclotétraphosphates sont toujours caractérisés dans ce domaine soit par la présence de deux bandes (vers 700 et 800 cm^{-1}) accompagnées parfois d'une très faible bande entre 610 et 660 cm^{-1} , soit par la présence d'un doublet entre 700 et 750 cm^{-1} . Les chaînes sont caractérisées dans le spectre de transmission IR par la présence d'une bande intense située selon la composition entre 940 et 860 cm^{-1} [19]. La littérature concernant la caractérisation d'anneaux de plus grande taille est rare [19] et ne permet pas de dégager de caractéristiques vibrationnelles propres à ces entités dans les composés phosphates.

Afin de confirmer ces observations, il est intéressant de comparer les spectres de diffusion Raman et de transmission infrarouge dans les deux phases de la composition métaphosphate ($x=0,5$) : la phase α_1 - $Zn_2P_4O_{12}$ où la structure est en anneaux et la phase β - $Zn(PO_3)_2$ constituée de chaînes infinies.

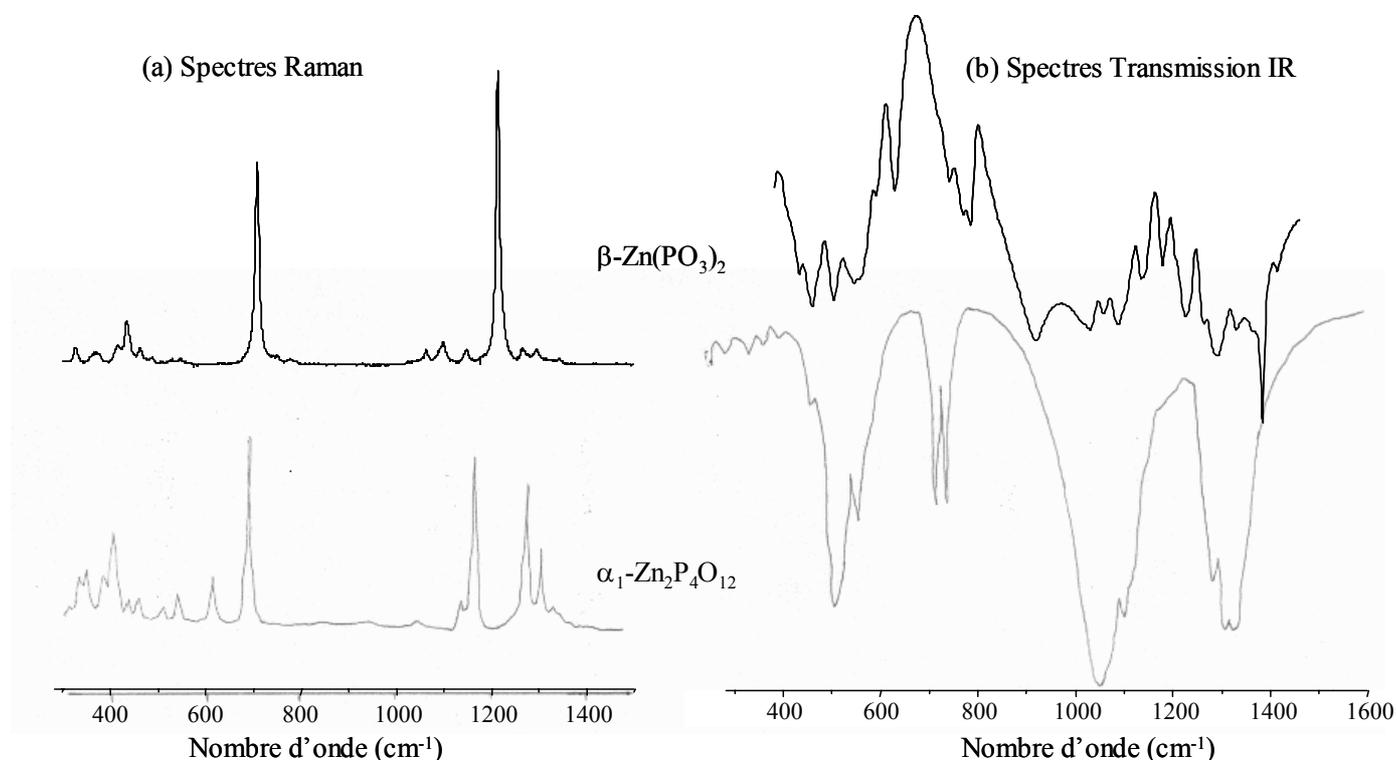


Figure III.10 : Spectres Raman d'après Meyer *et al.* [36] (a) du composé cristallin α_1 - $Zn_2P_4O_{12}$ et du composé β - $Zn(PO_3)_2$ (nos mesures) et spectres de transmission IR d'après Foumakoye *et al.* [35] (b).

Dans le cas des composés au zinc, les spectres de transmission IR permettent de mettre en évidence que le composé α_1 - $Zn_2P_4O_{12}$ est constitué d'anions P_4O_{12} (présence du doublet entre 700 et 750 cm⁻¹) et le composé β - $Zn(PO_3)_2$ est constitué de chaînes (présence d'une bande intense vers 900 cm⁻¹). Les spectres Raman présentent également des différences. Le spectre du composé α_1 - $Zn_2P_4O_{12}$ présente notamment des pics relativement intenses à 610, 1274 et 1305 cm⁻¹ absents du spectre de la phase β . Pour pouvoir être sûr que ces pics sont caractéristiques d'une structure en anneaux, il serait indispensable de mener une étude sur un grand nombre de composés de structure connue.

α_1 -Zn ₂ (P ₄ O ₁₂)		β -Zn(PO ₃) ₂		α -Zn ₂ P ₂ O ₇		β -Zn ₃ (PO ₄) ₂		Attribution
IR [35]	Ra [36]	IR	Ra	IR	Ra	IR	Ra	
714 739	610 684 812	715 742 769 785	708	729	730			v _s (POP)
1022 1045	1043	918 1032		958	947 957 980			v _{as} (POP)
						966 997 1027	959 984 1000 1021 1049 1062 1097 1164	v(PO ₄) ³⁻
				1047	1045			v _{as} (P ₂ O ₇) ⁴⁻
1092 1115	1134 1156	1059 1090 1136 1180	1062 1098 1147					v _s (PO ₂) ⁻
					1053 1061			v _s (P ₂ O ₇) ⁴⁻
				1060	1102			v _{as} (P ₂ O ₇) ⁴⁻
				1118 1174 1198	1114 1157 1208 1219			
1283 1306 1327	1274 1305 1332	1226 1265 1292 1332 1365	1213 1266 1295 1341					

Tableau III.5 : Positions en cm⁻¹ des bandes Raman et IR des composés cristallins du système ZnO_x(P₂O₅)_(1-x) avec x ≥ 0,5.

Conclusions

Les résultats obtenus par la RMN du ³¹P et la diffusion Raman permettent de confirmer la corrélation étroite entre le déplacement chimique isotrope du phosphore, les positions des bandes Raman et le degré de polymérisation des tétraèdres PO₄ dans la structure (Figure III.6 et Tableau III.5). Nous avons également confirmé les corrélations qui existent :

- entre l'angle P-O-P et les positions en fréquences des vibrations v_(P-O-P),
- entre l'allure du spectre IR entre 600 et 900 cm⁻¹ et la présence ou non d'anneaux.

III.4. Etude des verres du système $(\text{ZnO})_x(\text{P}_2\text{O}_5)_{(1-x)}$

III.4.1. Etude par RMN MAS de ^{31}P des verres du système $(\text{ZnO})_x(\text{P}_2\text{O}_5)_{(1-x)}$

Etude par RMN 1D de ^{31}P

Les spectres MAS ^{31}P des différents verres que nous avons étudiés sont représentés sur la Figure III.11. Le déplacement chimique isotrope et les intensités sont calculés à partir des simulations des spectres MAS enregistrés à une fréquence de rotation de 10kHz. Le tenseur de déplacement chimique est obtenu à partir des simulations des spectres enregistrés à une vitesse 5 kHz (Chapitre I, p I-8).

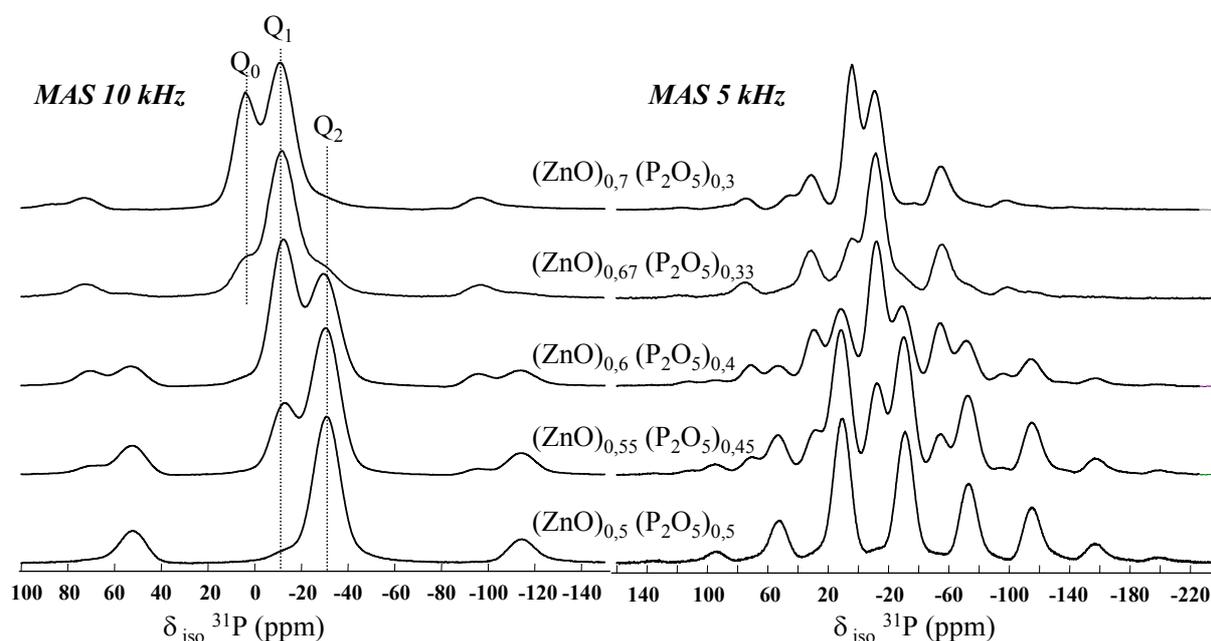


Figure III.11 : Spectres MAS expérimentaux des verres ZnO-P₂O₅.

Ces spectres mettent clairement en évidence différentes contributions isotropes partiellement résolues et leurs peignes de bandes de rotation. Les différentes raies des spectres ont été modélisées par des formes gaussiennes. Le choix de cette forme peut se justifier en supposant que la distribution de déplacement chimique isotrope, due au désordre, est gaussienne.

Selon les gammes de déplacement chimique des différents tétraèdres PO₄ dans les cristaux (Figure III.6), les différentes raies de résonance des spectres des verres sont attribuées sans ambiguïté aux sites de type Q₃ (-49 ppm), Q₂ (-27 à -31 ppm), Q₁ (-11 à -13 ppm) et Q₀ (2 à 4 ppm). Les quantités relatives des différentes espèces Q_n sont calculées à partir des intensités relatives des raies associées à chaque espèce Q_n. Les résultats des modélisations des différents spectres expérimentaux sont reportés dans le Tableau III.6.

ZnO (fraction molaire)	Site	δ_{iso} (ppm)	FWHM (ppm)	I (%)	Ω (ppm)	K	δ_{11} (ppm)	δ_{22} (ppm)	δ_{33} (ppm)
0,5	Q ₃	-47,3	14,4	5,2	-	-	-	-	-
	Q ₂	-30,9	13,9	87,9	226	0,33	70	-6	-156
	Q ₁	-13,2	13,0	6,9	-	-	-	-	-
0,55	Q ₃	-48,5	16,6	1,8	-	-	-	-	-
	Q ₂	-30,4	14,2	71,5	217	0,38	64	-3	-152
	Q ₁	-12,6	14,2	25,5	157	-0,24	72	-25	-85
	Q ₀	1,9	14,2	1,5	-	-	-	-	-
0,6	Q ₂	-29,8	14,4	48,6	211	0,38	63	-3	-149
	Q ₁	-12,3	12,8	49,1	159	-0,24	74	-25	-85
	Q ₀	4,1	13,1	2,3	-	-	-	-	-
0,67	Q ₂	-25,5	14,1	17,2	195	0,08	68	-22	-127
	Q ₁	-11,7	13,9	69,1	158	-0,16	72	-20	-86
	Q ₀	4,5	11,2	13,6	-	-	-	-	-
0,7	Q ₂	-28,0	14,0	5,5	-	-	-	-	-
	Q ₁	-11,2	13,3	60,9	157	-0,24	74	-24	-83
	Q ₀	4,0	11,1	33,7	-	-	-	-	-

Tableau III.6 : Déplacements chimiques isotropes δ_{iso} (ppm), largeurs de raies FWHM (ppm), intensités I(%) et anisotropies (Ω , K) des différentes espèces Q_n dans les phosphates de zinc vitreux.

Dans ces verres, les anisotropies de déplacement chimique des sites Q_1 et Q_2 sont proches de celles rencontrées dans les cristaux (Tableau III.3). On remarquera toutefois que les déplacements chimiques de ^{31}P rencontrés dans ces verres sont plus faibles pour les unités Q_1 que pour l'analogie cristallin. Pour chaque type de Q_n , la largeur de raie traduit principalement la distribution des angles P-O-P et des distances de liaison P-O.

Dans le cas du métaphosphate vitreux $(\text{ZnO})_{0,5}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0,5}$, le déplacement chimique isotrope de l'espèce Q_2 (-30,9 ppm) est plus proche de ceux rencontrés dans le composé $\beta\text{-Zn}(\text{PO}_3)_2$ constitué de chaînes infinies (-29,5 et -31,3 ppm), que de ceux du composé $\alpha_1\text{-Zn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ (-35 et -38 ppm), constitué d'anneaux. L'environnement local autour du noyau ^{31}P dans le verre métaphosphate est donc plus proche de celui rencontré dans la phase cristalline β que dans la phase α_1 . Nous avons vu qu'un des paramètres qui influence le déplacement chimique isotrope est l'angle φ_1 (angle du dièdre formé par les plans $\text{O}_B\text{-P-O}_B$ et $\text{P-O}_B\text{-P}$). Le déplacement chimique isotrope des espèces Q_2 dans le verre pourrait traduire un angle moyen φ_1 plus proche de 126° (angle φ_1 de la phase β) que de 148° (angle φ_1 de la phase α_1). Mais il est difficile de conclure à la présence ou non d'anneaux dans le verre.

Pour chaque type de Q_n , on observe également une augmentation du déplacement chimique avec la teneur en zinc (Figure III.12). Cette évolution semble traduire principalement les variations des angles de liaison P-O-P et des distances O-Zn en fonction du degré de polymérisation du réseau phosphaté sans que l'on puisse dire dans quel sens varient ces angles et distances ainsi que l'évolution du schéma de connectivité.

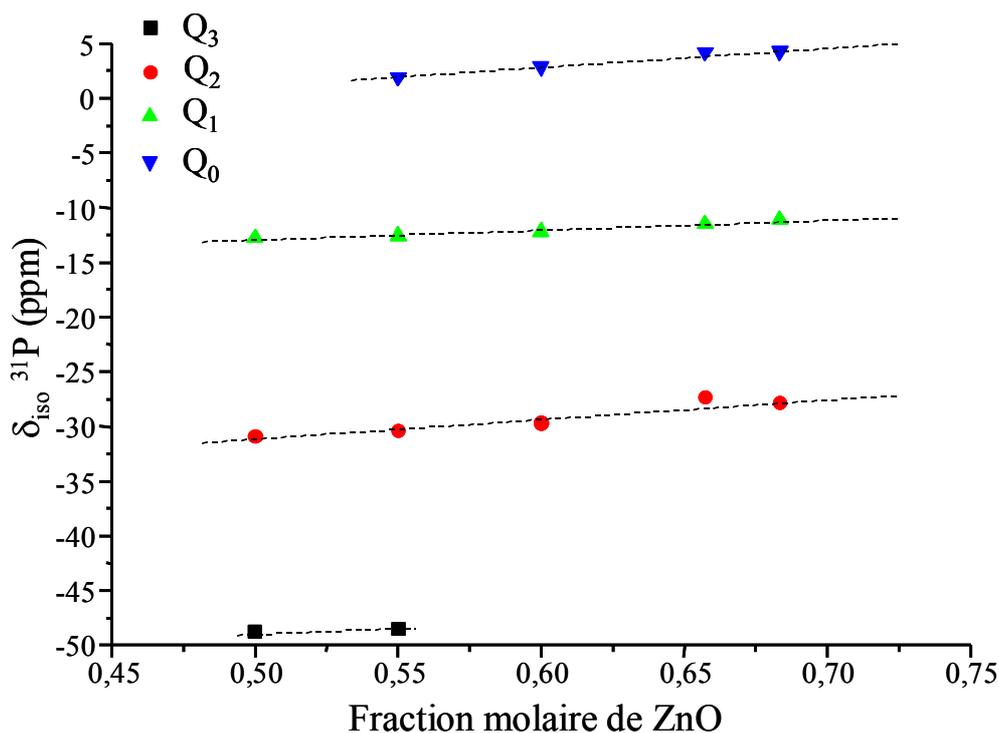


Figure III.12 : Evolution du déplacement chimique isotrope de ^{31}P en fonction de la teneur en zinc.

L'évolution de la proportion des différentes espèces Q_n en fonction de la teneur en ZnO est représentée sur la Figure III.13. Pour un rapport ZnO/P₂O₅ égal à un, le réseau est majoritairement constitué d'espèces Q_2 (milieu de chaînes) qui forment des chaînes (et/ou anneaux) de tétraèdres PO₄ de taille relativement longue. Lorsque la teneur en ZnO augmente, la diminution des espèces Q_2 et l'augmentation des espèces Q_1 et Q_0 indiquent que la taille des chaînes diminue.

Pour déterminer la constante d'équilibre k_1 de la réaction de dissociation $2Q_1 \leftrightarrow Q_0 + Q_2$ qui se produit dans la phase liquide et qui est figée à la température de transition vitreuse T_g (chapitre II), nous avons modélisé l'évolution de la distribution d'espèces en fonction de la composition à partir des équations présentées dans le chapitre II (équations II.10 à II.13)

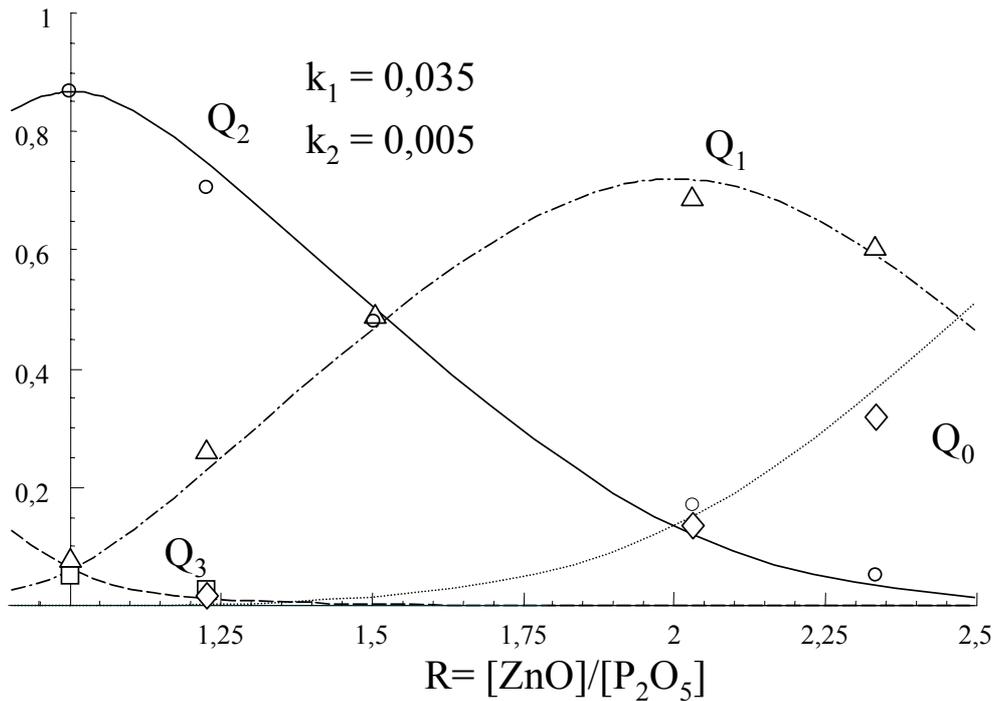


Figure III.13 : Distribution des espèces Q_n dans les verres $\text{ZnO-P}_2\text{O}_5$.

Nous trouvons une constante d'équilibre k_1 égale à 0,035 (Figure III.13). Cette valeur est plus importante que celle prédite par le modèle binaire de Van Wazer dans le cas d'un cation purement modificateur de réseau. On observe donc une augmentation du désordre structural associée à une augmentation de la covalence des liaisons Zn-O lorsque la teneur en ZnO augmente. La valeur calculée est comparable avec celles trouvées précédemment par chromatographie ($k_1=0,022$ [26]) et RMN ($k_1=0,028$ [28]). La différence entre les valeurs peut venir de la température d'équilibre du liquide où a lieu la réaction de dissociation, de la vitesse de trempe ou de la durée de l'affinage.

Nous avons pu montrer dans le paragraphe III.3 que les expériences de recouplage dipolaire en rotation à l'angle magique permettent de déterminer la connectivité entre les tétraèdres PO_4 dans différentes structures cristallines. Nous proposons maintenant d'appliquer cette méthode RMN à l'étude de la connectivité P-P et de l'ordre à plus grande distance dans les milieux désordonnés.

Nous présentons sur la Figure III.14 les spectres double quanta des verres $(\text{ZnO})_{0,6}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0,4}$ et $(\text{ZnO})_{0,67}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0,33}$.

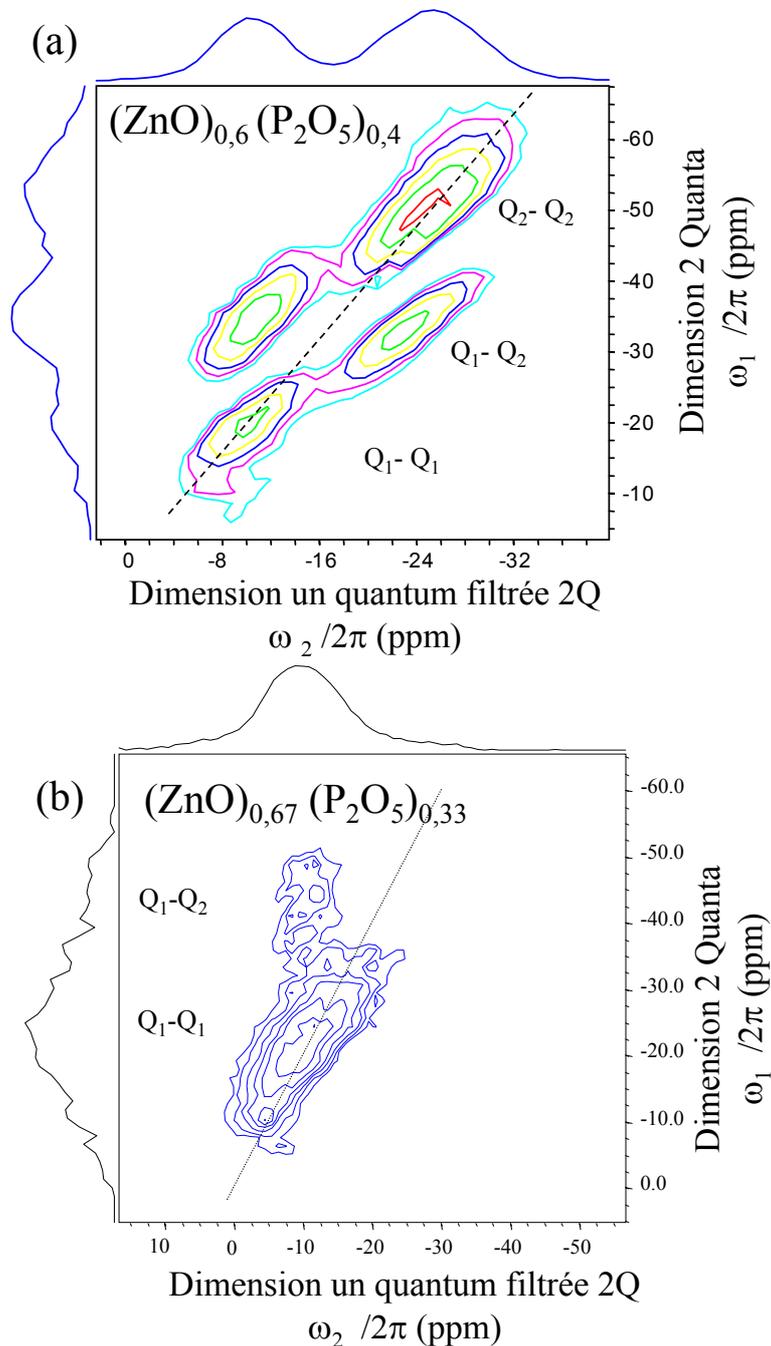


Figure III.14 : Spectre double quanta des verres $(\text{ZnO})_{0,6}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0,4}$ (a) et $(\text{ZnO})_{0,67}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0,33}$ (b).

La Figure III.14 (a) représente le spectre double quanta du verre contenant une fraction molaire de ZnO égale à 0,6. Comme nous l'avons vu précédemment, pour cette composition le réseau vitreux est constitué de tétraèdres de type Q₂ et Q₁ (Tableau III.6). Ces spectres bidimensionnels offrent une description plus complète de la structure. Ce spectre met en évidence trois types de connectivité dans le verre. Les pics apparaissant sur la diagonale traduisent respectivement les couplages Q₂-Q₂ et Q₁-Q₁ dans la structure. Le pic à (-26, -52

ppm) correspond aux couplages entre groupements de milieu de chaîne. La raie à (-12, -24 ppm) est attribuée à la présence de dimères $(P_2O_7)^{4-}$ et aux interactions à plus longue portée entre groupements Q_1 . Les raies hors diagonale situées à (-30, -42 ppm) et (-12, -42 ppm) correspondent aux couplages Q_1-Q_2 . Ce spectre illustre clairement la présence d'une distribution de taille de chaîne dans le verre. De plus, d'après les intensités relatives des résonance des sites Q_1 et Q_2 , la longueur moyenne de chaîne est estimée à environ quatre tétraèdres.

La Figure III.14 (b) représente le spectre double quanta du verre contenant une fraction molaire de ZnO égale à 0,67. A cette composition le réseau vitreux est constitué de tétraèdres de type Q_2 , Q_1 et Q_0 (Tableau III.6). Ce spectre ne met en évidence que deux types de connectivité dans le verre. La raie très intense située sur la diagonale à (-11, -22 ppm) reflète les connectivités Q_1-Q_1 qui correspondent à la présence de dimères $(P_2O_7)^{4-}$. La raie hors diagonale située à (-11, -42 ppm) correspond aux couplages Q_1-Q_2 . Par rapport au spectre précédent, nous n'observons plus la raie diagonale correspondant aux couplages Q_2-Q_2 . Ce spectre met donc en évidence, à cette composition, la disparition des chaînes de longueur supérieure à trois tétraèdres PO_4 . Dans ce cas, le réseau vitreux est constitué de monomères, dimères et trimères.

III.4.2. Etude par spectroscopie Raman des verres du système $(ZnO)_x(P_2O_5)_{(1-x)}$

Les spectres expérimentaux dans les polarisations VV et VH, corrigés du facteur de Bose-Einstein et de la loi de diffusion, sont présentés sur la Figure III.15.

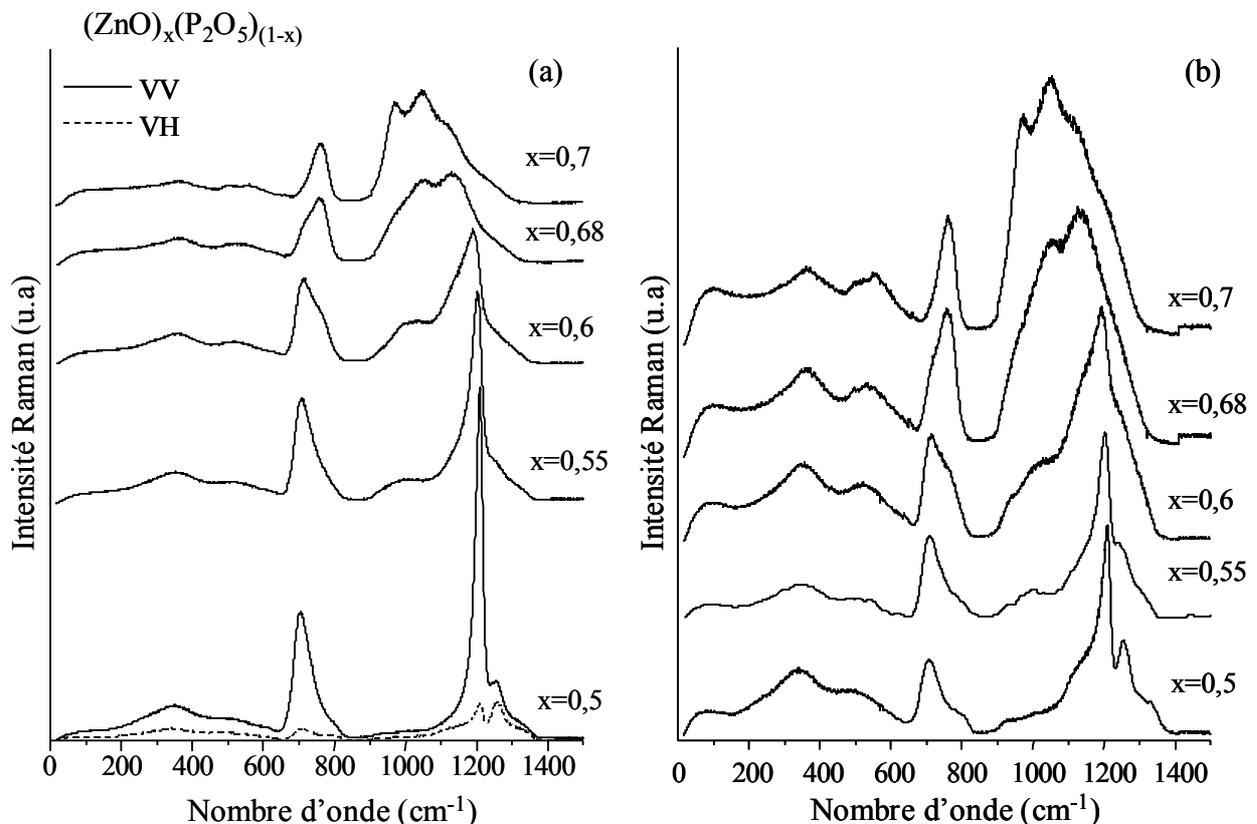


Figure III.15 : Spectres Raman des composés du système $ZnO_x(P_2O_5)_{(1-x)}$ entre 0 et 1500 cm^{-1} en configuration de polarisation verticale- verticale (a) et verticale – horizontale (b).

Sur la Figure III.16, nous avons représenté les spectres des cristaux β -Zn(PO₃)₂ et α -Zn₂P₂O₇ avec les verres de même stœchiométrie (ZnO)_{0,5}(P₂O₅)_{0,5} (x=0,5) et (ZnO)_{0,68}(P₂O₅)_{0,32} (x=0,68). Le spectre du composé cristallin β -Zn₃(PO₄)₂ (x=0,75) est représenté avec le verre de stœchiométrie (ZnO)_{0,7}(P₂O₅)_{0,3} (x=0,7). Il n'y a pas de phases cristallines correspondant aux verres de composition x=0,55, x=0,6 et x=0,7. Ces spectres ont été normalisés à un sur le pic de plus grande amplitude pour chaque valeur de x. Dans cette gamme de fréquences ne sont présents que les modes de vibration du réseau de phosphate.

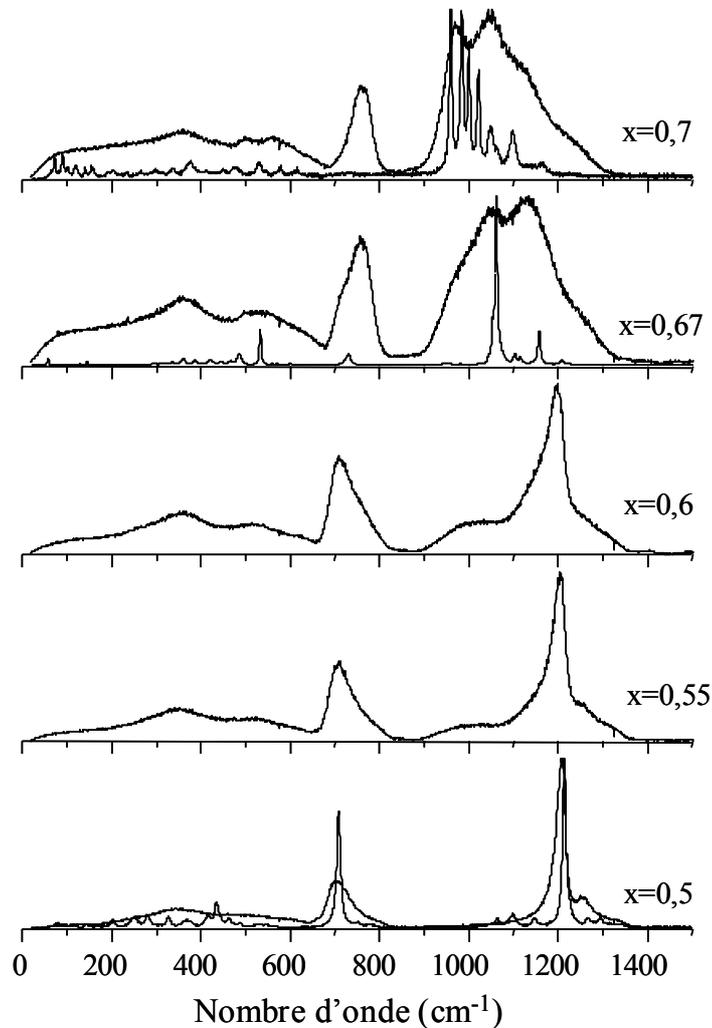


Figure III.16 : Spectres Raman des composés du système ZnO_x(P₂O₅)_(1-x) entre 600 et 1400 cm⁻¹.

de 850 à 1400 cm⁻¹

Dans cette gamme de fréquences, de 850 à 1400 cm⁻¹, on identifie clairement dans l'ensemble des spectres Raman quatre bandes principales qui se situent à environ 970, 1040, 1130 et 1210 cm⁻¹. On retrouve ces quatre pics sur les phases cristallines (Figure III.16). Nous pouvons remarquer, pour le verre x=0,7, que la bande à environ 970 cm⁻¹ est une enveloppe des pics observés dans β -Zn₃(PO₄)₂. Par comparaison avec les spectres cristallins, nous pouvons attribuer ces différentes bandes et observer leur évolution avec la composition du verre.

Le spectre du verre $ZnO_{0,5}(P_2O_5)_{0,5}$ est relativement similaire aux spectres des métaphosphates vitreux décrits dans la littérature (Tableau III.7). Les spectres obtenus dans les configurations de polarisation VV et VH indiquent que le mode de vibration associé à la bande à 1210 cm^{-1} est symétrique alors que le mode associé à la bande située vers 1250 cm^{-1} est antisymétrique.

Composés	$\nu_{as}(PO_2)^-$	$\nu_s(PO_2)^-$	$\nu_s(POP)$	Références
$Na_2O-P_2O_5$		1163	683	[30]
$ZnO-P_2O_5$	1252	1206	702	[28]
$Ag_2O-P_2O_5$		1142	678	[31]
$Pr(PO_3)_3$	1203	1189	702	[31]
$PbO-P_2O_5$	1213	1153	684	Chapitre IV

Tableau III.7 : Fréquences et attributions des bandes Raman dans quelques composés métaphosphates vitreux.

Dans nos composés, le pic à 1210 cm^{-1} correspond en position au pic attribué à $\nu_s(PO_2)^-$ dans la phase cristalline $\beta-Zn(PO_3)_2$ (Figure III.16). Ce pic est très intense pour $x=0,5$ et diminue en intensité avec x (Figure III.15). Cette diminution traduit un raccourcissement des chaînes et donc une diminution du nombre d'unités structurales $(PO_2)^-$. Sa position dépend de la composition du verre et se déplace vers les basses fréquences d'environ 20 cm^{-1} lorsque la teneur en zinc varie de $x=0,5$ à $x=0,6$. Nous pouvons comparer le spectre du verre $x=0,5$ aux deux phases cristallines de même composition, $\alpha_1-Zn_2P_4O_{12}$ (Figure III.10) et $\beta-Zn_3(PO_4)_2$ (Figure III.15) qui correspondent respectivement à une structure en anneaux et à une structure en chaînes. Le spectre Raman de la phase β présente davantage de similitudes avec le spectre du verre que celui de la phase α_1 . Ainsi, nous n'observons pas dans le spectre du verre les vibrations situées à $610, 1274$ et 1305 cm^{-1} qui étaient caractéristiques de la phase α_1 . Il en est de même pour les spectres d'absorption infrarouge présentés par Meyer *et al.* dans [36] : la position des bandes de la phase α_1 est décalée ou ne correspond pas à celle du spectre du verre. Notamment, le doublet caractéristique de l'anneau tétraphosphate P_4O_{12} dans le spectre infrarouge n'est pas présent dans le spectre du verre. Ainsi, la structure du métaphosphate de zinc vitreux est sans doute plus proche de la structure en chaînes de la phase β que de la structure en anneaux de la phase α_1 .

D'autres pics moins intenses sont visibles sur le spectre et peuvent être attribués en se référant aux études de Meyer [36] portant sur la gamme de composition $(ZnO)_x(P_2O_5)_{(1-x)}$, avec x variant de 0 à 0,5. Ainsi, dans le spectre $v-P_2O_5$ ($x=0$), la vibration $P=O$ se situe à 1390 cm^{-1} . A mesure que x augmente, la bande associée à cette vibration diminue en intensité et se déplace vers les basses fréquences. Sa position et son intensité à la composition métaphosphate $(ZnO)_{0,5}(P_2O_5)_{0,5}$ peuvent varier plus ou moins selon la nature du cation. Dans le binaire au zinc, cette vibration correspond à la bande de faible intensité située vers 1320 cm^{-1} et indique la présence de Q_3 . Ce résultat est en accord avec le spectre RMN de ^{31}P .

A l'inverse, les trois autres pics ($970, 1040$ et 1130 cm^{-1}) voient leur intensité augmenter avec x . Leurs positions sont plus difficiles à suivre du fait du recouvrement plus ou moins important des bandes. A $x=0,68$, le spectre présente à la fois les caractéristiques de vibration des dimères $(P_2O_7)^{4-}$, de monomères PO_4 et de chaînes plus longues. Ceci traduit le caractère plus aléatoire de la structure vitreuse lorsque le rapport $R = [MO]/[P_2O_5]$ est supérieur à un. La comparaison avec la phase cristalline associée nous indique que les pics situés à 1040 et 1130 cm^{-1} peuvent être attribués à la vibration du dimère $(P_2O_7)^{4-}$. A mesure que x diminue,

l'intensité du pic à 1040 cm^{-1} diminue traduisant la disparition des dimères $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$. Ce comportement n'est pas aussi visible pour la deuxième composante du fait de son recouvrement avec une vibration due au mode de vibration $\nu_s(\text{PO}_2)^-$.

Dans $(\text{ZnO})_{0,7}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0,3}$, le pic situé à 970 cm^{-1} devient clairement visible. Cette fréquence de vibration correspond à celle du tétraèdre isolé $(\text{PO}_4)^{3-}$ observée dans les cristaux. Il reflète un réseau phosphate très dépolymérisé.

Ainsi nous mettons en évidence, par les spectres de diffusion Raman, que le verre est composé de chaînes dont la longueur diminue avec l'introduction de ZnO faisant apparaître les ions $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$ et $(\text{PO}_4)^{3-}$. On peut remarquer, en comparant les spectres des verres et ceux des cristaux à $x=0,5$ sur la Figure III.16, par la présence des bandes entre 1000 et 1150 cm^{-1} dans le spectre du verre que les chaînes sont moins longues dans le verre que dans le cristal. Néanmoins, le recouvrement des bandes ne permet pas une attribution et un pointage précis, par une simulation des spectres, de toutes les bandes présentes dans le verre. Le Tableau III.8 donne la position en fréquence des principaux modes de vibration présents dans le verre.

<i>Composition des verres $\text{ZnO}_x(\text{P}_2\text{O}_5)_{(1-x)}$</i>					<i>Attributions</i>
<i>x=0,5</i>	<i>x=0,55</i>	<i>x=0,6</i>	<i>x=0,68</i>	<i>x=0,7</i>	
Raman	Raman	Raman	Raman	Raman	
697	702	705	719	723	$\nu_s(\text{P-O-P})$
723	738	742	763	762	
783	795				
				967	$\nu_s(\text{PO}_4)^{3-}$
			1045	1039	$\nu_s(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$
			1114	1109	
1209	1203	1200	<i>1204</i>		$\nu_s(\text{PO}_2)^-$
1254	1249	<i>1247</i>			$\nu_{as}(\text{PO}_2)^-$

Tableau III.8 : Fréquences Raman dans les verres $(\text{ZnO})_x(\text{P}_2\text{O}_5)_{(1-x)}$ et leurs attributions (en italique, les vibrations de faibles intensités).

La largeur des bandes et leur recouvrement rendent la simulation de ces spectres difficile. Le nombre de solutions de simulations possibles ne permet pas un suivi assez précis de l'évolution, avec la composition, des différentes unités structurales présentes dans le verre. Nous reviendrons dans le chapitre IV sur l'origine de la largeur des bandes dans ces spectres.

Entre 600 et 900 cm^{-1}

Cette gamme de fréquences est caractéristique du mode de vibration $\nu_s(\text{P-O-P})$, propre aux phosphates polymérisés. La bande associée à ce mode diminue en intensité et se déplace vers les hautes fréquences avec x . La diminution en intensité traduit une diminution du nombre d'oxygènes pontants lorsque la teneur en ZnO augmente. Cette bande est asymétrique et il semble que ce soit le cas pour tous les phosphates vitreux polymérisés. Nous retrouverons cette asymétrie dans le système binaire $\text{PbO-P}_2\text{O}_5$ et nous en discuterons plus en détail. Lors de la discussion, nous ferons référence à la figure suivante. Elle présente une simulation du spectre Raman entre 600 et 800 cm^{-1} ainsi que l'évolution des intensités des différentes contributions. Les deux barres verticales dans le spectre $x=0,5$ indiquent les positions des modes de vibration (P-O-P) dans les composés cristallins $\alpha_1\text{-Zn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ et $\beta\text{-Zn}(\text{PO}_4)_2$.

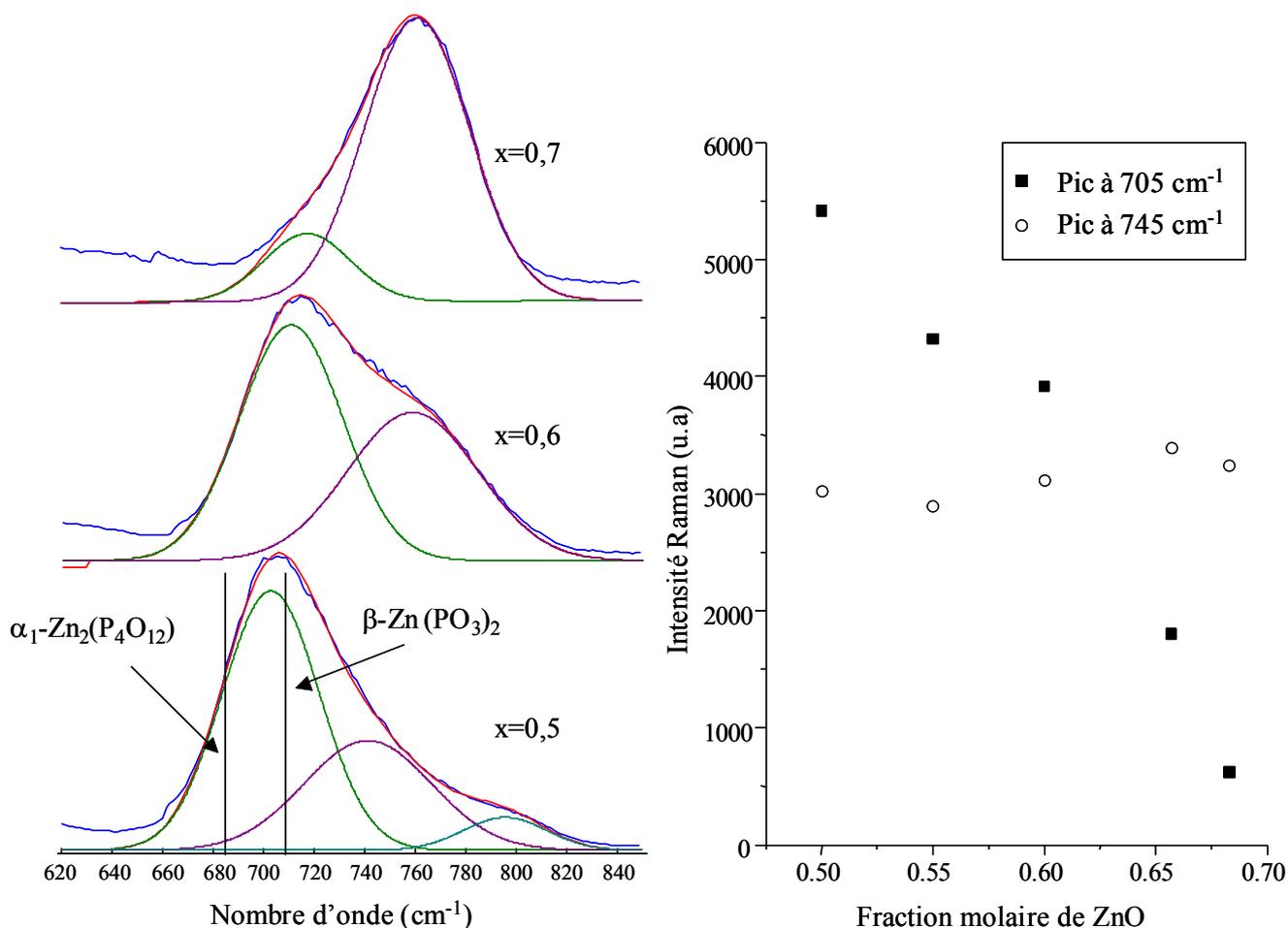


Figure III.17 : Modélisation du spectre Raman entre 600 et 850 cm^{-1} .

Spectres Raman entre 10 et 550 cm^{-1}

La Figure III.18 représente les spectres Raman basses fréquences dans les polarisations VV (a) et VH (b) avec un décalage vertical. Les intensités sont réduites sans normalisation. L'attribution des différentes bandes dans la région basses fréquences est très difficile du fait du recouvrement et de la largeur des différentes contributions. Au dessus de 200 cm^{-1} , on peut distinguer deux larges bandes situées aux environs de 350 cm^{-1} et 570 cm^{-1} . Ces bandes sont attribuées aux modes de déformation du réseau de phosphate et aux modes de vibration du polyèdre associé au cation Zn^{2+} [28]. En dessous de 100 cm^{-1} , nous retrouvons la forme caractéristique des milieux amorphes associée au pic boson. Toutefois, il est possible qu'une partie ne soit que purement un effet de la perte de symétrie de translation (chapitre I). Cette partie basses fréquences peut être simulée de façon satisfaisante par une fonction lognormale et nous l'assimilerons par la suite au pic boson.

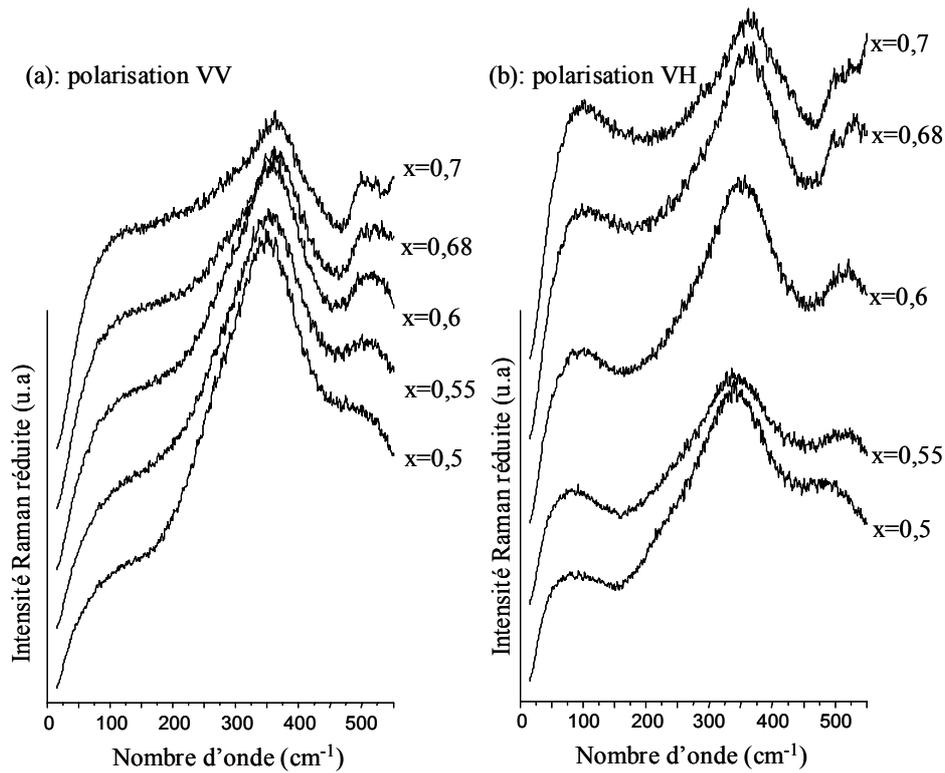


Figure III.18 : Spectres de diffusion Raman à basses fréquences dans des verres $(\text{ZnO})_x(\text{P}_2\text{O}_5)_{(1-x)}$.

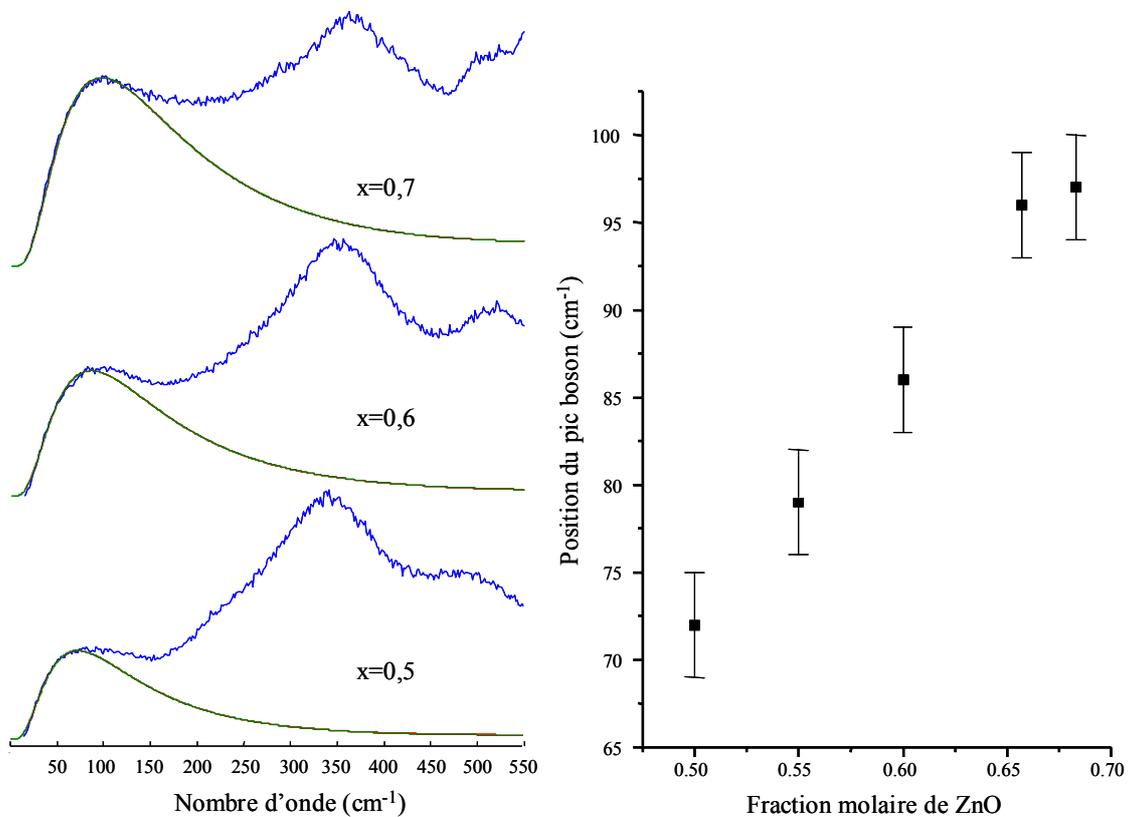


Figure III.19 : Simulation du pic boson des spectres de diffusion Raman, en configuration de polarisation VH, dans les composés $(\text{ZnO})_x(\text{P}_2\text{O}_5)_{(1-x)}$.

Nous pouvons observer une augmentation de la fréquence ω_0 du pic boson avec la teneur en ZnO. Cette position est reliée à l'ordre à moyenne distance mais le lien n'est pas encore clairement établi (chapitre I). Il semble donc que dans ces verres, cet ordre soit modifié lorsque la teneur en zinc varie. Selon le modèle de Duval et le modèle reliant l'excès de densité d'états à l'impossibilité des phonons à se propager dans la structure (chapitre I), le maximum du pic de boson est relié à la taille des domaines révélant des fluctuations locales. Pour les deux modèles, cette taille L est de l'ordre du nanomètre et elle est proportionnelle à v/ω_0 (chapitre I). Nous présentons, sur la Figure III.20, l'évolution de la taille des domaines avec la composition. Les valeurs des vitesses de l'onde longitudinale, utilisées dans ce calcul, sont celles déterminées à partir de mesure ultrasons par Higazy *et al.* [37].

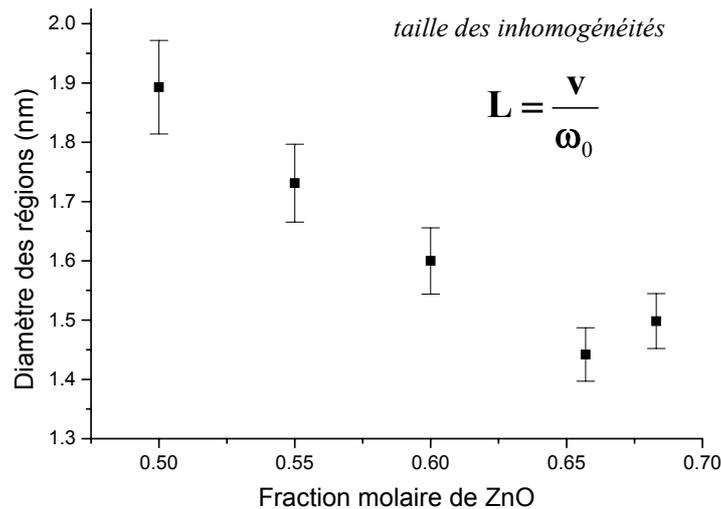


Figure III.20 : Evolution de la taille des domaines avec la teneur en zinc.

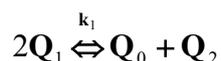
Ces domaines sont de taille nanométrique et leur dimension diminue avec la teneur en zinc. Cette évolution traduit une diminution de l'ordre à moyenne distance lorsque la teneur en zinc augmente. Toutefois, il est difficile de relier cette évolution à des paramètres structuraux. Pour un facteur de forme supposé égal à un dans tout les cas, la taille de ces régions pour nos verres est comparable à celle de SiO_2 ($L=2,6$ nm) [38] et de B_2O_3 ($L=1,7$ nm) [39]. Comme dans nos verres, l'introduction d'un cation modificateur dans B_2O_3 diminue la taille de ces domaines (de $L=1,7$ pour B_2O_3 à $L=0,8$ nm pour $(\text{B}_2\text{O}_3)_{0,67}(\text{Li}_2\text{O})_{0,33}$).

III.5. Conclusion

Lorsque l'oxyde de zinc est ajouté au métaphosphate $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$, il se produit une dépolymérisation du réseau de phosphate selon la réaction suivante :



Cette réaction prédit qu'à la composition pyrophosphate $(\text{ZnO})_{0,66}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0,33}$, il n'existe que des dimères $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$ comme dans la phase cristalline de même stœchiométrie $\alpha\text{-Zn}(\text{P}_2\text{O}_7)$. Les spectres de diffusion Raman et de RMN de ^{31}P que nous avons obtenus mettent en évidence une distribution d'espèces Q_2 , Q_1 et Q_0 dans le verre. Cette distribution est liée à la réaction de dissociation des espèces Q_1 dans la phase liquide selon :



Dans le cas du système binaire ZnO-P₂O₅, nous avons déterminé à partir de l'évolution des populations des espèces Q_n, la valeur de la constante d'équilibre k₁ qui vaut 0,035. Cette valeur, plus importante que celle prédite par le modèle binaire de Van Wazer (k₁=0), traduit une augmentation de la covalence des liaisons Zn-O avec la teneur en oxyde de zinc.

L'évolution des spectres double quanta en fonction de la composition permet de déterminer l'évolution du schéma de connectivité P-P. Lorsque la teneur en zinc augmente, le schéma de connectivité devient plus aléatoire et le réseau vitreux est constitué de chaînes de tailles différentes : à la composition (ZnO)_{0,67}(P₂O₅)_{0,33}, nous avons montré que la taille de chaîne de longueur maximale est égale à trois tétraèdres. Cette évolution est en accord avec les résultats que nous avons obtenus par diffusion Raman où ce sont les bandes de vibration associées aux dimères qui dominent le spectre. Nous mettons également en évidence une présence relativement importante d'unités Q₀ à la composition (ZnO)_{0,7}(P₂O₅)_{0,3} par les techniques RMN (32% mol. d'unité Q₀) et Raman. Néanmoins, la largeur des bandes Raman et leur recouvrement ne permet pas un suivi quantitatif précis des différentes espèces présentes dans le verre.

Pour la composition métaphosphate (ZnO)_{0,5}(P₂O₅)_{0,5}, le spectre de diffusion Raman et les spectres RMN de ³¹P indiquent que le réseau vitreux est formé de chaînes de tétraèdres Q₂ relativement longues. Nous avons également montré qu'à cette composition le composé vitreux présentait une structure locale plus proche de la composition cristalline β-Zn(PO₃)₂ (structure en chaîne) que de la structure α₁-Zn₂P₄O₁₂ (structure en anneaux).

Références

- [1] C.J. Quinn, G.H. Beall, J.E. Dickinson, *Boletin. Soc. Esp. Ceram. Vid.*, **4** (1992) 79-84.
- [2] E. Kordes, W. Vogel, R. Feterowsky, *Z. Elektrochem.*, **57** (1953) 282-289.
- [3] E. Matsubara, Y. Waseda, M. Ashizuka, E. Ishida, *J. Non-Cryst. Solids*, **103** (1988) 117-124.
- [4] A. Lai, A. Musinu, G. Piccaluga, S. Puligheddu, *Phys. Chem. Glasses*, **38** (1997) 173-178.
- [5] B.E. Robertson, C. Calvo, *J. Solid State Chem.*, **1** (1970) 120-133.
- [6] J.S. Stephens, J.C. Calvo, *Can. J. Chem.*, **45** (1967) 2303-2312.
- [7] M. Hohwy, H.T. Jakobsen, M. Eden, M.H. Levitt, N.C. Nielsen, *J. Chem. Phys.*, **108** (1998) 2686-2694.
- [8] F.L. Katnack, F.A. Hummel, *J. Electrochem. Soc.*, **105** (1958) 125-133.
- [9] M. Laügt, J.C. Guitel, I. Tordjman, G. Bassi, *Acta Cryst. B*, **28** (1972) 201-208.
- [10] M. Bagieu-Beucher, M. Gontrand, M. Perroux, *J. Solid State. Chem.*, **19** (1976) 353-357.
- [11] M.T. Averbuch-Pouchot, A. Durif, M. Bagieu-Beucher, *Acta Cryst. C*, **39** (1983) 25-26.
- [12] J.C. Calvo, *Can. J. Chem.*, **43** (1965) 436-445.
- [13] J.C. Calvo, *J. Chem. Solids*, **24** (1963) 141-149.
- [14] D. Massiot, H. Thiele, A. Germanus, *Bruker Report*, **140** (1994) 43-46.
- [15] G. Palavit, C. Mercier, L. Montagne, M. Drache, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** (1998) 1521-1524.
- [16] P. Losso, B. Schnabel, C. Jäger, U. Sternberg, D. Stachel, D.O. Smith, *J. Non-Cryst. Solids*, **143** (1992) 265-273.
- [17] T.M. Alam, R.K. Brow, *J. Non-Cryst. Solids*, **223** (1998) 1-20.
- [18] K. Nakamoto, in *Infrared spectra of Inorganic and coordination Compounds*, edited by Wiley-Interscience, New York, 1997, p.191.
- [19] A. Rulmont, R. Cathay, M. Liegeois-Duyckaerts, P. Tarte, *Eur. J. Solid Inorg. Chem.*, **28** (1991) 207-219.
- [20] Q. Williams, E. Knittle, *J. Phys. Chem. Solids*, **57** (1996) 417-422.
- [21] G. Le Polles, J.J. Videau, R. Olazcuaga, M. Couzi, *J. Solid State. Chem.*, **127** (1996) 341-349.
- [22] J.M. Winand, A. Rulmont, P. Tarte, *J. Solid State. Chem.*, **107** (1993) 356-361.
- [23] G.T. Stranford, R.A. Condrate, B.C. Cornilsen, *J. Molec. Struct.*, **73** (1981) 231-234.
- [24] N. Santha, V.U. Nayar, G. Keresztury, *Spectrochim. Acta A*, **49** (1993) 47-52.
- [25] A.N. Lazarev, *Vibrational Spectra and Structure of Silicates*, translated by G.D. Achard, Consultants Bureau, New-York (1972).
- [26] W.A. Weyl, E.C. Marboe, in *The Constitution of glasses*, Interscience, New York, 1964., p.579.
- [27] T.R. Meadowcroft, F.D. Richardson, *Trans. Faraday Soc.*, **61** (1965) 54-70.
- [28] R.K. Brow, D.R. Tallant, S.T. Myers, C.C. Phifer, *J. Non-Cryst. Solids*, **191** (1995) 45-55.
- [29] J.W. Wiench, M. Pruski, B. Tischendorf, J.U. Obtaigbe, B.C. Sales, *J. Non-Cryst. Solids*, **263&264** (2000) 101-110.
- [30] R.K. Brow, D.R. Tallant, J.J. Hudgens, S.W. Martin, A.D. Irwin, *J. Non-Cryst. Solids*, **177** (1994) 221-228.
- [31] A. Matic, L. Börjesson, *Phil. Mag. B*, **77** (1998) 357-362.
- [32] G.B. Rouse, P.J. Miller, W.M. Risen, *J. Non-Cryst. Solids*, **28** (1978) 193-207.
- [33] J. Hudgens, R.K. Brow, D.R. Tallant, S.W. Martin, *J. Non-Cryst. Solids*, **223** (1998) 21-31.
- [34] R.K. Brow, *J. Non-Cryst. Solids*, **263&264** (2000) 1-28.
- [35] G. Fomakoye, R. Cahay, P. Tarte, *Spectrochim. Acta A*, **46** (1990) 1245-1257.

- [36] K. Meyer, *J. Non-Cryst. Solids*, **209** (1997) 227-239.
- [37] A.A. Higazy, B. Bridge, A. Hussein, M.A. Ewaida, *J. Acoust. Soc. Am.*, **86** (1989) 1453-1458.
- [38] F. Terki, C. Levelut, M. Boissier, J. Pelous, *Phys. Rev. B*, **53** (1996) 2411-2418.
- [39] A.K. Hassan, L. Börjesson, L.M. Torell, *J. Non-Cryst. Solids*, **172-174** (1994) 154-160.

Chapitre IV : Etude du système binaire $(\text{PbO})_x(\text{P}_2\text{O}_5)_{(1-x)}$

CHAPITRE IV. ETUDE DU SYSTEME BINAIRE $(\text{PbO})_x(\text{P}_2\text{O}_5)_{(1-x)}$	
IV.1. INTRODUCTION	IV-2
IV.1. SYNTHÈSE DES ÉCHANTILLONS ET CONDITIONS EXPERIMENTALES	IV-2
IV.1.1. <i>Synthèse des échantillons</i>	IV-2
IV.1.2. <i>Conditions expérimentales</i>	IV-3
IV.2. ETUDE PAR SPECTROSCOPIES RAMAN ET IR DU SYSTEME $(\text{PbO})_x(\text{P}_2\text{O}_5)_{(1-x)}$	IV-3
IV.2.1. <i>Etude des cristaux du système $(\text{PbO})_x(\text{P}_2\text{O}_5)_{(1-x)}$ par spectroscopie Raman</i>	IV-3
IV.2.2. <i>Etude des verres du système $(\text{PbO})_x(\text{P}_2\text{O}_5)_{(1-x)}$</i>	IV-7
IV.2.2.a. Spectres Raman et IR des verres du système $(\text{PbO})_x(\text{P}_2\text{O}_5)_{(1-x)}$	IV-7
IV.2.2.b. Spectres Raman et IR entre 850 et 1500 cm^{-1}	IV-9
IV.2.2.c. Spectres Raman et IR entre 600 et 900 cm^{-1}	IV-18
IV.2.2.d. Spectres Raman et IR entre 0 et 500 cm^{-1}	IV-21
IV.3. CONCLUSION	IV-29

Chapitre IV. Etude du système binaire $(\text{PbO})_x(\text{P}_2\text{O}_5)_{(1-x)}$

IV.1. Introduction

Le rôle structural du plomb dans les phosphates vitreux a déjà fait l'objet de nombreuses études utilisant différentes techniques comme les spectroscopies Raman [1] et infrarouge [2], la diffraction des rayons X [3] ou encore la RMN de ^{31}P [3] et de ^{207}Pb [8]. Cependant, le comportement du plomb semble complexe et les conclusions de ces études sont parfois contradictoires : par exemple, pour la composition métaphosphate $(\text{PbO})_{0,5}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0,5}$, certains auteurs suggèrent que le plomb a un rôle modificateur [4], d'autres un rôle formateur [5] ou parfois les deux [6]. Ces différents rôles structuraux sont pourtant associés à des polyèdres de coordination différente, des pyramides PbO_3 , PbO_4 covalentes ou des sites ioniques à forte coordinence. Lors d'une thèse précédente, effectuée au laboratoire [7], l'environnement local du plomb a été caractérisé par la RMN de ^{207}Pb et EXAFS au seuil L_{III} du plomb. Il a été ainsi montré que, pour chaque composition étudiée (x varie de $x=0,35$ à $0,7$), on rencontre une unique distribution continue de sites pour Pb qui couvre l'ensemble des sites rencontrés dans les phosphates cristallins [8]. La coordinence de Pb est comprise entre 7 et 10 avec une variation importante des distances de liaisons. L'évolution du déplacement chimique de ^{207}Pb indique une diminution des distances Pb-O lorsque la teneur en plomb augmente. Cette évolution est en accord avec les résultats EXAFS. Elle traduit une augmentation de la covalence des liaisons Pb-O. L'étude de ces verres par RMN de ^{31}P a également permis de décrire l'évolution du degré de dépolymérisation du réseau phosphate en fonction de la composition [9]. Dans la suite de ce chapitre, nous allons essayer de corréliser ces résultats à ceux que nous avons obtenu par les spectroscopies Raman et infrarouge.

IV.1. Synthèse des échantillons et conditions expérimentales

IV.1.1. Synthèse des échantillons

Les verres du système binaire $\text{PbO}_x-(\text{P}_2\text{O}_5)_{(1-x)}$ sont préparés à partir d'un mélange stœchiométrique de poudres obtenues par le mélange des solutions aqueuses d'hydrogénophosphate d'ammonium $((\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4)$ et de nitrate de plomb $(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2)$ ($x=0,5-0,55-0,6-0,66-0,68$). L'élimination du solvant s'effectue à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le mélange est porté à fusion sous air dans un creuset en platine pendant une heure à une température variant entre 700 et 900°C selon la composition. Puis le mélange est coulé sur une plaque en acier. Dans le cas des échantillons $x=0,66$ et $x=0,68$, le mélange est brutalement pressé à l'aide d'une seconde plaque en acier afin d'augmenter la vitesse de trempe. Les verres sont ensuite recuits une heure à $T_g+20^\circ\text{K}$ pour éliminer les contraintes résiduelles. Les expériences de réflexion infrarouge nécessite un poli optique d'une surface de l'échantillon. La surface est polie en utilisant de l'éthanol et de l'opaline dans l'étape finale afin d'éviter toute contamination par l'eau.

Les formes cristallines $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$, $\text{Pb}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$, $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ont été obtenues par chauffage des verres de même composition à environ 500°C et contrôlées par diffraction sur poudre des rayons X. L'échantillon $\alpha\text{-Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, fourni par Y. Luspin, a été synthétisé, et taillé sous forme de monocristaux clivés selon le plan (100). La méthode de synthèse du monocristal est décrite dans [10].

IV.1.2. Conditions expérimentales

Les températures de transition vitreuse de nos verres ont été déterminées par calorimétrie différentielle à balayage (Setaram DSC92) avec une vitesse de montée en température égale à $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Afin de minimiser au maximum les risques d'absorption de l'eau, les échantillons sont réduits en poudre dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon et soumis à un balayage d'argon durant l'expérience.

Les expériences Raman sont décrites dans le chapitre précédent. Les spectres de réflexion infrarouge sont effectués en incidence proche de la normale au moyen d'un interféromètre à transformée de Fourier (Bruker IFS 113v). La gamme de fréquence décrite va de 10 à 12000 cm^{-1} avec une résolution spectrale de 6 cm^{-1} . Les modes de vibration transverses optiques et longitudinaux optiques sont déterminés en modélisant le spectre de réflexion IR par le modèle à quatre paramètres de la fonction diélectrique [11]. Une présentation détaillée de l'expérience infrarouge est présentée dans le chapitre I, p I-17.

IV.2. Etude par spectroscopies Raman et IR du système $(\text{PbO})_x(\text{P}_2\text{O}_5)_{(1-x)}$

Afin de faciliter l'attribution des différentes bandes rencontrées dans les spectres de verre, nous avons étudié dans un premier temps les composés cristallins du système binaire $\text{PbO}-\text{P}_2\text{O}_5$.

IV.2.1. Etude des cristaux du système $(\text{PbO})_x(\text{P}_2\text{O}_5)_{(1-x)}$ par spectroscopie Raman

Le diagramme de phase, établi en 1956 par Paetsch *et al* [12], est présenté sur la Figure IV.1.

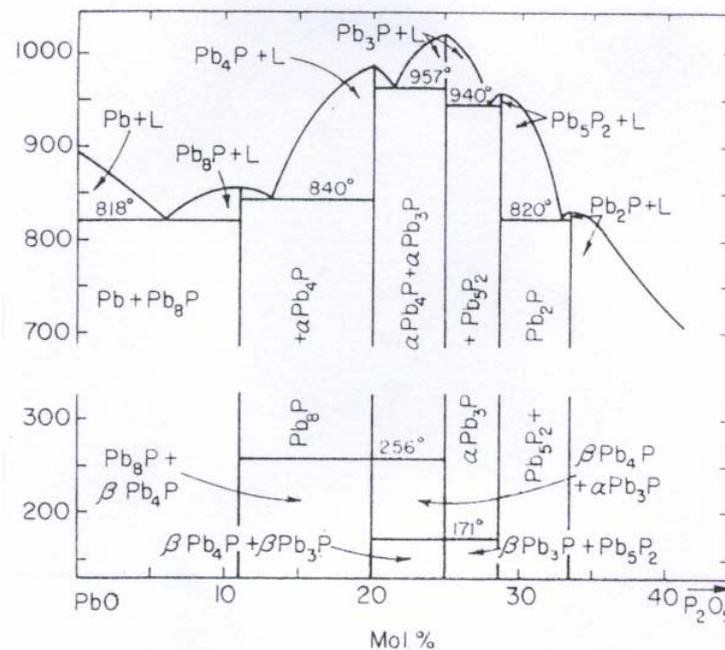


Figure IV.1 : Diagramme de phase du système $\text{PbO}-\text{P}_2\text{O}_5$ ($\text{Pb}=\text{PbO}$; $\text{P}=\text{P}_2\text{O}_5$; $\text{L}=\text{liquide}$), d'après Paetsch *et al.* [12].

Structures des composés étudiés

Les composés cristallins du système binaire que nous allons étudier sont le métaphosphate $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$, le tétrapolyphosphate $\text{Pb}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$, le pyrophosphate $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$ et l'orthophosphate $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$. Le Tableau IV.1 présente la structure de ces différentes compositions cristallines.

Le métaphosphate de plomb $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ est constitué de chaînes infinies de tétraèdres PO_4 , avec une périodicité de quatre tétraèdres inéquivalents, interconnectées entre elles par des atomes de plomb.

Peu de composés binaires cristallisent sous forme de tétrapolyphosphate. Cette structure est constituée de chaînes à quatre tétraèdres PO_4 inéquivalents et liés entre eux par les sommets. Parmi les binaires caractérisés chimiquement et spectroscopiquement avec certitude, on ne peut citer que $\text{Ba}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$ [14] et $\text{Pb}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$.

Le pyrophosphate de plomb $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$ comporte quatre sites cristallographiques pour le phosphore formant deux dimères $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$.

L'orthophosphate de plomb $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, du fait de sa transition de phase ferroélastique à 180°C , est un composé très étudié. A température ambiante, la phase cristalline α est bâtie à partir de monomères $(\text{PO}_4)^{3-}$.

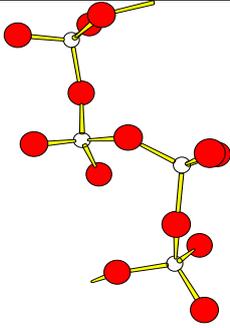
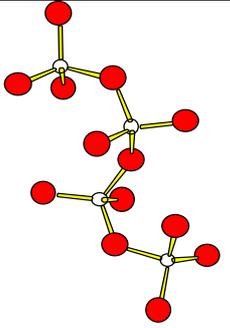
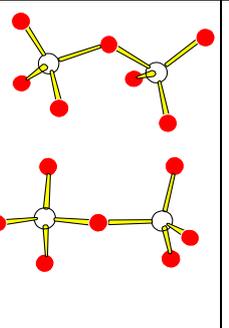
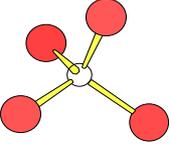
	$\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ x=0,5	$\text{Pb}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$ x=0,6	$\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$ x=0,66	$\alpha\text{-Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ x=0,75
Structure	<i>monoclinique</i>	<i>triclinique</i>	<i>triclinique</i>	<i>monoclinique</i>
Groupe d'espace	$P2_1/c$	$P1$	$P\bar{1}$	$C2/c$
Paramètres de réseau	a=7,29 Å b=7,95 Å c=17,28 Å, $\beta=90,54^\circ$, Z=8	a=7,83 Å b=7,34 Å c=10,21 Å, $\alpha=104,36^\circ$, $\beta=101,77^\circ$, Z=2	a=6,91 Å b=9,97 Å c=12,75 Å, $\alpha=96,82^\circ$, $\beta=91,14^\circ$, Z=4	a=13,81 Å b=5,69 Å c=9,43 Å $\beta=102,39^\circ$ Z=2
Représentation du réseau phosphate	 chaîne infinie quatre sites Q_2	 chaîne à 4 tétraèdres deux sites Q_2 deux sites Q_1	 dimères quatre sites Q_1	 monomère un site Q_0
Environnement du cation Pb^{2+} (CN : coordination)	deux sites : un de CN 7 un de CN 8	trois sites : deux de CN 7 un de CN 8	quatre sites : deux de CN 8 deux de CN 9	deux sites : un de CN 6 un de CN 7
Références	[13]	[15]	[16]	[17]

Tableau IV.1 : Structure des composés cristallins du système $\text{PbO-P}_2\text{O}_5$.

Dans ces phosphates de plomb cristallins, nous pouvons remarquer une grande variation des distances interatomiques plomb-oxygène. Ces écarts ne permettent pas, dans certains cas, de définir très précisément la coordination du plomb. Ils peuvent s'expliquer d'une part par le rayon ionique important du plomb +II et sa forte polarisabilité. D'autre part, Pb^{2+} est caractérisé par une configuration électronique $[Xe] 4f^{14}5d^{10}6s^2$. Selon Galy *et al.* [18], le polyèdre lié au plomb est plus ou moins déformé selon le rôle de ce doublet solitaire $6s^2$ (appelé paire non liante par divers auteurs). Dans certains cas, la paire électronique occupe son orbitale atomique $6s$ non hybridée ; le doublet électronique, appelé paire inerte, est réparti de façon sensiblement symétrique autour du noyau et le plomb se trouve alors au centre de son polyèdre. C'est le cas du composé $Pb(NO_3)_2$ (Figure IV.2).

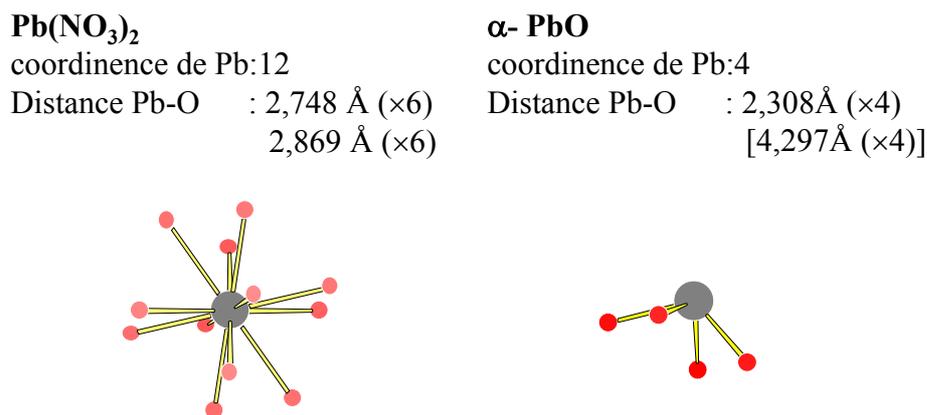


Figure IV.2 : Coordinece du plomb dans deux composés cristallins : $Pb(NO_3)_2$ [19] et α -PbO [20].

Dans les autres cas, l'orbitale atomique $6s$ est engagée dans une hybridation et une des orbitales hybrides est occupée par une paire d'électrons appelée paire non engagée. Le plomb est alors excentré de son polyèdre de coordinece. C'est notamment le cas de α -PbO (Figure IV.2) où le plomb se situe au sommet d'une pyramide dont la base est formée par quatre oxygènes. D'autres oxygènes sont situés à une distance de l'ordre de 3 Å, mais celle ci paraît excessive pour que l'on puisse parler de liaison. Il reste donc entre ces anions et le plomb un certain volume disponible qui peut être occupé par le doublet électronique. Ce doublet a alors un rôle stéréochimique particulièrement actif comparable à celui d'un atome d'oxygène [18].

En général, cette paire non liée se trouve dans un état intermédiaire entre la paire inerte et la paire non engagée.

Etude par spectroscopie Raman

Sur la Figure IV.3, nous avons présenté les spectres Raman que nous avons obtenus pour l'ensemble des composés cristallins du système $(PbO)_x(P_2O_5)_{(1-x)}$. Le pic de plus grande amplitude est normalisé à un pour chaque valeur de x .

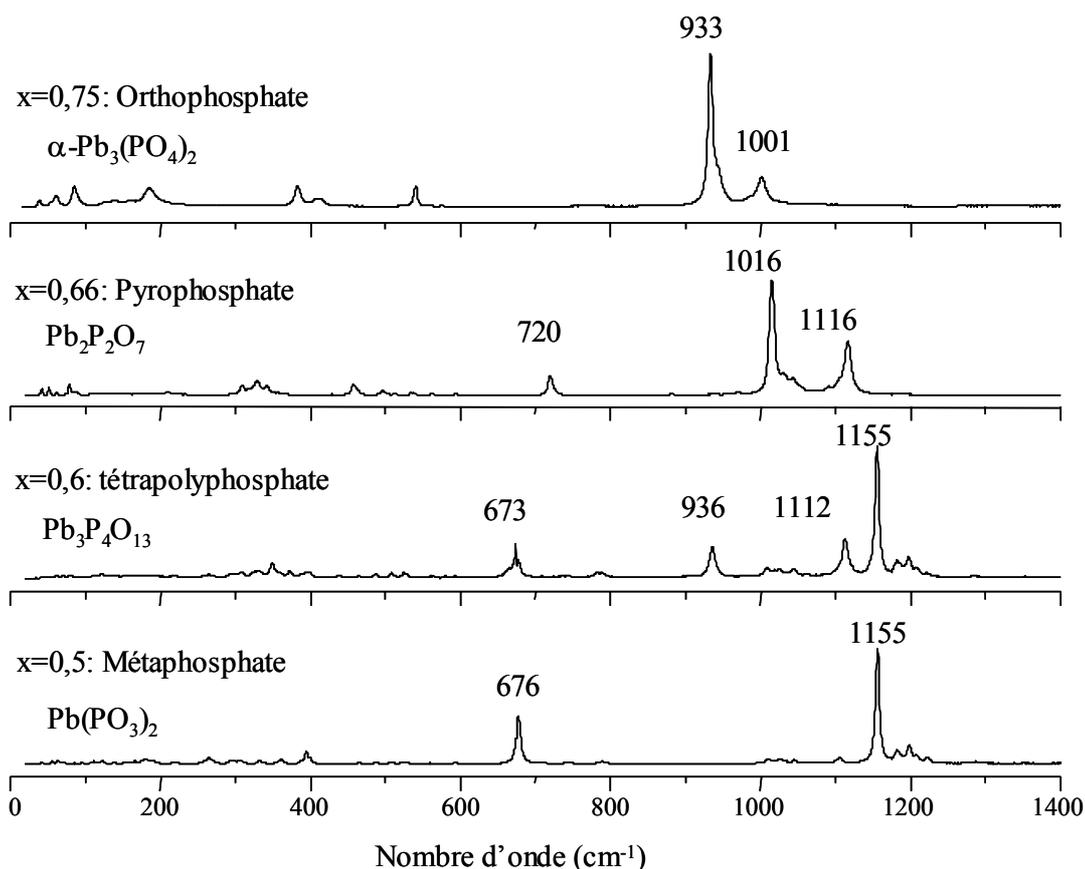


Figure IV.3 : Spectres Raman des composés cristallins du système $(\text{PbO})_x-(\text{P}_2\text{O}_5)_{(1-x)}$.

Le métaphosphate de plomb $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ possède un spectre semblable aux autres composés métaphosphates précédemment décrits dans le chapitre III. On peut distinguer clairement deux bandes de vibrations intenses à 676 et 1155 cm^{-1} correspondant respectivement aux modes de vibrations $\nu_s(\text{P-O-P})$ et $\nu_s(\text{PO}_2)^-$. Ces unités sont en effet les seules présentes dans une structure en chaînes infinies.

Dans le pyrophosphate de plomb $\text{Pb}_2(\text{P}_2\text{O}_7)$, les unités présentes sont des dimères $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$. Ainsi, la vibration située à 720 cm^{-1} est attribuée à $\nu_s(\text{P-O-P})$, et celles à 1016 et 1116 cm^{-1} sont attribuées à $\nu_s(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$. La signature la plus nette de la présence de composés pyrophosphates est la fréquence de vibration à 1016 cm^{-1} car celle à 1116 cm^{-1} se recouvre la plupart du temps avec les fréquences de chaînes relativement courtes.

L'orthophosphate de plomb $\alpha\text{-Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ est constitué de groupements $(\text{PO}_4)^{3-}$, aussi, les fréquences mesurées diffèrent peu des fréquences de l'ion $(\text{PO}_4)^{3-}$ libre [21]. Les fréquences de vibrations à 933 et 1001 cm^{-1} peuvent être attribuées respectivement aux modes A_1 et F_2 de l'ion $(\text{PO}_4)^{3-}$. Nous pouvons également remarquer l'absence de la bande située entre 600 et 720 cm^{-1} caractéristique des liaisons P-O-P.

Dans le spectre du tétrapolyphosphate $\text{Pb}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$, les chaînes sont d'une longueur de quatre tétraèdres. Les signatures des vibrations de type (P-O-P) , $(\text{PO}_3)^{2-}$ et $(\text{PO}_2)^-$ sont donc attendues sur le spectre Raman. La fréquence à 673 cm^{-1} est attribuée à $\nu_s(\text{P-O-P})$ et celles à 1112 et 1155 cm^{-1} sont attribuées à $\nu_s(\text{PO}_2)^-$. La fréquence à 936 cm^{-1} , proche de celle de l'ion libre, pourrait être due à la vibration d'un bout de chaîne $(\text{PO}_3)^{2-}$.

Les variations des fréquences des différents modes (P-O-P) , $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$, $(\text{PO}_3)^{2-}$ et $(\text{PO}_2)^-$ reflètent les variations des longueurs et des angles de liaisons dans ces différents composés.

IV.2.2. Etude des verres du système $(\text{PbO})_x(\text{P}_2\text{O}_5)_{(1-x)}$

IV.2.2.a. Spectres Raman et IR des verres du système $(\text{PbO})_x(\text{P}_2\text{O}_5)_{(1-x)}$

Spectres Raman

Les spectres expérimentaux dans les configurations de polarisations VV et VH, corrigés du facteur de Bose-Einstein et de la loi de diffusion, sont présentés sur la Figure IV.4. Les spectres en configuration de polarisation VV et VH sont assez similaires ce qui indique que les modes de vibrations ne sont pas polarisés.

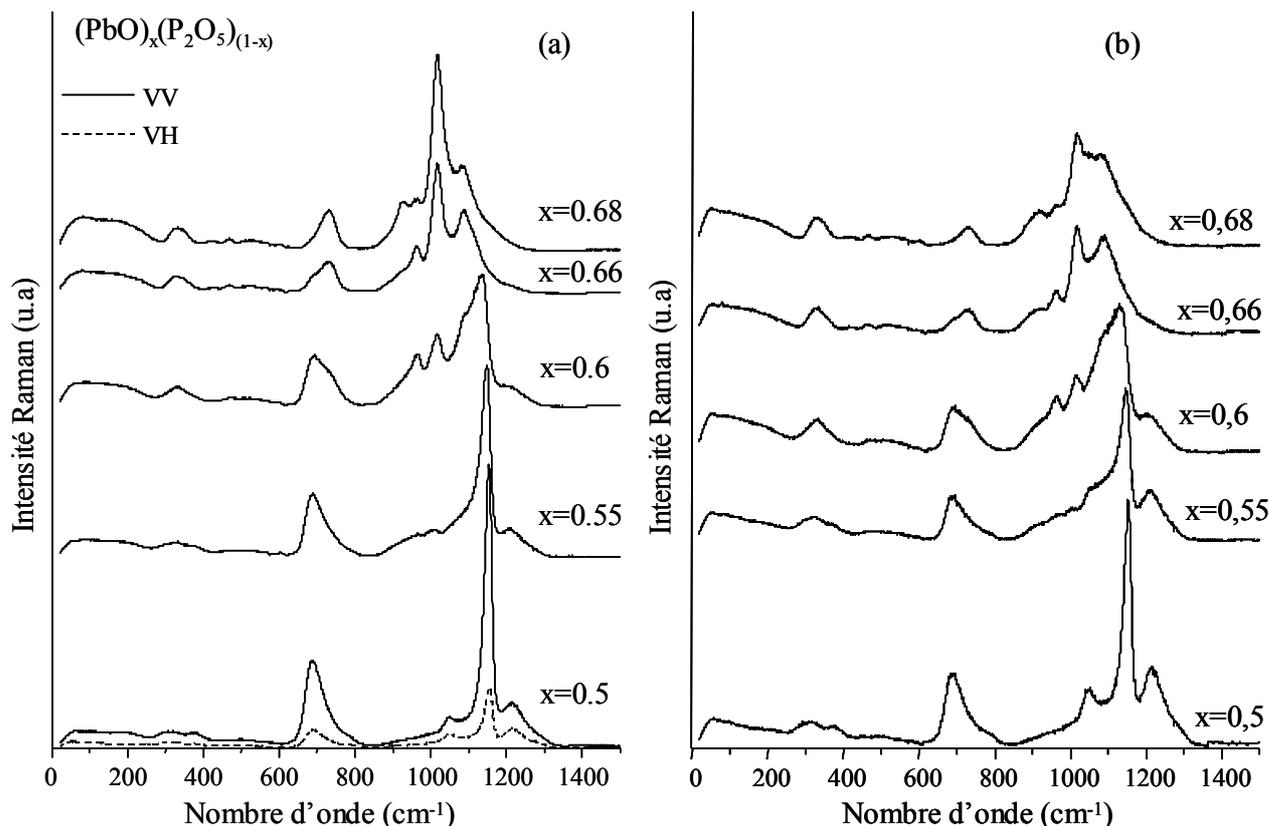


Figure IV.4: Spectres Raman des composés du système $(\text{PbO})_x(\text{P}_2\text{O}_5)_{(1-x)}$ entre 0 et 1500 cm^{-1} en configuration de polarisation verticale- verticale (a) et verticale- horizontale (b).

Spectres IR

Les spectres de réflexion infrarouge des verres $(\text{PbO})_x(\text{P}_2\text{O}_5)_{(1-x)}$ sont présentés sur la Figure IV.5 pour une fraction molaire de plomb x égale à 0,5- 0,55- 0,6 et 0,66. L'expérience de réflexion infrarouge nécessite une surface polie de quelques millimètres carrés, aussi, il n'a pas été possible d'effectuer les expériences sur l'échantillon $(\text{PbO})_{0,68}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0,32}$, ainsi que sur les différentes formes cristallines. Les courbes en trait plein représentent le résultat de la simulation par le modèle à quatre paramètres. Le spectre entre 1400 et 5500 cm^{-1} a été également enregistré. Cette partie (non représentée) ne présente pas de bande de réflexion due aux modes de vibrations O-H entre 1600 et 3500 cm^{-1} [2]. Le polissage ne semble donc pas avoir introduit de groupements hydroxyle dans nos échantillons, ou même à leur surface.

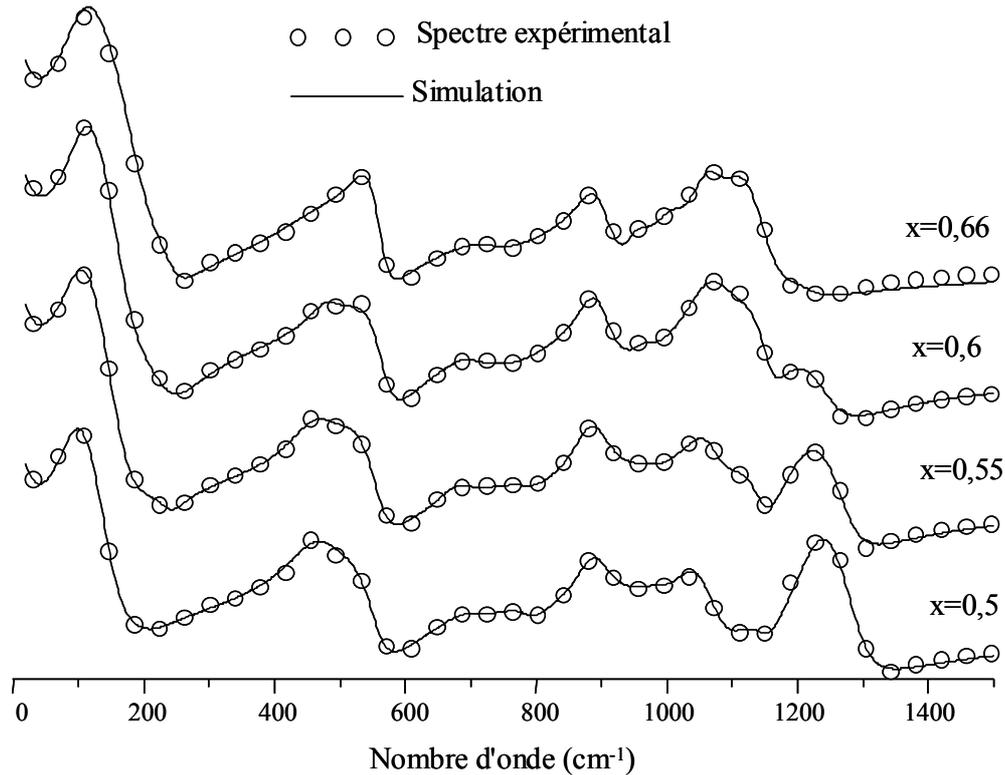


Figure IV.5 : Spectres de réflexion IR des verres $(\text{PbO})_x(\text{P}_2\text{O}_5)_{(1-x)}$. Les ronds (\circ) représentent le spectre expérimental et la courbe en trait plein le résultat de la simulation.

Les spectres de réflexion ont été modélisés par le modèle à quatre paramètres de la fonction diélectrique. Ce modèle est décrit dans le chapitre I, p.I-20. Pour obtenir une simulation aussi réaliste que possible, nous avons tout d'abord associé un oscillateur à chaque bande du spectre de réflexion. Un nombre minimum d'oscillateur a été utilisé et pour simuler de façon satisfaisante ces spectres, douze oscillateurs ont été nécessaires. Nous avons systématiquement comparé les résultats donnés par le modèle à quatre paramètres et par la transformation de Kramers- Krönig. La fonction diélectrique, calculée à partir de ces deux méthodes, ne présente pas de différences majeures, ce qui justifie notre simulation (chapitre I, p. I.23).

Les structures des modes transverses optiques (partie imaginaire de la fonction diélectrique) et longitudinaux (inverse de la partie imaginaire) entre 20 et 1400 cm^{-1} sont présentées sur la Figure IV.6-a. La caractéristique principale est la présence d'une bande particulièrement intense dans l'infrarouge lointain vers 100 cm^{-1} . Pour plus de clarté, nous présentons de manière séparée la partie haute fréquence entre 700 et 1500 cm^{-1} (Figure b).

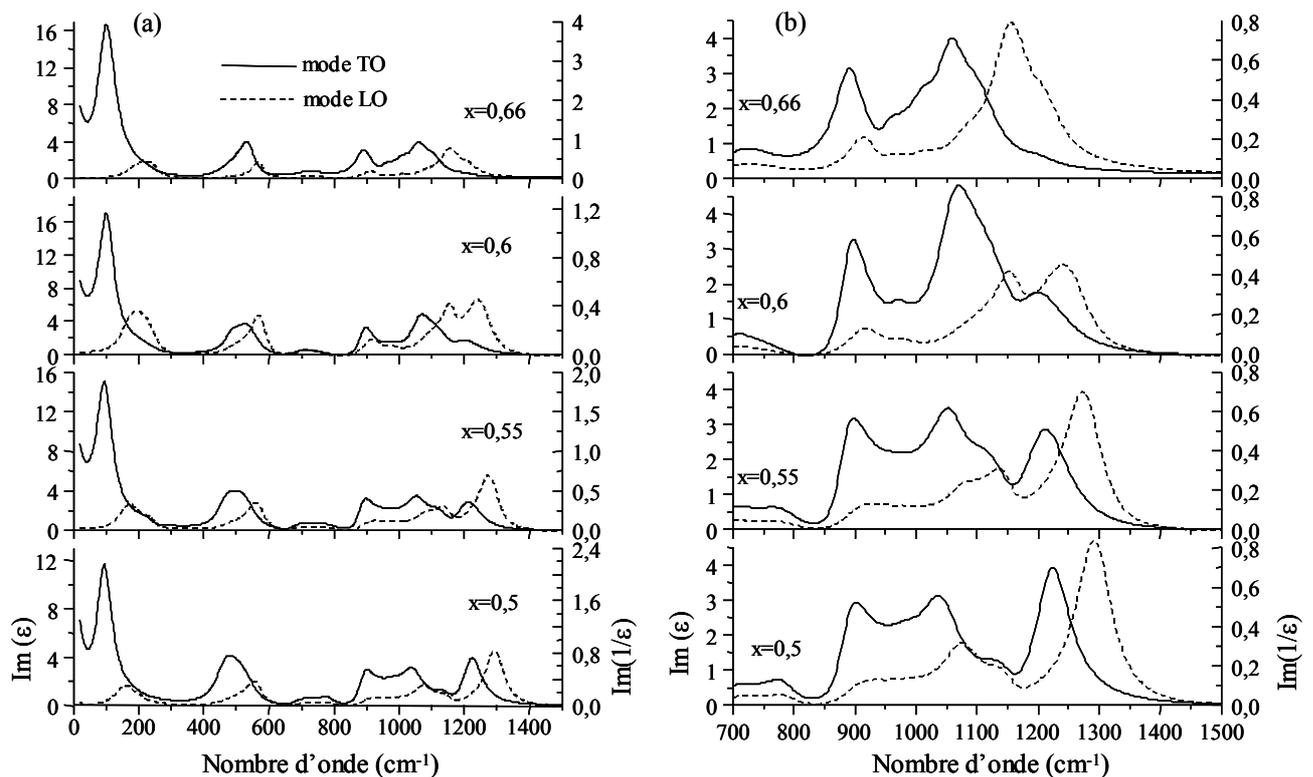


Figure IV.6 : Partie imaginaire (mode TO) et inverse de la partie imaginaire (mode LO) de la fonction diélectrique dans les verres $(\text{PbO})_x(\text{P}_2\text{O}_5)_{(1-x)}$ entre $0\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ (a), $700\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ (b).

Ainsi que nous l'avons vu au chapitre II, le spectre de vibration des verres peut être divisé en trois régions. D'une part les régions haute fréquence : de $850\text{ à }1500\text{ cm}^{-1}$ caractéristique des vibrations $(\text{PO}_4)^{3-}$, $(\text{PO}_3)^{2-}$, $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$, $(\text{PO}_2)^-$ et de $600\text{ à }950\text{ cm}^{-1}$ propre au vibration (P-O-P) (chapitre II, Figures II.12 et II.13). D'autre part, la région basse fréquence entre $0\text{ et }550\text{ cm}^{-1}$ est associée en partie au pic boson pour le spectre Raman, et à la vibration du cation modificateur pour l'IR. Les informations apportées par les spectroscopies Raman et infrarouge qui sondent respectivement les modes non-polaires et les modes polaires, vont nous permettre d'obtenir une image vibrationnelle complète des verres et d'effectuer une attribution plus précise des différentes bandes présentes dans les spectres Raman et IR. Afin de faciliter cette attribution, nous allons dans un premier temps comparer les spectres Raman des verres à ceux des cristaux.

IV.2.2.b. Spectres Raman et IR entre $850\text{ et }1500\text{ cm}^{-1}$

Comparaison entre les spectres Raman des verres et des cristaux

La Figure IV.7 présente une comparaison entre le spectre des verres et des cristaux de même composition ainsi que le spectre du composé cristallin $\alpha\text{-Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ ($x=0,75$). Il n'y a pas de phases cristallines correspondant aux verres de composition $x=0,55$ et $x=0,68$. Ces spectres ont été normalisés à un sur le pic de plus grande amplitude pour chaque valeur de x .

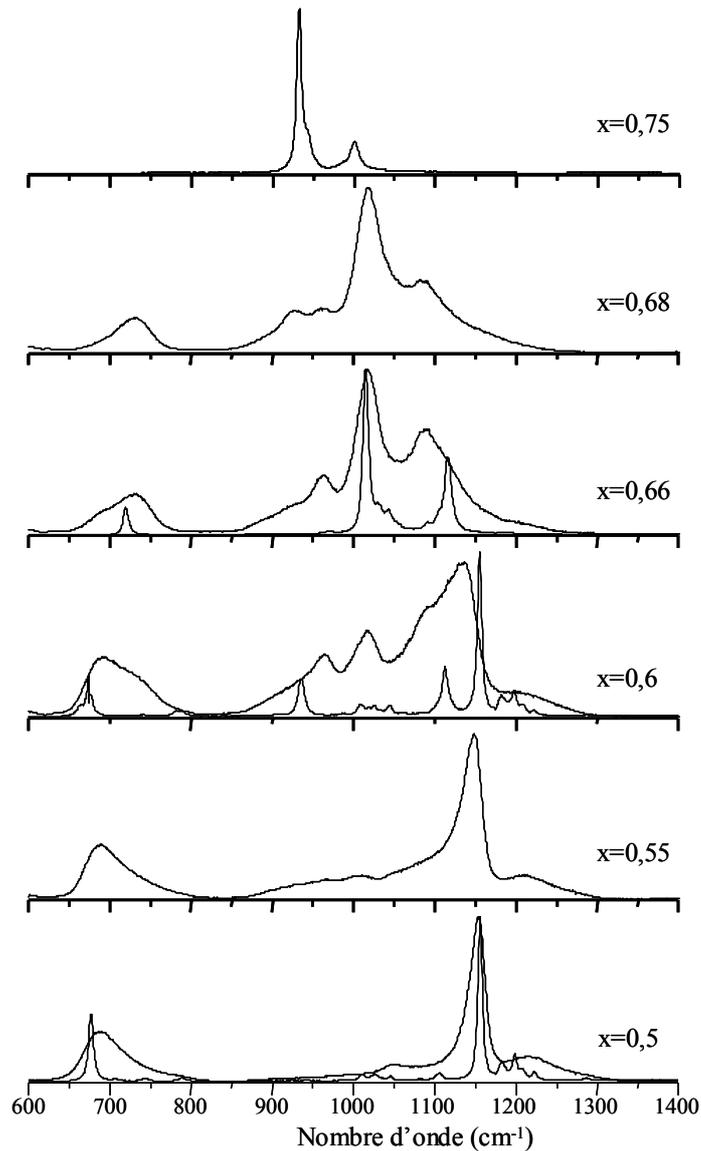


Figure IV.7 : Spectres Raman des composés du système $(\text{PbO})_x-(\text{P}_2\text{O}_5)_{(1-x)}$ entre 600 et 1400 cm^{-1} .

Dans cette gamme de fréquence on peut dégager cinq bandes principales dans le spectre Raman qui se situent à environ $920, 960, 1010, 1090$ et 1140 cm^{-1} . On retrouve ces cinq pics sur les phases cristallines présentées sur la Figure IV.3. Par comparaison avec les spectres cristallins, nous pouvons attribuer ces différents pics et observer leur évolution avec la composition du verre.

Le pic à 1140 cm^{-1} correspond en position au pic attribué à $\nu_s(\text{PO}_2)^-$ dans la phase cristalline. Ce pic est très intense pour $x=0,5$ et diminue en intensité avec x (Figures IV.4 ou IV.9). Cette diminution traduit un raccourcissement des chaînes et donc une diminution du nombre d'unités structurales $(\text{PO}_2)^-$. Sa position dépend de la composition du verre et se déplace vers les basses fréquences d'environ 20 cm^{-1} lorsque la teneur en plomb varie de $x=0,5$ à $x=0,6$. D'après Rouse *et al.* [22], la position de cette vibration est principalement due à deux paramètres : d'une part, la constante de force de la liaison métal-oxygène que l'on peut relier à la position de la bande due au cation dans le spectre de l'IR lointain, d'autre part, l'angle ϕ de la liaison O-P-O. La masse du cation modificateur semble avoir

peu d'effet par rapport aux deux autres paramètres. L'augmentation de la constante de force déplace la fréquence de vibration vers les hautes fréquences alors que lorsque ϕ augmente, $\nu_s(\text{PO}_2)^-$ décroît en fréquence. Ce modèle a été appliqué avec succès sur des compositions métaphosphates et nous pouvons tenter de l'appliquer à notre cas. On peut donc supposer une augmentation de l'angle ϕ et/ou une diminution de la constante de force $F_{\text{M-O}}$.

A l'inverse les quatre autres pics voient leurs intensités augmenter avec x . Leurs positions sont plus difficiles à suivre du fait du recouvrement plus ou moins important des bandes. A $x=0,66$, le spectre présente en partie les caractéristiques de vibration des dimères. La comparaison avec la phase cristalline associée nous indique que les pics situés à 1010 et 1090 cm^{-1} peuvent être attribués à la vibration du dimère $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$. A mesure que x diminue, l'intensité du pic à 1010 cm^{-1} diminue traduisant la disparition des dimères $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$. Ce comportement n'est pas aussi visible pour la deuxième composante du fait de son recouvrement avec une vibration due à un des modes de vibration $\nu_s(\text{PO}_2)^-$.

Dans $(\text{PbO})_{0,68}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0,32}$, le pic situé à 930 cm^{-1} devient clairement visible. Sa fréquence est proche de la fréquence de vibration du mode A_1 de l'entité PO_4 libre (Figure II.11). Il peut donc être attribué à la vibration du monomère et correspond au stade ultime de la dépolymérisation.

Ainsi les spectres Raman montrent que le verre est composé de chaînes dont la longueur va diminuer avec l'introduction de PbO faisant apparaître les ions $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$ et $(\text{PO}_4)^{3-}$. On peut remarquer sur la Figure IV.7 en comparant les spectres des verres et ceux des cristaux à $x=0,5$, par la présence des bandes entre 1000 et 1150 cm^{-1} dans le spectre du verre, que les chaînes sont moins longues dans le verre que dans le cristal. A $x=0,6$, on met en évidence, dans le verre, des dimères qui n'existent pas dans la phase cristalline de même stœchiométrie. Ainsi, la distribution des chaînes dans le verre est, à une stœchiométrie donnée, plus importante que dans le cristal.

D'autres pics moins intenses sont visibles sur le spectre. Nous pouvons observer une large bande sur le côté haute fréquence du mode $\nu_s(\text{PO}_2)^-$. Cette bande, pour $x=0,5$, peut se décomposer en deux gaussiennes situées à 1220 et 1290 cm^{-1} . La bande située à 1290 cm^{-1} n'est visible que dans le spectre à $x=0,5$. Elle peut être attribuée en se référant aux études de Meyer [23] ou Hudgens *et al.* [24] sur les système $(\text{MO})_x(\text{P}_2\text{O}_5)_{(1-x)}$ avec x variant de 0 à 0,5 et $\text{M}=\text{Zn}, \text{Li}, \text{Na}$. Dans le spectre $\nu\text{-P}_2\text{O}_5$, la vibration $\text{P}=\text{O}$, caractéristique des espèces Q_3 , se situe à 1390 cm^{-1} . A mesure que x augmente, elle diminue en intensité du fait de la redistribution de la double liaison sur les liaisons P-Oxygène non pontant. Elle se déplace également vers les basses fréquences à mesure que la teneur en cation modificateur augmente. A la composition métaphosphate $(\text{MO})_{0,5}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0,5}$, la position du mode de vibration est la plus haute en fréquence et son intensité est très faible [25]. Dans le binaire au plomb, cette vibration correspond au pic situé à 1290 cm^{-1} . Sa présence indique la présence, en très faible quantité, d'espèces Q_3 dans le verre.

La description du spectre infrarouge va maintenant nous permettre d'attribuer les autres bandes parmi lesquelles le mode de vibration à 1220 cm^{-1} de faible intensité sur le spectre Raman. En effet, dans le cas des verres, les vibrations actives en infrarouge sont généralement présentes, avec une faible intensité, dans le spectre Raman.

Comparaison entre les spectres Raman et IR des verres

La Figure IV.8 présente une comparaison entre la partie imaginaire de la fonction diélectrique et le spectre de diffusion Raman pour les composés $(\text{PbO})_{0,5}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0,5}$ et $(\text{PbO})_{0,66}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0,33}$.

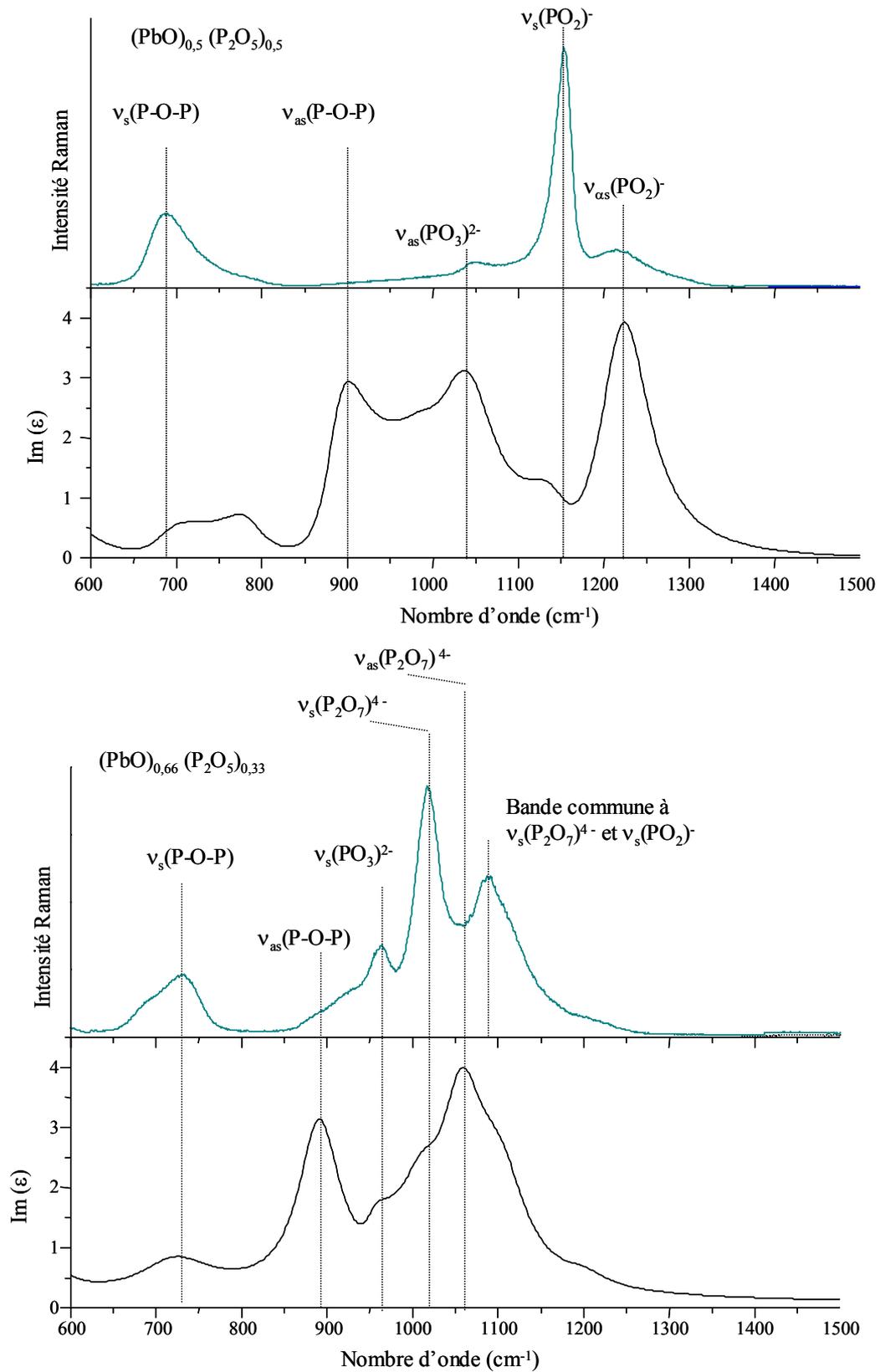


Figure IV.8 : Comparaison entre la partie imaginaire (modes TO) de la fonction diélectrique et le spectre Raman pour les verres de composition $(\text{PbO})_{0,5}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0,5}$ et $(\text{PbO})_{0,66}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0,33}$.

L'attribution des fréquences à des modes de vibration dans le spectre infrarouge s'effectue par comparaison avec celles précédemment établies dans la littérature sur des composés phosphates vitreux. Les parties imaginaires de la fonction diélectrique et de son inverse présentent deux caractéristiques principales (Figure IV.6) : d'une part, la diminution d'intensité de la bande située à 1225 cm^{-1} (1300 cm^{-1} pour le mode LO) à mesure que la fraction molaire de PbO augmente (pour $x=0,66$, cette bande a pratiquement disparu) d'autre part, l'augmentation de l'intensité de la bande située à 1050 cm^{-1} lorsque x augmente (1150 cm^{-1} pour le mode LO).

A $x=0,5$, la stœchiométrie indique une structure métaphosphate $(\text{PbO})_{0,5}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0,5}$ composée de chaînes théoriquement infinies et/ou d'anneaux. Les modes de vibration attendus sont donc majoritairement de type $(\text{PO}_2)^-$ et (P-O-P). Néanmoins, on ne peut pas décrire la structure d'un composé métaphosphate vitreux avec seulement des unités de type Q_2 . Les spectroscopies Raman et RMN de ^{31}P mettent en évidence la présence d'unités de type Q_1 (vibration de l'unité $(\text{PO}_3)^{2-}$) avec une majorité d'espèces Q_2 (vibration de l'unité $\text{O}_{\text{NB}}\text{-P-O}_{\text{NB}}$) [9]. La présence de ces unités met en évidence des chaînes plus courtes dans les composés vitreux que dans les composés cristallins correspondants. On peut donc s'attendre à voir également une signature de vibrations de bout de chaînes $(\text{PO}_3)^{2-}$. Le Tableau IV.2 donne quelques données infrarouge sur les composés métaphosphates vitreux.

<i>Composés</i>	$\nu_{\text{as}}(\text{PO}_2)^-$	$\nu_{\text{s}}(\text{PO}_2)^-$	$\nu_{\text{as}}(\text{PO}_3)^{2-}$	$\nu_{\text{as}}(\text{P-O-P})$	$\nu_{\text{s}}(\text{P-O-P})$	<i>Références</i>
<i>Na₂O-P₂O₅</i>	1310-1240	1170-1090		1050-850	790-690	[26]
<i>ZnO-P₂O₅</i>	1271	1100		940	780	[27]
<i>Ag₂O-P₂O₅</i>	1235	1125	1055	900	690	[28]
<i>Pr₂O₃-P₂O₅</i>	1260		1170	900		[29]
<i>PbO-P₂O₅</i>	1298-1203		1130-1050	867-924		[30]

Tableau IV.2 : Fréquences et attributions des bandes IR dans des composés métaphosphates.

On remarquera que la vibration antisymétrique $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_2)^-$ se situe entre 1200 et 1300 cm^{-1} . Cette bande diminue en intensité à mesure que la longueur de chaîne diminue et se déplace vers les basses fréquences. Cette bande est clairement présente dans le spectre IR du métaphosphate de plomb à $1221\text{-}1293\text{ cm}^{-1}$. Nous pouvons également l'observer dans le spectre Raman en configuration de polarisation VH. Comme pour la vibration $\nu_{\text{s}}(\text{PO}_2)^-$, l'évolution de sa position avec la constante de force $F_{\text{M-O}}$ et l'angle ϕ a été étudiée par Rouse et on attend pour cette vibration antisymétrique un déplacement vers les hautes fréquences lorsque la constante de force $F_{\text{M-O}}$ et/ ou l'angle ϕ augmentent. L'évolution de $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_2)^-$ avec x semble indiquer une diminution de l'angle ϕ et/ou de la constante de force avec la teneur en plomb [22]. Nous pouvons remarquer que l'évolution de la position en fréquence avec l'angle ϕ est différente pour les vibrations symétriques et antisymétriques. Nous pouvons donc supposer que le paramètre prédominant est la constante de force $F_{\text{M-O}}$.

Les études infrarouge concernant les pyrophosphates sont beaucoup moins nombreuses. D'après les études effectuées par Efimov sur les pyrophosphates de sodium et de zinc [31], une bande située à 908 cm^{-1} et une série de bandes comprises entre 1029 et 1166 cm^{-1} se détachent du spectre infrarouge. Elles sont respectivement attribuées à $\nu_{\text{as}}(\text{P-O-P})$ et $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_3)^{2-}$. La bande attribuée à $\nu_{\text{as}}(\text{P-O-P})$ apparaît sur notre spectre, $x=0,66$, à 890 cm^{-1} . Enfin, les bandes dues à la vibration du dimère ou du groupe $(\text{PO}_3)^{2-}$, situées sur nos spectres entre 1050 et 1150 cm^{-1} , ont un comportement plus compliqué selon la nature du cation et qui sera détaillé au chapitre suivant. L'évolution des intensités des bandes IR est

comparable à celle observée en Raman et correspond à la dépolymérisation du réseau de phosphate. Le Tableau IV.3 donne l'ensemble des fréquences de vibration ainsi que leurs attributions.

<i>Composition des verres (PbO)_x(P₂O₅)_(1-x)</i>									<i>Attributions</i>
<i>x=0,5</i>		<i>x=0,55</i>		<i>x=0,6</i>		<i>x=0,66</i>		<i>x=0,68</i>	
<i>R</i>	<i>IR</i>	<i>R</i>	<i>IR</i>	<i>R</i>	<i>IR</i>	<i>R</i>	<i>IR</i>	<i>R</i>	
684	687-689	686	674	686	699-705	689		684	v _s (P-O-P)
719	784-788	723	786-788	727	755-758	731	721-730	730	
774		773		774					
907	887-897	913	883-893	887	889-909	887	890-914	887	v _{as} (P-O-P)
				926		926		927	v _s (PO ₄) ³⁻
968		967		966		965		965	v _s (PO ₃) ²⁻
1010	1001	995	979	993	966	993	951	990	?
		1018		1017		1017		1017	v _s (P ₂ O ₇) ⁴⁻
1049	1045-1076	1055	1057-1071	1049	1057-1073	1049	1056-1079	1049	v _{as} (PO ₃) ²⁻
1133		1115		1088		1088		1085	v _s (PO ₂) ⁻ , (P ₂ O ₇) ⁴⁻
					1153-1156		1103-1155		v _{as} (PO ₃) ²⁻
1153	1148-1151	1147	1142-1147	1133		1132		1132	v _s (PO ₂)
1213	1221-1293	1209	1210-1278	1198	1196-1251	1172	1200-1206	1167	v _{as} (PO ₂) ⁻
1288		1266							v _s (P=O)

Tableau IV.3 : Fréquences Raman et IR dans les verres (PbO)_x(P₂O₅)_(1-x) et leurs attributions (en italique, les vibrations de faibles intensités).

Interprétation quantitative des spectres Raman

L'analyse quantitative des spectres Raman est toujours assez délicate à mener. Le recouvrement des bandes et le couplage entre les unités structurales influencent fortement l'intensité des spectres Raman. Néanmoins, par rapport au binaire ZnO-P₂O₅ (chapitre III), les spectres Raman des verres PbO-P₂O₅ présentent des bandes plus résolues et de plus forte intensité. Cela pourrait indiquer un plus faible couplage via le plomb entre les unités du réseau phosphate que dans le cas du binaire ZnO-P₂O₅.

Une analyse quantitative des spectres Raman semble donc possible. Nous supposons alors que l'intensité d'une bande est directement proportionnelle au nombre d'unité à l'origine du mode de vibration associé à cette bande. Ainsi, les variations d'intensité des spectres Raman avec la teneur en plomb représentent les évolutions des concentrations des différentes espèces du réseau phosphate (Figure IV.9).

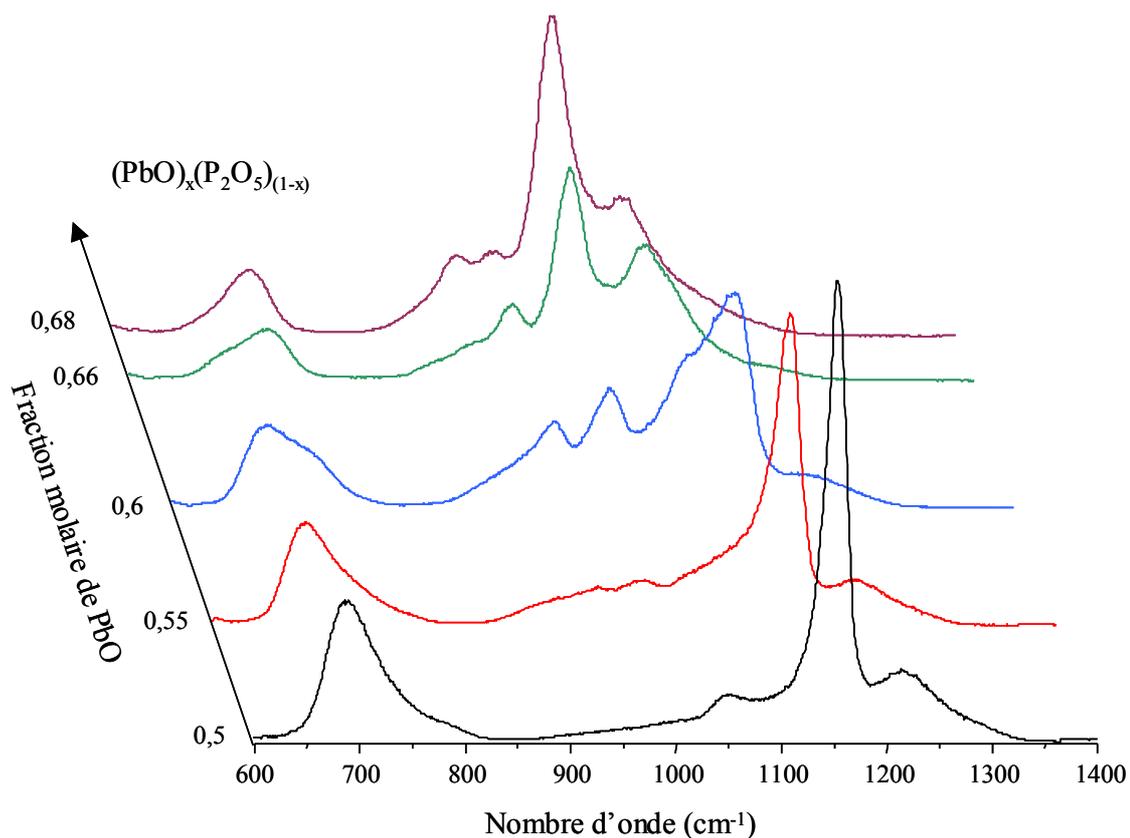


Figure IV.9 : Evolution de l'intensité des spectres Raman des verres $(\text{PbO})_x(\text{P}_2\text{O}_5)_{(1-x)}$ avec la teneur en plomb.

Les spectres Raman ont été déconvolués selon la méthode de Mc Millan [32]. Les différentes unités présentes dans le verre possèdent un ou plusieurs modes de vibrations. Nous avons déterminé leurs fréquences par comparaison avec les spectres des cristaux correspondants et les différentes données de la littérature. La forme des bandes du spectre Raman des verres est, pour la grande majorité des simulations, supposée gaussienne. Le choix de cette forme peut se justifier en supposant que le facteur dominant dans la forme de raie est l'étalement en fréquences des courbes de dispersion. Cet étalement est dû au désordre du verre qui se traduit par une distribution des angles O-P-O et des liaisons P-O au sein des différentes unités. Toutefois, d'autres phénomènes peuvent contribuer à la forme de la bande (se reporter au chapitre II). Aussi, dans les verres, la forme exacte d'une raie n'est pas encore bien connue. Par la suite, nous supposerons les formes de type gaussienne. Pour obtenir une simulation aussi réaliste que possible, nous avons tout d'abord associé une forme gaussienne à chaque bande résolue du spectre et qui était présente dans une des phases cristallines. Un nombre minimum de bandes a été utilisé. Pour améliorer la simulation, nous avons rajouté des bandes généralement de faible intensité dont la présence peut se justifier. Seule la bande de très faible intensité située vers 990 cm^{-1} présente à la fois dans le spectre Raman et infrarouge n'est pas attribuée. Elle est nécessaire pour obtenir une simulation satisfaisante des deux spectres. Ces bandes peuvent avoir deux origines. D'une part, il est bien sûr possible qu'une vibration active en infrarouge, soit également présente dans le spectre Raman. C'est le cas de la vibration $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_2)^-$. D'autre part, il faut tenir compte des unités présentes en faible quantité à une certaine composition mais qui seront nettement visibles à une autre composition. Plusieurs facteurs peuvent expliquer que la simulation ne soit pas parfaite. Ces facteurs peuvent être

dus entre autres à la forme de bande choisie, à la présence de composante de faible intensité non simulée, à l'erreur effectuée sur l'intensité, la position et la largeur d'une bande ou encore à la simulation de la ligne de base. La Figure IV.10 présente la simulation des spectres Raman pour les verres $x=0,5$, $x=0,6$ et $x=0,68$.

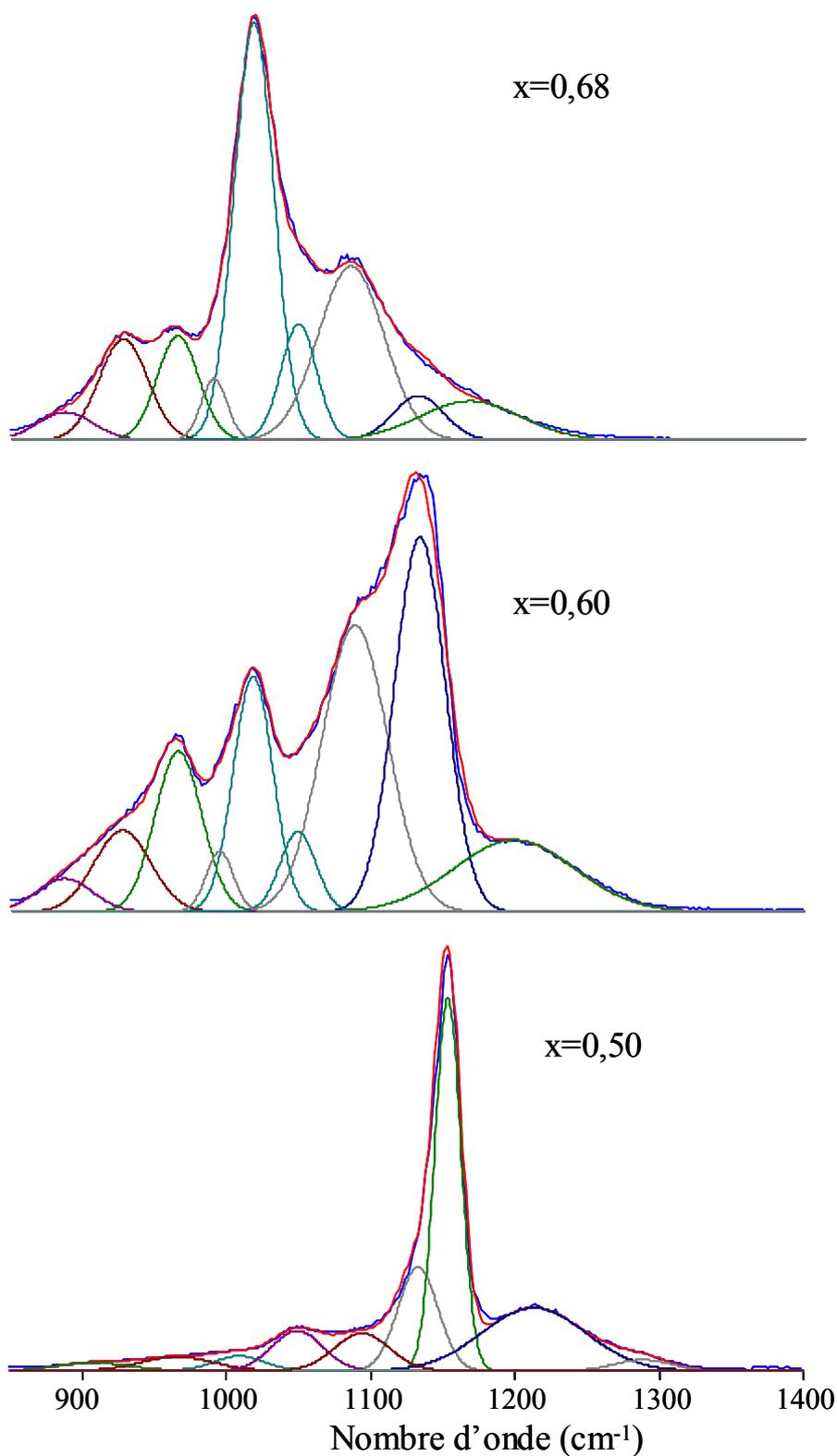


Figure IV.10 : Simulation des spectres Raman entre 800 et 1400 cm^{-1} des composés $(\text{PbO})_x(\text{P}_2\text{O}_5)_{(1-x)}$ pour $x=0,5-0,6$ et $0,68$.

A partir de ces simulations, nous avons déterminé l'intensité relative, à une composition donnée, des différents modes de vibrations. En supposant, cette intensité proportionnelle au nombre d'entités présentes, nous en avons déduit la population relative des espèces $(\text{PO}_2)^-$, $(\text{PO}_3)^{2-}$, $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$ et $(\text{PO}_4)^{3-}$. Ces entités sont associées respectivement au milieu de chaîne, bout de chaîne, dimères et monomères. La principale cause d'erreur est due au recouvrement des bandes notamment à la répartition de l'intensité de la bande vers 1100 cm^{-1} due aux modes de vibration $(\text{PO}_2)^-$ et $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$. Nous pouvons donc déterminer directement une statistique de taille de chaîne à partir de l'analyse des spectres Raman. Il est intéressant de comparer cette statistique à celle effectuée par Fayon *et al.*[9] par l'analyse combinée de spectre double quanta et de spectres MAS de ^{31}P qui permet de sonder les unités Q_0 , $Q_{1,1}$, $Q_{1,2}$, $Q_{2,2}$ correspondant respectivement aux « espèces Raman » $(\text{PO}_4)^{3-}$, $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$, $(\text{PO}_3)^{2-}$ et $(\text{PO}_2)^-$ ou encore monomère, dimère, bout de chaîne et milieu de chaîne. La Figure IV.11 compare les résultats des deux méthodes. Pour plus de clarté dans la figure, les branchements (Q_3) n'ont pas été représentés mais ils sont présents en très faible quantité à $x=0,5$ (présence de Q_3 par la RMN et signature de la liaison $\text{P}=\text{O}$ par diffusion Raman).

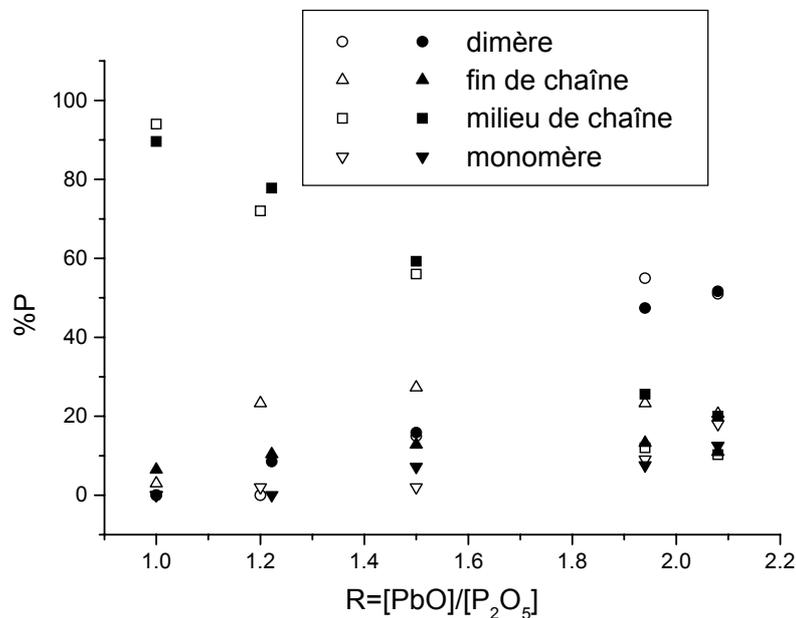


Figure IV.11 : Evolution de la distribution des tailles de chaînes de tétraèdres PO_4 en fonction de la composition déduite des techniques RMN [9] et Raman (symboles en plein).

Les deux méthodes donnent des résultats similaires et valident l'aspect quantitatif du spectre Raman pour cette composition. En effet, si l'intensité observée en RMN est proportionnelle à la quantité d'espèces observées, ce n'est pas toujours le cas en diffusion Raman en raison, entre autres, du couplage qui peut exister entre le cation modificateur et le réseau phosphate. Lorsque $R > 1$, la dépolymérisation du réseau phosphate donne lieu à un schéma de connectivité différent de celui d'une distribution binaire. Ainsi, les différentes techniques montrent que, par rapport aux cristaux où il n'existe qu'une seule taille de chaîne, les verres sont constitués de chaînes de différentes tailles ce qui indique une connectivité entre les différents sites de la structure plus aléatoire. Cette évolution témoigne de l'augmentation des interactions Pb-Pb et de la covalence des liaisons Pb-O (diminution des distances PbO) lorsque la teneur en plomb augmente.

Le réseau de phosphate est donc constitué de chaînes dont la taille diminue lorsque le rapport R augmente. Pour estimer la constante d'équilibre k_1 de la réaction de dissociation $2Q_1 \leftrightarrow Q_0 + Q_2$, nous allons raisonner en terme de Q_n . Les entités $(PO_2)^-$, $(PO_3)^{2-}$, $(P_2O_7)^{4-}$ et $(PO_4)^{3-}$ peuvent respectivement s'écrire Q_2 , Q_1 , $2Q_1$ et Q_0 . Nous avons reporté sur la Figure IV.12 les quantités relatives d'espèces Q_n déduites des spectroscopies Raman et RMN [9]. La modélisation de la distribution d'espèces en fonction de la composition peut s'effectuer selon les équations vues dans le chapitre II (équations II.10 à II.13). Cette modélisation est présentée sur la Figure IV.12.

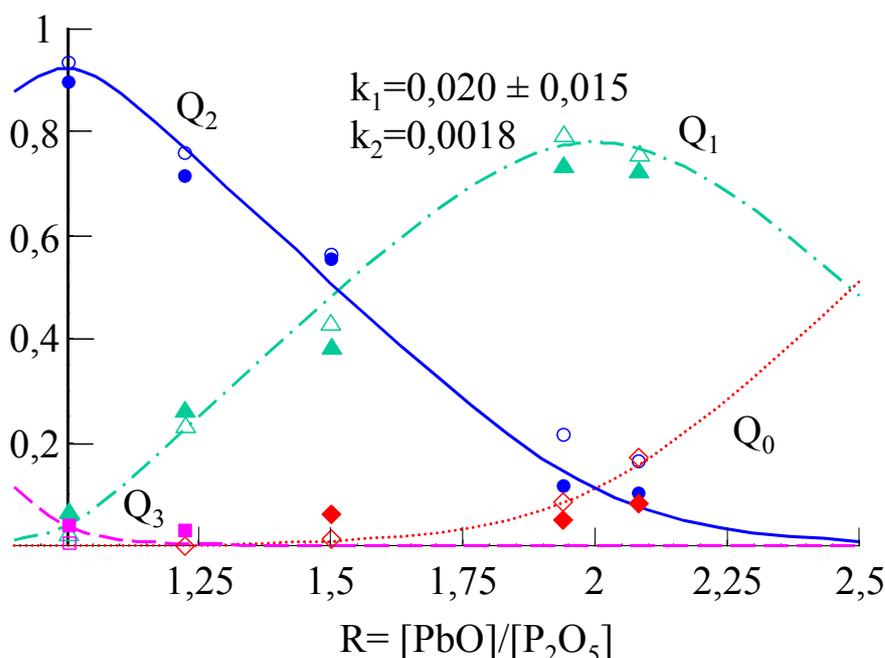


Figure IV.12 : Distribution des espèces Q_n dans les verres PbO- P_2O_5 en fonction de la composition déduite des techniques RMN [9] et Raman (symboles en plein).

Ici encore, les deux méthodes donnent des résultats similaires. Nous trouvons une constante de dissociation égale à 0,020. Cette valeur, un ordre de grandeur supérieur à k_2 , traduit une augmentation du désordre structural associée à une augmentation de la covalence des liaisons Pb-O lorsque la teneur en PbO augmente.

IV.2.2.c. Spectres Raman et IR entre 600 et 900 cm^{-1}

Sur les spectres Raman, nous trouvons dans cette gamme de fréquence le mode de vibration $\nu_s(P-O-P)$, caractéristique des phosphates condensés. La bande, associée à ce mode, diminue en intensité et se déplace vers les hautes fréquences avec x (Figure IV.4). La diminution en intensité traduit une diminution du nombre des oxygènes pontants lorsque la teneur en PbO augmente.

Comparaison entre les spectres Raman des verres et des cristaux

La position de cette vibration évolue de façon similaire dans les cristaux et elle coïncide avec celle des verres (Figure IV.7). Nous retrouvons donc le comportement que nous avons observé dans le cas du binaire au zinc. Comme dans le cas du binaire zinc, et plus généralement dans tous les composés phosphates condensés, cette bande est asymétrique

vers les hautes fréquences. Aussi, l'hypothèse, couramment admise, est d'attribuer cette forme de bande à une distribution asymétrique de la longueur de chaîne vers des chaînes plus courtes [33, 22].

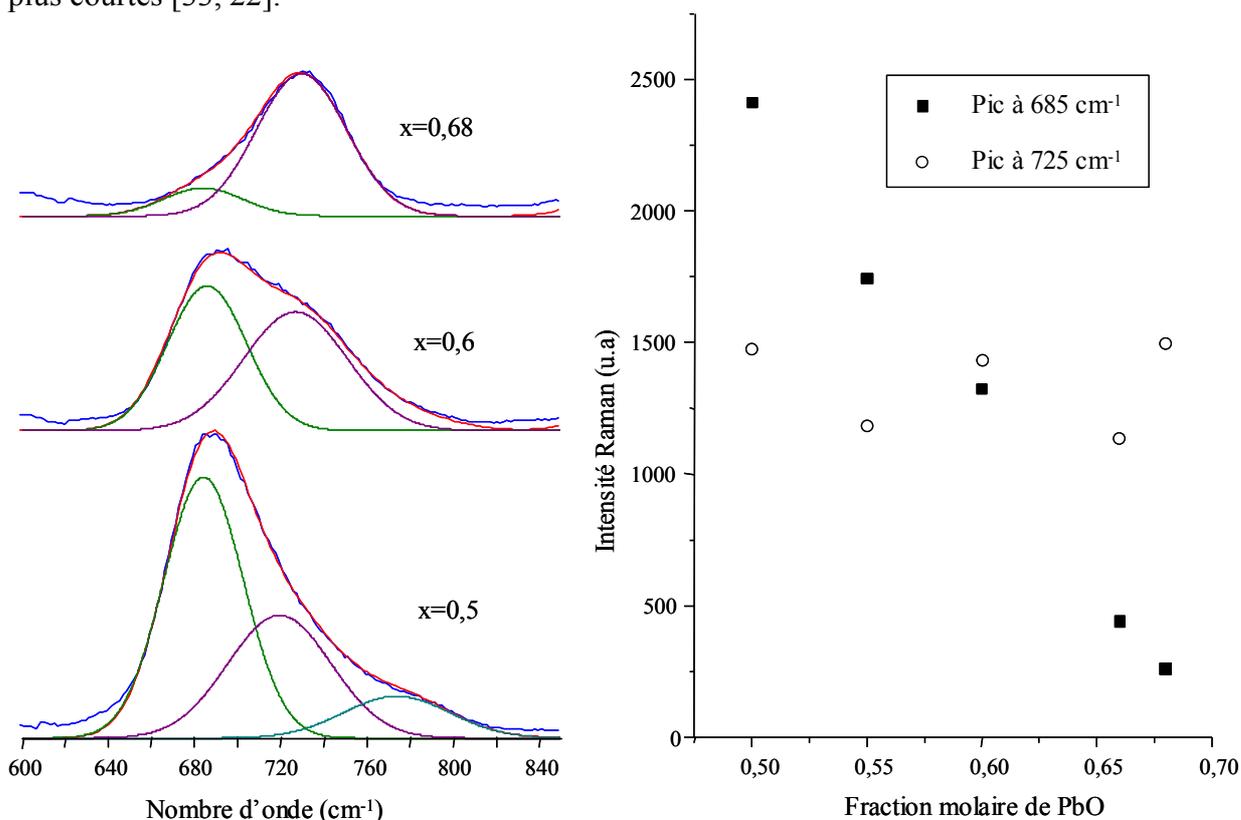


Figure IV.13: Modélisation du spectre Raman entre 600 et 850 cm^{-1} .

En fait, d'après la Figure IV.13, cette bande semble contenir trois composantes, présentes dans tous les composés métaphosphates, et situées, dans le cas du binaire au plomb, à 690, 730 et 780 cm^{-1} . Les deux premières composantes se déplacent vers les hautes fréquences avec la teneur en plomb mais l'intensité de la première diminue alors que celle de la seconde reste à peu près constante avec x . Ceci a été également observé dans le système $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ [34] et va à l'encontre de l'hypothèse d'une distribution asymétrique de la longueur de chaîne : la seconde composante associée à des chaînes plus courtes devrait évoluer en intensité. De plus, les rares études sur les ultraphosphates (du composé P_2O_5 pur jusqu'à la composition métaphosphate) montrent que cette composante est présente également dans le composé $v\text{-P}_2\text{O}_5$ et son intensité ne semble pas varier lorsqu'un cation modificateur est introduit [23, 24]. Il est difficile d'associer une entité à cette vibration. Son intensité semble constante de la composition $v\text{-P}_2\text{O}_5$ à la composition pyrophosphate $(\text{PbO})_{0,66}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0,33}$. Néanmoins, il existe plusieurs hypothèses quant à son origine.

Pemberton *et al.* [34] supposent que cette seconde composante peut être due à une petite quantité d'anneaux dont la concentration resterait constante avec x . Cette composante est rarement présente dans les spectres cristallins. Meyer signale sa présence dans le spectre Raman du composé ultraphosphate $\text{MgP}_4\text{O}_{11}$ (HT) constitué d'anneaux à quatre tétraèdres alors qu'elle n'existe pas dans la phase basse température (LT), laquelle est constituée d'anneaux de six et quatorze tétraèdres. Ainsi, cette composante a pu être attribuée à une vibration d'anneaux constitués de quatre tétraèdres. Mais, dans le chapitre précédent, la comparaison entre le spectre cristallin des phases $\alpha_1\text{-Zn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ et $\beta\text{-Zn}(\text{PO}_3)_2$ (Figure

III.17) du métaphosphate de zinc montre que la vibration P-O-P associée aux anneaux à quatre tétraèdres est à plus basse fréquence que la vibration associée à la chaîne. Elle ne correspond pas en position à la partie asymétrique du spectre Raman du verre de même composition. L'existence de ces anneaux, dont la quantité ne varie pratiquement pas lorsque l'on passe du verre de phosphate P_2O_5 au pyrophosphate, paraît très improbable. En outre, il semble que la spectroscopie Raman dans les verres de phosphates ne permette pas de distinguer clairement une structure en chaîne d'une structure en anneau du fait du recouvrement des fréquences de vibration [35].

Enfin, une étude en température sur les métaphosphates alcalins a été menée par Y.K. Voron'ko *et al.* [36]. Ceux ci ont porté leur attention sur cette région et mettent également en évidence le triplet à la fois dans le liquide et dans le verre. Son origine serait due à une distribution autour d'angles P-O-P discrets provenant d'un changement dans la structure électronique de la liaison P-O. La modélisation de la structure à partir du modèle à champ de force a révélé que la variation de l'angle n'a réellement d'influence que sur la position en fréquence de cette liaison et que plus l'angle est faible, plus la fréquence de vibration est élevée.

Nous pouvons remarquer que la troisième composante, bien que de faible intensité, est présente depuis la composition P_2O_5 jusqu'à la composition pyrophosphate et ce dans les compositions cristallines et vitreuses. La faiblesse de son intensité rend difficile son suivi avec la composition et son attribution. Ainsi, si la première composante peut être logiquement attribuée à la vibration d'entités P-O-P, les deux suivantes ne sont pas encore clairement attribuées.

Comparaison entre les spectres Raman et IR des verres

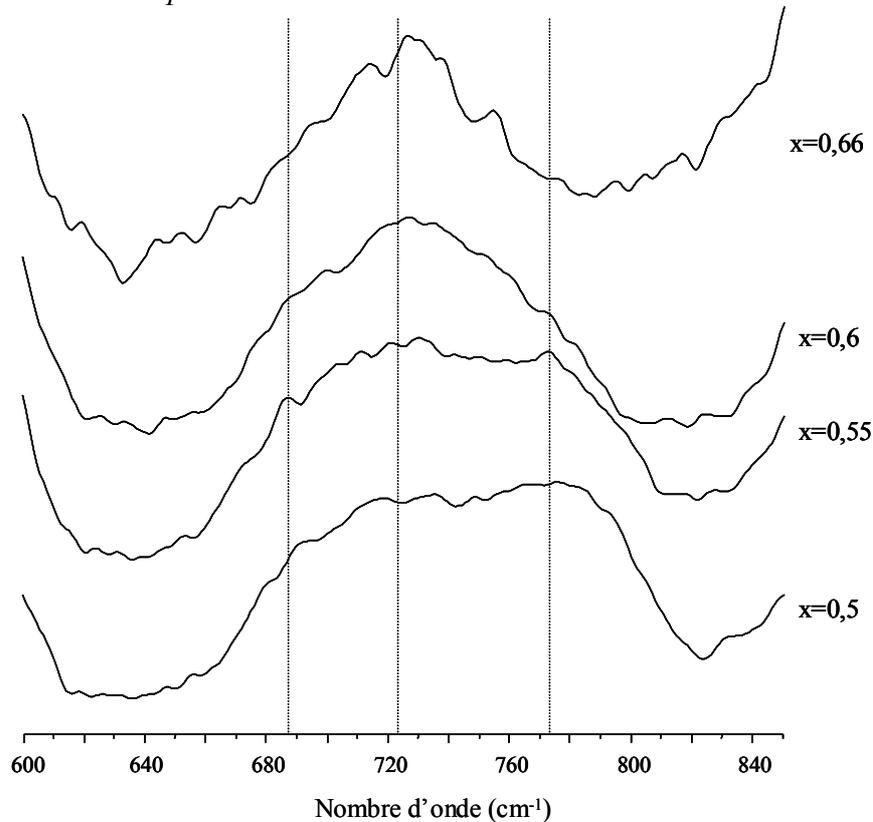


Figure IV.14 : Partie imaginaire (mode TO) de la fonction diélectrique entre 600 et 850 cm^{-1} .

Nous n'observons pas de vibrations intenses entre 620 et 820 cm^{-1} dans le spectre de réflexion infrarouge. Nous n'observons pas, en particulier, les modes de vibrations associés à l'anneau $(\text{P}_4\text{O}_{12})^{4-}$ (chapitre III). Les vibrations présentes sont très peu actives en IR. Leurs faibles intensités ne permettent pas une simulation par le modèle à quatre paramètres suffisamment précise pour pouvoir être interprétée. La transformation de Kramers-Krönig est sans doute sûre dans ce cas. La Figure IV.14 montre que ces modes de vibration correspondent en position à ceux observés en Raman. Les deuxième et troisième composantes ont une (faible) activité IR plus importante que la première mais le mauvais rapport signal/bruit ne nous permet pas d'aller plus loin dans la description de ces spectres. Dans le spectre infrarouge, la vibration antisymétrique associée à P-O-P dans les composés phosphates est intense et située vers 900 cm^{-1} . Curieusement, à la fois sa position et son intensité varient très peu avec la teneur en plomb malgré la diminution des entités P-O-P avec la teneur en plomb. Ce comportement est peut-être à rapprocher de celui de la composante vers 720 cm^{-1} sur le spectre Raman.

IV.2.2.d. Spectres Raman et IR entre 0 et 500 cm^{-1}

Spectres Raman

La Figure IV.15 présente la partie basse fréquence des spectres Raman corrigés du facteur de Bose-Einstein et de la loi de diffusion entre 0 et 550 cm^{-1} en configuration de polarisation VV (a) et VH (b). Nous pouvons remarquer la présence, dans le spectre $x=0,66$, de pics fins situés vers 70 et 230 cm^{-1} . Ces positions correspondent aux fréquences des raies plasma du laser les plus intenses.

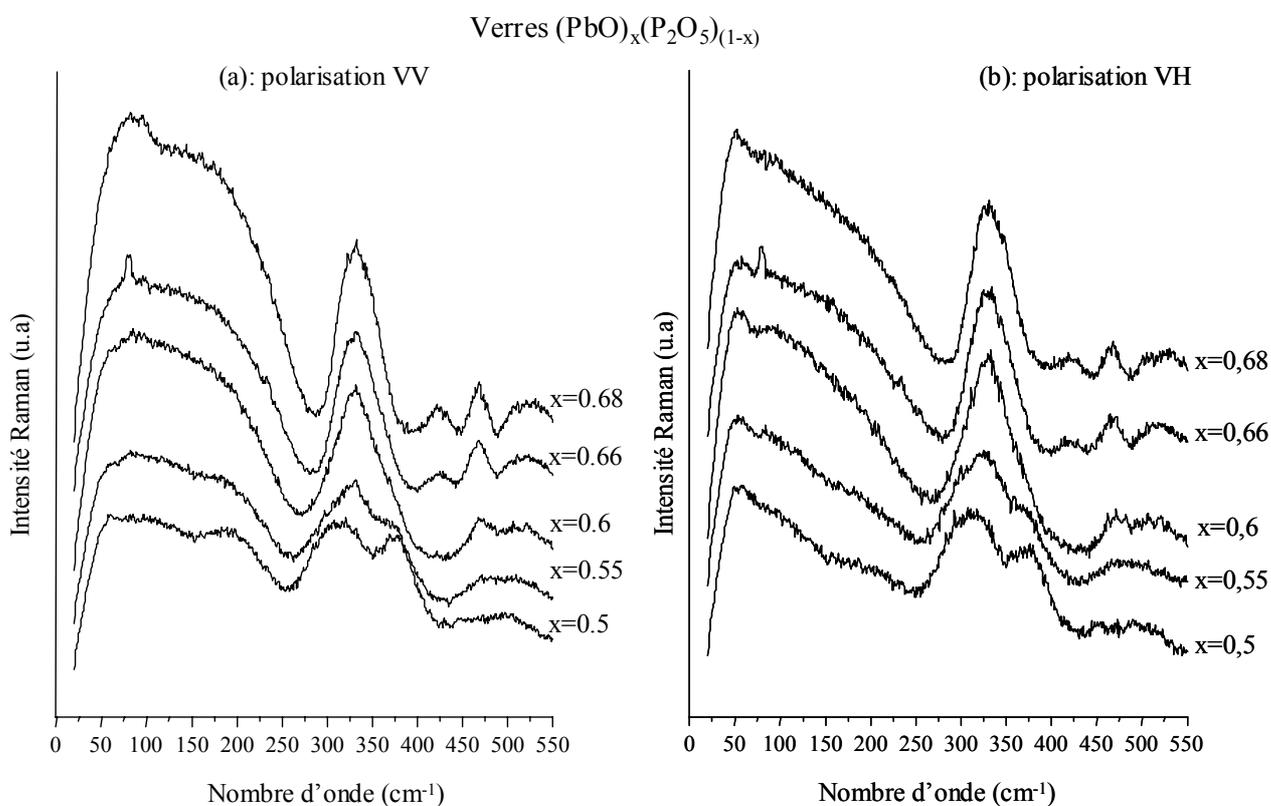


Figure IV.15 : Spectres Raman des composés vitreux $(\text{PbO})_x(\text{P}_2\text{O}_5)_{(1-x)}$ entre 0 et 550 cm^{-1} en configuration de polarisation VV (a) et VH (b).

Spectres IR

Les structures des modes transverses optiques (partie imaginaire de la fonction diélectrique) et longitudinaux (inverse de la partie imaginaire) entre 0 et 550 cm^{-1} sont présentées sur la Figure IV.16.

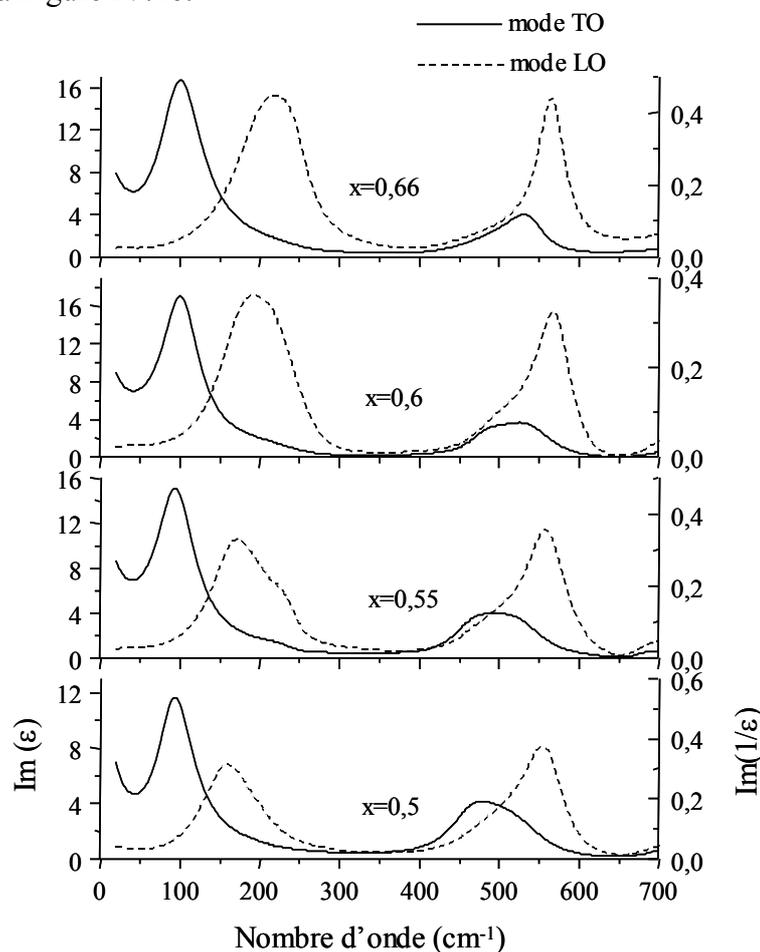


Figure IV.16 : Partie imaginaire de la fonction diélectrique et de son inverse entre 0 et 700 cm^{-1} .

Le spectre Raman présente entre 250 et 600 cm^{-1} deux massifs. Le premier est composé de deux bandes à 315 et 380 cm^{-1} pour la composition métaphosphate $(\text{PbO})_{0,5}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0,5}$ et qui évolue vers une seule bande vers 330 cm^{-1} à mesure que la teneur en plomb augmente. Le second massif est constitué de trois bandes visibles lorsque la teneur en plomb est importante et situées à environ 425, 470 et 515 cm^{-1} . Nous pouvons remarquer que ces massifs constituent une enveloppe des modes de vibration associés au dimère (Figure IV.17). Leurs largeurs importantes et leurs recouvrements ne permettent pas une indexation précise, aussi la littérature attribue la plupart du temps ces bandes à des modes de déformation du réseau de phosphate. A ces vibrations, il faut également rajouter celles dues aux élongations du polyèdre entourant le cation modificateur et qui se situent dans cette gamme de fréquence. Par contre entre 250 et 600 cm^{-1} dans le spectre infrarouge un seul massif situé vers 500 cm^{-1} semble contenir moins de composantes puisque seulement deux oscillateurs sont nécessaires dans cette gamme de fréquence pour le simuler. Ces deux oscillateurs sont situés vers 460-480 cm^{-1} et 535-560 cm^{-1} . Le premier diminue en

intensité alors que le second voit son intensité augmenter avec la teneur en plomb. Ici encore, on associe ces modes à des déformations du réseau phosphate.

Si cette gamme de fréquence est peu porteuse d'informations (elle n'est pratiquement jamais étudiée et les renseignements sur le réseau phosphate sont d'une part redondants et d'autre part moins précis que dans la gamme de fréquence 600-1500 cm^{-1}), en revanche, les parties très basse fréquence Raman et IR contiennent des informations importantes.

Comparaison entre les spectres Raman des verres et des cristaux

La Figure IV.17 présente une comparaison entre le spectre des verres et des cristaux de même composition ainsi que le spectre du composé cristallin $\alpha\text{-Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ ($x=0,75$). Les spectres des verres sont présentés en configuration de polarisation VV (a) et VH (b). Ces spectres ont été normalisé à un sur le pic de plus grande amplitude pour chaque valeur de x .

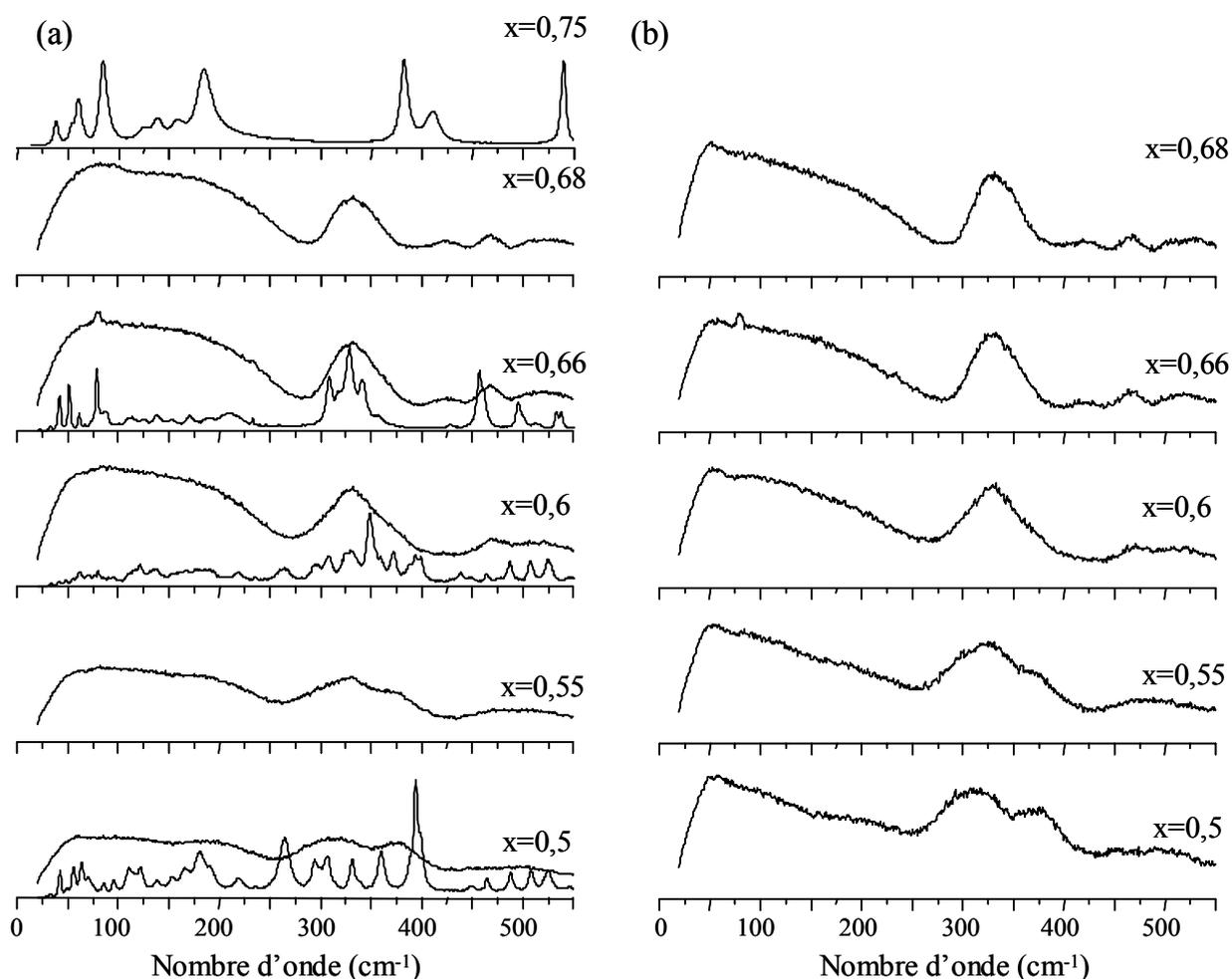


Figure IV.17 : Spectres Raman entre 0 et 550 cm^{-1} des composés cristallins et vitreux en polarisation VV (a) et VH (b).

Nous pouvons remarquer tout d'abord l'importante intensité de la diffusion basse fréquence par rapport au verre de silice. En fait, cela semble le cas pour les verres contenant des oxydes de métaux lourds tels que Tl_2O , PbO , Bi_2O_3 , Sb_2O_3 [37] et/ou TeO_2 [38]. Selon Lines *et al.* [39], il existe deux contributions majeures pour expliquer ce phénomène. La première nécessairement présente dans tous les verres est due aux modes

de vibrations de la branche acoustique. Cette diffusion Raman acoustique doit être bien distinguée de la diffusion Brillouin. Cette dernière conserve le vecteur d'onde et a lieu dans les systèmes à la fois cristallins et vitreux. Au contraire, la diffusion acoustique Raman (AR) est, par la symétrie de translation, interdite dans les cristaux. Cette contribution est à rapprocher de l'interprétation de l'excès de densité d'états par une accumulation de modes associés à l'impossibilité des phonons acoustiques à se propager dans la structure. Cette diffusion AR est généralement comprise entre 50 et 100 cm^{-1} et recouvre une autre contribution due aux modes associés aux vibrations localisées des métaux lourds situées entre 70 et 160 cm^{-1} . Ces modes, contrairement aux modes AR, sont également présents dans les phases cristallines.

Dans nos spectres, l'intensité de la diffusion basse fréquence augmente avec la teneur en oxyde de plomb. La caractéristique principale de ces spectres basse fréquence est la présence d'une bande large asymétrique dans les spectres en polarisation VH située vers 55 cm^{-1} . Nous retrouvons cette caractéristique dans les spectres en polarisation VV sous forme d'épaulement. La contribution principale dans les spectres en polarisation VV provient d'un pic situé vers 85 cm^{-1} qui se recouvre avec la contribution précédente.

La bande asymétrique vers 55 cm^{-1} peut être simulée correctement par une fonction lognormale et non par une gaussienne ou lorentzienne. Cette bande est attribuée au pic boson (associé à une contribution Raman acoustique selon Lines *et al.*). La simulation de cette bande, dans le spectre en polarisation VH, nous permet d'obtenir le maximum du pic boson. Nous n'avons pas noté d'évolutions significatives de la position du maximum, ainsi que de la largeur du pic, avec la teneur en plomb.

La bande qui émerge vers 85 cm^{-1} , à mesure que la teneur en plomb augmente, pourrait être attribuée aux modes de vibrations où le plomb est impliqué. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons effectué des spectres de références cristallines où seule la seconde contribution devrait être présente. Il est évident qu'il existe une correspondance entre les spectres cristallins et les spectres vitreux (Figure IV.17) suggérant une ressemblance entre les unités vibrantes des composés cristallins et vitreux. Il apparaît clairement sur les spectres des cristaux pyrophosphates et orthophosphates des fréquences de vibrations basses fréquences dues aux vibrations impliquant le plomb.

La contribution basse fréquence du plomb se retrouve en fait dans tous les composés vitreux et cristallins quel que soit le réseau formateur. Plus précisément, nous pouvons trouver deux bandes principales basse fréquence associées à la vibration impliquant le plomb et qui évoluent avec la teneur en plomb. Dans le cas des verres binaires borates [40], pour une fraction molaire de PbO de 0,27, Zahra *et al.* observent une bande située vers 90 cm^{-1} . Pour une teneur plus importante (0,5), un pic d'intensité importante relativement fin et très polarisé, se dégage vers 140 cm^{-1} . Cette évolution est également visible sur les germanates [41] (l'apparition du pic se situe entre $x=0,4$ et $x=0,6$) et les silicates [42] (le pic est visible dès $x=0,3$). Au moins un des pics se retrouve également sur les phases cristallines à des intensités variables selon la composition. Il serait intéressant de savoir plus précisément à quels modes sont associées leurs vibrations. Pour cela, nous allons observer les modes de vibration impliquant le plomb dans trois composés cristallins : les composés PbO où le plomb se situe au sommet de la pyramide, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ où le plomb est au centre de son polyèdre de coordinence et un cas intermédiaire $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$.

La forme pyramidale PbO_4 se retrouve dans les deux polymorphes du monoxyde de plomb : la phase quadratique α -PbO (litharge) de couleur rouge et la phase orthorhombique β -PbO (massicot) de couleur jaune. Ces deux phases ont été étudiées par spectroscopies Raman et infrarouge [43] et les schémas de vibration sont donnés dans [44]. Elles présentent toutes deux des spectres similaires. Les résultats pour la phase quadratique où les quatre liaisons Pb-O sont égales à 2,31 Å, sont donnés Figure IV.18.

Raman (cm ⁻¹)	338,7		321,5	146,5		81
IR TO (cm ⁻¹) LO		243 432			116 150	
Attribution	B _{1g}	E _u	E _g	A _{1g}	A _{2u}	E _g
Schémas de vibration c a						

Figure IV.18 : Positions des raies Raman et infrarouge selon [43] et schémas de vibration des modes normaux de α -PbO selon [44] (les ronds noirs représentent l'atome de plomb).

Le spectre infrarouge de α -PbO contient une importante bande de réflexion associée au mode E_u (dans ce mode, les mouvements de vibration se font dans le plan de la couche). Or, cette bande ne figure pas sur notre spectre. Nous pouvons donc supposer qu'il n'existe pas de vibrations collectives de ce type d'unité dans nos verres. Le mode A_{1g} est responsable des pics très intenses et très fins observés vers 140 cm⁻¹ à la fois dans certains spectres de cristaux et de verres. Dans nos composés vitreux, ce mode, s'il existe, est de faible intensité. Ainsi, dans le cas où le formateur de réseau est le phosphate, le plomb ne semble pas adopter une géométrie de type PbO₄ ou, du moins, en quantité moins importante que dans les cas où les formateurs de réseau sont des borates, germanates ou silicates.

Le spectre Raman du composé cristallin Pb(NO₃)₂ est présenté sur la Figure IV.19. La partie haute fréquence est caractéristique des modes de vibration de l'entité NO₃ [21]. Le spectre basse fréquence est dominé par le mode situé à 96 cm⁻¹ associé à la vibration du polyèdre formé par les oxygènes autour du plomb.

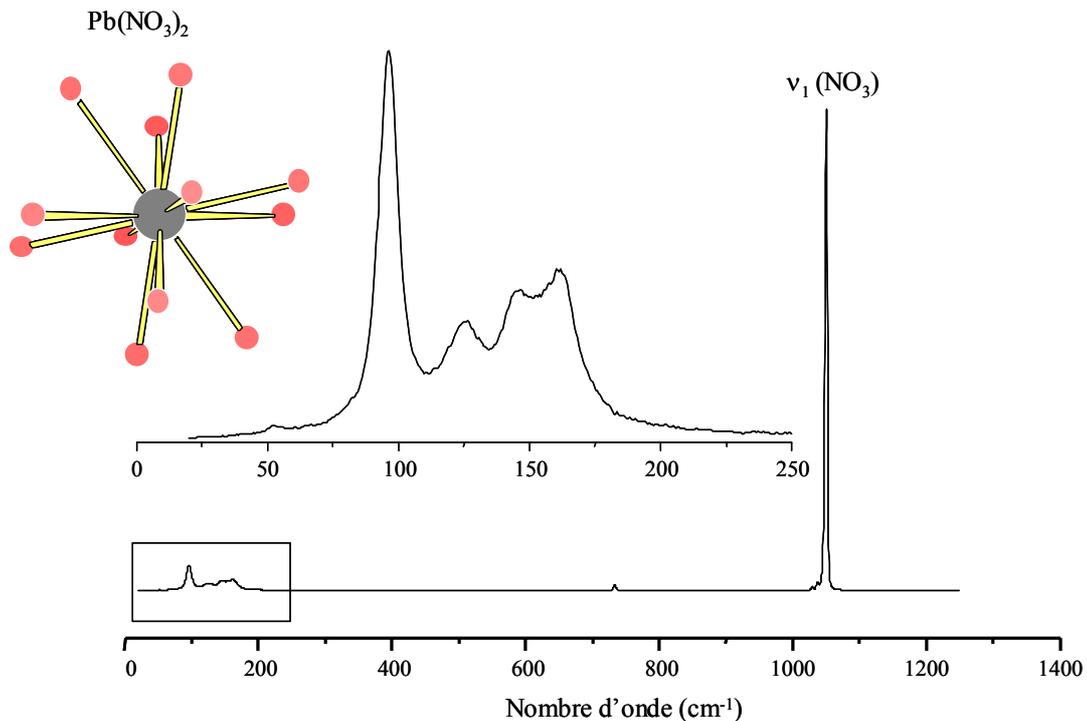


Figure IV.19 : Spectre Raman du composé cristallin Pb(NO₃)₂.

Nous pouvons regarder les spectres dans le cas du composé $\alpha\text{-Pb}_3\text{P}_2\text{O}_8$ où les deux sites du plomb se situent au sein de polyèdres très déformés (Figure IV.20).

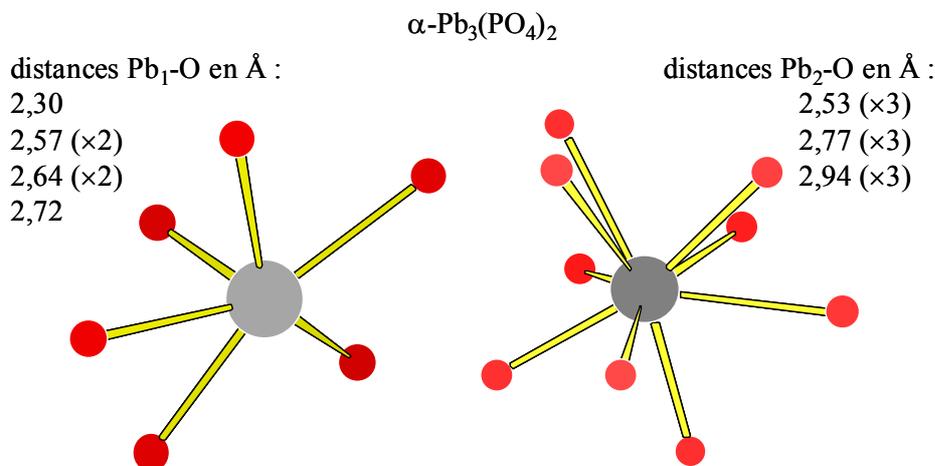


Figure IV.20 : Coordinence du plomb dans le composés cristallins : $\alpha\text{-Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ [17].

Les spectres Raman et infrarouge sont présentés respectivement dans la Figure IV.17 et dans [45]. Dans le spectre Raman, la vibration la plus intense (à 84 cm^{-1}) a été identifiée comme étant un mode de type A_{1g} [10]. Lors d'un tel mode (Figure IV.21), l'atome de plomb Pb_1 (il existe deux sites pour l'atome de plomb) reste au repos alors que les plombs Pb_2 et les ions PO_4 se déplacent le long de l'axe ternaire. Selon Benoit, ce mode intense à 84 cm^{-1} caractérise un mode normal où le déplacement du plomb est prépondérant en raison de la valeur élevée de sa polarisabilité et de sa masse. Nous pouvons noter le très faible rapport de dépolarisation de cette raie ($\rho < 1\%$). Ce faible rapport pourrait expliquer la diminution en intensité de cette bande lorsque l'on change de polarisation dans le spectre vitreux. Dans le spectre infrarouge, on observe également un mode particulièrement fort à $81\text{-}122\text{ cm}^{-1}$ de symétrie de vibration A_u .

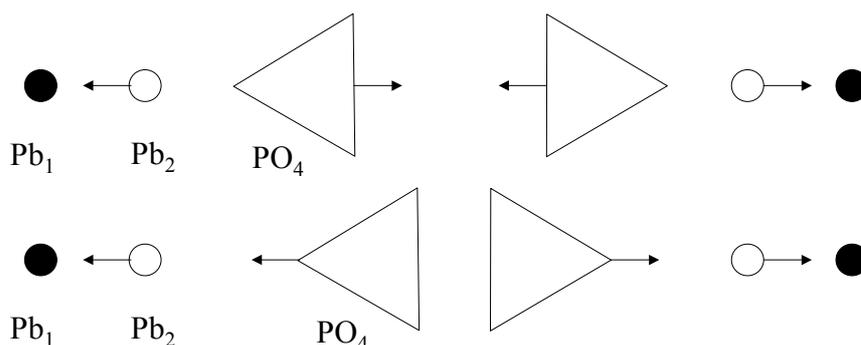


Figure IV.21 : Modes de translations de type A_{1g} dans le composé cristallin $\text{Pb}_3\text{P}_2\text{O}_8$ d'après Benoit [10].

Ainsi, dans le spectre Raman, la bande située à 140 cm^{-1} pourrait être la signature des unités PbO_4 . La vibration collective de ce type d'unité serait mise alors en évidence par une bande située entre 240 et 430 cm^{-1} sur le spectre IR. La vibration à 85 cm^{-1} dans le spectre Raman serait associée à la vibration du plomb plus ou moins excentré du centre d'un polyèdre constitué de cinq à douze oxygènes.

La partie Raman basse fréquence peut donc se décomposer en trois régions. Tout d'abord, de 0 à 60 cm^{-1} , où le pic boson est prépondérant. Sa simulation nous indique que la position de son maximum n'évolue pas avec la teneur en plomb. Ensuite, vers 85 cm^{-1} , la vibration due au plomb a été mise en évidence et serait caractéristique d'un environnement de cinq à douze oxygènes. Enfin, vers 140 cm^{-1} , la vibration est associée à la pyramide PbO_4 . Cette dernière est peu visible dans nos spectres vitreux par rapport à ce que l'on observe dans le cas où le formateur de réseau est un borate, silicate ou germanate. Ainsi, dans les verres de phosphates, les résultats Raman indiquent une distribution de l'environnement du plomb.

Ces résultats sont en accord avec ceux établis précédemment par spectroscopie d'absorption X au seuil L_{III} du plomb et par la RMN de ^{207}Pb [7]. Ces deux techniques montrent une unique distribution continue de site pour Pb qui couvre l'ensemble des sites rencontrés dans les phosphates cristallins avec une coordinence moyenne de Pb comprise entre 7 et 10 pour l'ensemble des compositions étudiées (de $x=0,36$ à $x=0,68$). Il est intéressant de comparer ce comportement du plomb où le réseau formateur est le phosphate avec celui où le formateur est SiO_2 . Dans ce dernier cas, les spectres RMN de ^{207}Pb , ^{29}Si et EXAFS au seuil L_{III} du plomb [7] ont montré que pour les verres ayant une forte teneur en silice ($x < 0,6$), le réseau vitreux est principalement constitué par le réseau tridimensionnel du silicium et le plomb forme des pyramides PbO_n ($n=3,4$) vraisemblablement associées en chaînes. Lorsque la composition devient plus riche en PbO , le réseau siliceux est détruit et les chaînes de pyramides PbO_n se connectent entre elles. Ce comportement est confirmé par les spectres de diffusion Raman [47] où nous pouvons observer deux raies basse fréquence vers 100 et 140 cm^{-1} . Elles sont présentes à $x=0,33$ avec une très faible intensité, confirmant la présence des unités pyramidales. L'intensité de la bande à 140 cm^{-1} augmente en intensité et devient très intense pour $x=0,66$ montrant une présence importante d'unités pyramidales (les données IR n'ont été obtenues qu'au dessus de 300 cm^{-1}).

L'infrarouge lointain

Les cations modificateurs servent de liant pour le réseau formateur à travers les interactions avec les oxygènes non pontants. L'infrarouge lointain, par les modes de vibration de ces cations, est une des techniques pour sonder ces interactions [46]. Ces modes montrent une variation de la fréquence, selon la charge, la masse du cation et la stœchiométrie du verre, qui peut être corrélée avec des propriétés macroscopiques telles que la température de transition vitreuse. Selon la littérature, la bande relative au mouvement du plomb se situe vers 115 cm^{-1} pour $x=0,5$ [4] et 140 cm^{-1} pour un pyrophosphate [26]. Ces mesures ont été effectuées par absorption infrarouge. La Figure IV.22 présente l'évolution des modes TO-LO avec la teneur en plomb. Ces modes augmentent en fréquence et en intensité de $96-160\text{ cm}^{-1}$ à $108-184\text{ cm}^{-1}$ avec x . Cette variation est donc en accord avec celle trouvée dans la littérature.

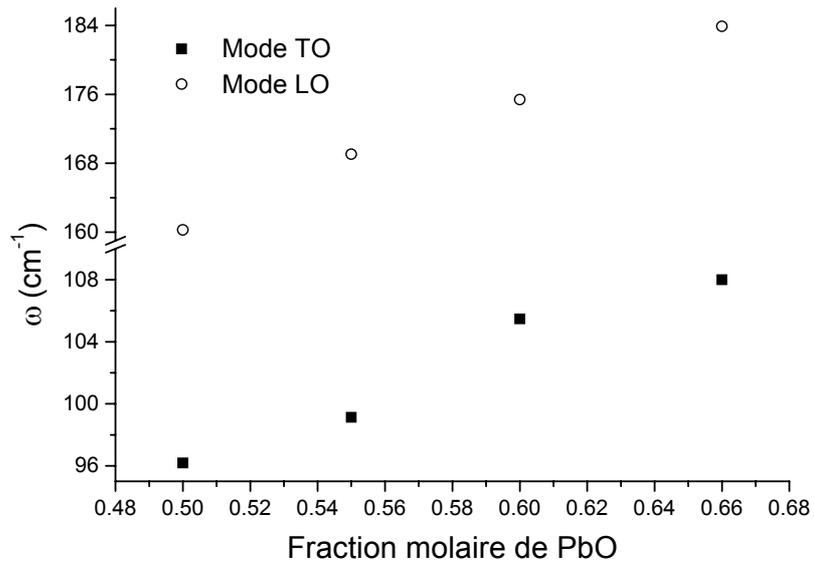


Figure IV.22 : Evolution des fréquences TO-LO du mode de vibration du plomb selon la teneur en plomb.

Le déplacement vers les hautes fréquences à mesure que la teneur en modificateur augmente est toujours observé dans les verres. Selon le modèle de l'oscillateur harmonique, nous pouvons avoir une augmentation de la constante de force de l'oscillateur cation-oxygène [46, 4]. Cette augmentation devrait se traduire selon Exarhos (chapitre II) par une augmentation de la température de transition vitreuse, ce qui est effectivement le cas (Figure IV.23).

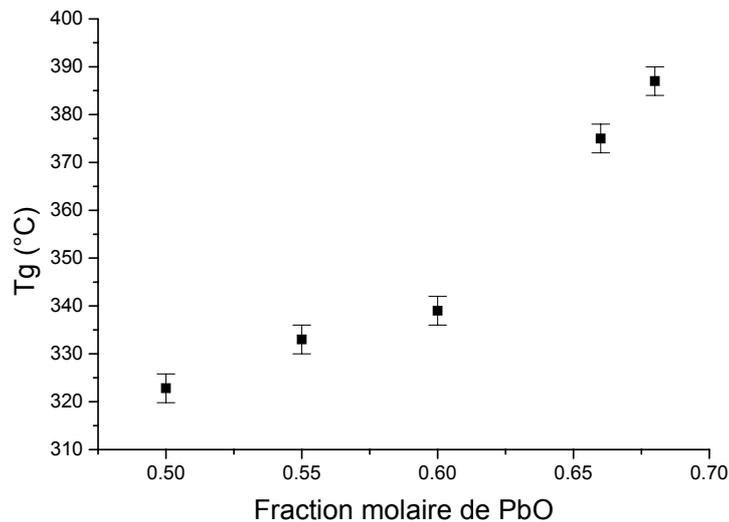


Figure IV.23 : Evolution de la température de transition vitreuse T_g en fonction de la teneur en PbO dans les verres $(PbO)_x(P_2O_5)_{(1-x)}$.

D'après les résultats Raman, le modèle de Rouse appliqué à notre système prévoit une prédominance de la constante de force sur la position en fréquence du mode $(\text{PO}_2)^-$ par rapport au paramètre ϕ (angle O-P-O). Mais son modèle prévoit que, d'après les évolutions en position de ce mode avec la teneur en plomb, il devrait y avoir une diminution de la constante de force Pb-O, or les résultats infrarouge montrent que l'on a au contraire une augmentation de cette constante de force. Cette contradiction peut s'expliquer du fait que le modèle de Rouse s'applique aux cas des métaphosphates, or ici le réseau phosphate évolue et donc d'autres paramètres peuvent intervenir comme la constante de force entre P et O.

En utilisant un modèle simplifié du potentiel d'interaction de type Born- Mayer entre le cation et son site, Nelson *et al.* [4] obtiennent une corrélation entre la position de la fréquence de vibration et $\sqrt{\frac{q}{mr_0^3}}$ où q , m et r_0 représentent respectivement la charge du cation, sa masse et la distance cation- oxygène. Ainsi, l'augmentation en fréquence avec la teneur en plomb pourrait s'expliquer par une diminution de la distance plomb- oxygène. Cette diminution des distances PbO a été également mise en évidence par l'augmentation du déplacement chimique isotrope et de l'anisotropie moyenne de ^{207}Pb avec la teneur en plomb [8]. Toutefois, l'utilisation de ce potentiel suppose une interaction de type purement ionique entre le cation et l'oxygène et si la liaison Pb-O est certainement plus ionique que la liaison P- O, il reste difficile de mesurer son degré d'ionicité.

IV.3. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons établi une attribution des différentes bandes des spectres de diffusion Raman des composés vitreux à partir de la comparaison avec les spectres Raman des structures cristallines, de la comparaison avec les spectres de réflexion infrarouge des verres et de l'évolution de ces différents spectres avec la composition. A partir de cette attribution, nous avons proposer une interprétation quantitative des spectres Raman haute fréquence (850- 1400 cm^{-1}) à l'aide d'une simulation. Nous avons pu mettre en évidence la dépolymérisation du réseau phosphate à mesure que l'on introduit le plomb et établir une statistique de taille de chaîne. Nous avons également calculé la constante d'équilibre de la réaction de dissociation $2\text{Q}_1 \xrightleftharpoons{k_1} \text{Q}_0 + \text{Q}_2$. La quantité relative d'espèces Q_n et la statistique de taille de chaîne sont en bon accord avec les résultats établis par différentes techniques RMN lors d'une précédente thèse [7]. Ces résultats nous montrent une augmentation du désordre structural associée à une augmentation de la covalence des liaisons Pb-O lorsque la teneur en plomb augmente.

L'environnement du plomb a pu être également caractérisé par les techniques Raman et IR basse fréquence. Nous avons montré que la vibration du plomb provoque une importante diffusion Raman basse fréquence en plus du pic boson. La position en fréquence de cette vibration, vers 85 cm^{-1} nous indique une distribution de l'environnement du plomb avec une coordinence qui pourrait varier de 5 à 12. L'infrarouge lointain nous a permis de mettre en évidence une augmentation avec la teneur en plomb de la constante de force entre le plomb et l'oxygène et de corrélérer cette évolution avec la variation de la température de transition vitreuse.

Références

- [1] B.C. Sales, R.S. Ramsey, B. Bates, L.A. Boatner, *J. Non-Cryst. Solids*, **87** (1986) 137-158.
- [2] C. Dayanand, G. Bhikshamaiah, V. Jaya Tyagaraju, M. Salagram, A.S.R. Krishna Murthy, *J. Mater. Sci.*, **31** (1996) 1945-1967.
- [3] A. Lai, A. Musinu, G. Piccaluga, S. Puligheddu, *Phys. Chem. Glasses*, **38** (1997) 173-178.
- [4] B.N. Nelson, G.J. Exarhos, *J. Chem. Phys.*, **71** (1979) 2739-2747.
- [5] N.H. Ray, *Glass Technol.*, **16** (1975) 107-108.
- [6] H.S. Liu, T.S. Chin, *Phys. Chem. Glasses*, **38** (1997) 123-131.
- [7] F. Fayon, *Thèse de l'Université d'Orléans*, 1998.
- [8] F. Fayon, C. Bessada, A. Douy, D. Massiot, *J. Magn. Res.* **137** (1999) 116-121.
- [9] F. Fayon, C. Bessada, J.P. Coutures, D. Massiot, *Inorg. Chem.*, **38** (1999) 5212-5218.
- [10] J.P. Benoit, *Thèse de l'Université de Paris-Sud*, 1976.
- [11] F. Gervais, in : *Infrared and Millimeter Waves*, Vol 8, ed. K.J. Button (Academic Press, New-York, 1983) ch.7.
- [12] H.H. Paetsch, A. Dietzel, *Glastech. Ber.*, **29** (1956) 348.
- [13] K.H. Jost, *Acta Cryst.* **17** (1964) 1539-1544.
- [14] B.M. Gatehouse, S.N. Platts, R.S. Roth, *Acta Cryst. C*, **47** (1991) 2285-2287.
- [15] M.T. Averbuch-Pouchot, A. Durif, *Acta Cryst.* **C43** (1987) 631-632.
- [16] D.F. Mullica, H.O. Perkins, D.A. Grossie, L.A. Boatner, B.C. Sales, *J. Solid State Chem.*, **62** (1986) 371-376.
- [17] U. Keppler, *Z. Kristallog.*, **132** (1970) 228-235.
- [18] J. Galy, G. Meunier, S. Andersson, A. Aström, *J. Solid State Chem.*, **13** (1975) 142-159.
- [19] H. Nowotny, G. Heger, *Acta Cryst. C*, **42** (1986) 133-135.
- [20] P. Boher, P. Garnier, J.R. Gavarri, A.W. Hewat, *J. Solid State Chem.*, **57** (1985) 343-350.
- [21] K. Nakamoto, in *Infrared spectra of Inorganic and coordination Compounds*, edited by Wiley-Interscience, New York, 1997.
- [22] G.B. Rouse, P.J. Miller, W.M. Risen, *J. Non-Cryst. Solids*, **28** (1978) 193-207.
- [23] K. Meyer, *J. Non-Cryst. Solids*, **209** (1997) 227-239.
- [24] J.J. Hudgens, R.K. Brow, D.R. Tallant, S.W. Martin, *J. Non-Cryst. Solids*, **223** (1998) 21-31.
- [25] A. Matic, L. Börjesson, *Phil. Mag. B*, **77** (1998) 357-362.
- [26] G.J. Exarhos, P.J. Miller, W.M. Risen, *J. Chem. Phys.*, **60** (1974) 4145-4155.
- [27] S. Bruni, F. Cariati, D. Narducci, *Vib. Spect.*, **7** (1994) 169-173.
- [28] E.I. Kamitsos, J.A. Kapoutsis, G.D. Chryssikos, J.M. Hutchinson, A.J. Pappin, M.D. Ingram, J.A. Duffy, *Phys. Chem. Glasses*, **36** (1995) 141-149.
- [29] K. Sun, W.M. Risen, Jr., *Solid State Commun.*, **60** (1986) 697-700.
- [30] H. Mohmoh, K. Touili, M. Ouchetto, B. Elouadi, *Phosphorus Research Bulletin*, **10** (1999) 672-678.
- [31] E. Efimov, *J. Non-Cryst. Solids*, **209** (1997) 209-226.
- [32] P. McMillan, *Am. Mineral.*, **69** (1984) 622-644.
- [33] A. Belkébir, J. Rocha, A.P. Esculcas, P. Berthet, B. Gilbert, Z. Gabelica, G. Llabres, F. Wijzen, A. Rulmont, *Spectrochim. Acta A*, **56** (2000) 435-446.
- [34] J.E. Pemberton, L. Latifzadeh, J.P. Fletcher, S.H. Risbud, *Chem. Mater.*, **3** (1991) 195-200.

- [35] A. Rulmont, R. Cathay, M. Liegeois-Duyckaerts, P. Tarte, *Eur. J. Solid Inorg. Chem.*, **28** (1991) 207-219.
- [36] Y.K. Voron'ko, A.V. Gorbachev, A.A. Sobol, *Inorg. Mat.*, **28** (1992) 437-441.
- [37] A.E. Miller, K. Nassau, K.B. Lyons, M.E. Lines, *J. Non-Cryst. Solids*, **99** (1988) 289-307.
- [38] Duverger, F. Romain, S. Khatir, M. Bouazaoui, S. Turrell, *J. Molec. Struct.*, **410&411** (1997) 285-289.
- [39] M.E. Lines, A.E. Miller, K. Nassau, K.B. Lyons, *J. Non-Cryst. Solids*, **89** (1987) 163-180.
- [40] A.M. Zahra, C.Y. Zahra, B. Piriou, *J. Non-Cryst. Solids*, **155** (1993) 45-55.
- [41] V.N. Sigaev, I. Gregora, P. Pernice, B. Champagnon, E.N. Smelyanskaya, A. Aronne, P.D. Sarkisov, *J. Non-Cryst. Solids*, **279** (2001) 136-144.
- [42] C.A. Worrell, T. Henshall, *J. Non-Cryst. Solids*, **29** (1978) 283-299.
- [43] D.M. Adams, D.C. Stevens, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1977) 1096-1103.
- [44] J.P. Vigouroux, G. Calvarin, E. Husson, *J. Solid State. Chem.*, **45** (1982) 343-352.
- [45] Y. Luspain, J.L. Servoin, F. Gervais, *Solid State Commun.*, **27** (1978) 1101-1104.
- [46] G.J. Exarhos, in *Structure and bonding in non-crystalline solids*, edited by G.E. Ralfen and A.G. Revesz, (Plenum Press, New York, 1986, p.203).
- [47] T. Furukawa, S.A. Brawer, W.B. White, *J. Mater. Sci.*, **13** (1978) 268-282.

Chapitre V: Etude du système ternaire $(\text{PbO})_x(\text{ZnO})_{(0.6-x)}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0.4}$

CHAPITRE V. ETUDE DU SYSTEME TERNAIRE $(\text{PbO})_x(\text{ZnO})_{(0.6-x)}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0.4}$

V.1.	INTRODUCTION	V-2
V.2.	SYNTHESE DES ECHANTILLONS ET CONDITIONS EXPERIMENTALES.....	V-2
V.2.1.	<i>Synthèse des échantillons</i>	V-2
V.2.2.	<i>Conditions expérimentales</i>	V-3
V.3.	PROPRIETES DES VERRES DU SYSTEME $(\text{PbO})_x(\text{ZnO})_{(0.6-x)}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0.4}$	V-3
V.3.1.	<i>Le modèle de Dietzel</i>	V-3
V.3.2.	<i>Mesure de la densité</i>	V-5
V.3.3.	<i>Mesure de l'indice de réfraction</i>	V-6
V.3.4.	<i>Propriétés élastiques</i>	V-6
V.3.5.	<i>Mesure de la température de transition vitreuse</i>	V-8
V.4.	STRUCTURE DES VERRES DU SYSTEME $(\text{PbO})_x(\text{ZnO})_{(0.6-x)}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0.4}$	V-9
V.4.1.	<i>Etude par RMN des verres du système $(\text{PbO})_x(\text{ZnO})_{(0.6-x)}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0.4}$</i>	V-9
V.4.2.	<i>Etude par diffusion Raman et réflexion IR des verres $(\text{PbO})_x(\text{ZnO})_{(0.6-x)}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0.4}$</i>	V-14
V.4.3.	<i>Conclusion</i>	V-24
V.5.	ETUDE EN TEMPERATURE DES VERRES DU SYSTEME $(\text{PbO})_x(\text{ZnO})_{(0.6-x)}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0.4}$	V-26
V.5.1.	<i>Etude en température par diffusion Brillouin</i>	V-26
V.5.2.	<i>Etude en température par diffusion Raman</i>	V-37
V.6.	CONCLUSION.....	V-42

Chapitre V.

Etude du système ternaire $(\text{PbO})_x(\text{ZnO})_{(0.6-x)}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0.4}$

V.1. Introduction

Grâce à leur faible température de transition vitreuse et à leur fort coefficient de dilatation thermique, les composés vitreux du système ternaire $\text{PbO-ZnO-P}_2\text{O}_5$ sont particulièrement attractifs pour la réalisation de scellement métal-métal [1]. Toutefois, peu d'études ont été effectuées pour caractériser leur structure [2, 3].

La structure des composés binaires a été précédemment étudiée par les techniques Raman, infrarouge et RMN de ^{31}P . Le réseau de phosphates est constitué de tétraèdres PO_4 reliés par leur sommet et qui peuvent être distingués en fonction de leur nombre d'atomes d'oxygène pontant (Q_n). Le degré de polymérisation du réseau de phosphates décroît avec l'addition de cations modificateurs et dépend de la nature de ces cations.

Dans ce chapitre, nous présentons l'étude de la structure des verres du système ternaire ayant une fraction molaire de P_2O_5 constante égale à 0,4. Dans le cas d'une distribution binaire d'espèces Q_n déterminée par la stœchiométrie, une fraction molaire de P_2O_5 égale à 0,4 implique une longueur moyenne de chaîne égale à quatre tétraèdres PO_4 , correspondant à un nombre d'espèces Q_1 égal au nombre de tétraèdres Q_2 dans le verre. Le choix de cette composition a été dicté par la nécessité de pouvoir synthétiser des verres peu hygroscopiques en vue de leur polissage. En effet, les verres contenant une fraction molaire de P_2O_5 supérieure à 0,5 sont très hygroscopiques. De plus, les expériences Brillouin et macro Raman nécessitent un volume d'échantillon de l'ordre du cm^3 . Cette nouvelle contrainte ne permet pas la réalisation de composés avec une forte teneur en cation modificateur qui nécessite une vitesse de trempe plus rapide (le mélange doit être brutalement pressé à l'aide d'une plaque d'acier). Dans ce travail, nous avons étudié la structure de ces composés vitreux par les spectroscopies Brillouin, Raman, infrarouge et RMN, afin de sonder différentes échelles de distances.

V.2. Synthèse des échantillons et conditions expérimentales

V.2.1. Synthèse des échantillons

Les verres du ternaire $(\text{PbO})_x(\text{ZnO})_{(0.6-x)}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0.4}$ sont préparés à partir d'un mélange stœchiométrique de poudres obtenues par le mélange des solutions aqueuses d'hydrogénophosphate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, de nitrate de plomb $(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2)$ et de nitrate de zinc $(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2)$ ($x=0-0,1-0,2-0,3-0,4-0,5-0,6$). L'élimination du solvant s'effectue à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le mélange est fondu sous air dans un creuset en platine et maintenu pendant une heure à une température variant entre 700 et 1050°C selon la composition chimique. Puis le liquide est coulé sur une plaque en acier. Les verres ainsi obtenus sont recuits une heure à 20°C au dessus de T_g pour éliminer leurs contraintes résiduelles. L'étude expérimentale d'échantillons non recuits n'a pas été possible pour les verres à forte teneur en plomb ($x=0,5$ et $x=0,6$) du fait de l'éclatement spontané de l'échantillon non recuit. Pour les expériences de diffusion Raman et Brillouin, les échantillons sont polis optiquement sur trois faces en utilisant de l'opaline pour abrasif et de l'éthanol anhydre pour lubrifiant dans l'étape finale afin d'éviter toute contamination par l'eau. Une autre série d'échantillons a été synthétisée, en utilisant la

même procédure, et en incluant 0,1% en mole de $GdCl_3$ dans la composition afin de réduire les temps de relaxation RMN de ^{31}P et ^{207}Pb .

V.2.2. Conditions expérimentales

Les spectres RMN du plomb ^{207}Pb ont été acquis sur un spectromètre Bruker DSX 300 utilisant un champ magnétique statique de 7,0 T. Dans ces conditions, la fréquence de Larmor de ^{207}Pb vaut 62,6 MHz. Les expériences ont été réalisées à température ambiante avec une sonde statique. Les déplacements chimiques de ^{207}Pb sont calibrés par rapport à $Pb(CH_3)_4$ en utilisant une solution aqueuse à $0,5 \text{ mol.kg}^{-1}$ de nitrate de plomb comme référence secondaire.

A température ambiante, les spectres Raman sont enregistrés en configuration macro Raman. Les expériences en température sont effectuées en configuration micro Raman, l'échantillon étant placé dans un four Linkam TS1500. Les spectres Raman obtenus en utilisant une longueur d'onde de $1.06 \mu\text{m}$ pour l'excitation ont été enregistrés sur un spectromètre Raman à transformée de Fourier présent dans le dispositif infrarouge Bruker IFS 113v (Figure I.11 du chapitre I) avec une géométrie de diffusion à 180° .

Les spectres Brillouin sont obtenus à l'aide d'un interféromètre à Fabry- Pérot plan travaillant en triple passage (finesse effective 70, pouvoir de résolution 760000) étalonné en fréquence par un interféromètre de Michelson fonctionnant en parallèle. La longueur d'onde incidente $\lambda_0=514,5 \text{ nm}$ est délivrée par un laser à Argon ionisé avec une puissance en sortie de 0,3 W. Un photomultiplicateur est utilisé pour la détection. Une géométrie de diffusion à 90° a été utilisée pour les expériences Brillouin que ce soit à l'ambiante ou en température. Une présentation plus détaillée de l'expérience Brillouin est présentée dans le chapitre I, p.I-24.

V.3. Propriétés des verres du système $(PbO)_x(ZnO)_{(0.6-x)}(P_2O_5)_{0.4}$

Les propriétés macroscopiques d'un système sont classiquement divisées en deux catégories : les propriétés statiques (densité, indice de réfraction) et les propriétés dynamiques (conductivité électrique, viscosité, température de transition vitreuse) qui sont reliées à la mobilité des ions. Plusieurs modèles s'efforcent de trouver un lien entre les forces de liaison et le comportement de ces propriétés. L'un des modèles le plus utilisé est celui de Dietzel qui introduit la notion d'intensité de champ [4, 5].

V.3.1. Le modèle de Dietzel

Selon le modèle de Dietzel, l'évolution linéaire avec la composition des propriétés statiques et dynamiques est reliée à une modification locale de la structure vitreuse due à un changement dans la force de liaison interatomique causée par la substitution d'un cation modificateur de réseau par un autre cation modificateur. Les propriétés dynamiques sont généralement plus sensibles que les propriétés statiques à ce changement de la force de liaison. Dans les verres d'oxyde, ce modèle introduit l'énergie d'interaction U s'exerçant entre un cation Me_1 et l'oxygène, dont les rayons ioniques sont r_1 et r_O et les valences z_1 et z_O , qui s'exprime en fonction de la charge élémentaire e par $U = z_1 z_O e^2 / (r_1 + r_O)$. On peut également utiliser l'intensité de champ définie par $F = z_1 z_O e^2 / (r_1 + r_O)^2$. Les liaisons covalentes correspondent aux intensités de champ les plus fortes et les liaisons ioniques aux intensités de champ les plus faibles. La charge de valence de l'oxygène z_O est supposée constante, et on se contente généralement de prendre pour variable la grandeur $z_1 / (r_1 + r_O)^2$, proportionnelle à l'intensité de champ. Toutefois, pour les

propriétés dynamiques, ce n'est pas la charge de valence qui compte mais plutôt la charge effective dynamique.

Dans le modèle de Dietzel, on s'intéresse à la différence ΔF entre les intensités de champ de deux cations différents Me_1 et Me_2 . Une faible valeur de ΔF (inférieure à $0,06 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-2}$) indique une compétition entre les deux cations qui provoque une tendance à la séparation de phase. Ces hétérogénéités sont à l'origine du comportement non linéaire des propriétés statiques. Plus ΔF est important, plus il existe de paires dissimilaires de type $Me_1-O_{NB}-Me_2$. Si on suppose $F_1 > F_2$, la distance Me_1-O se raccourcit en raison de la plus grande force d'attraction du cation Me_1 alors que la distance Me_2-O augmente. Cela signifie que les propriétés statiques telle que la densité présenteront une évolution linéaire avec la composition. Au contraire, les propriétés dynamiques vont montrer une déviation par rapport à cette linéarité.

Ce modèle est vérifié sur certains systèmes alcalins ou alcalino-terreux à base de SiO_2 [5] ou P_2O_5 [6]. Toutefois, Walter *et al.* [7] ont montré sur des métaphosphates (en substituant K_2O par Na_2O , BaO par SrO , BaO par Na_2O et CaO par MgO), par diffraction des rayons X, qu'il n'y avait pas d'hétérogénéités de dimension supérieure à 1 nm. Ainsi, la non linéarité observée sur le volume molaire ne peut s'expliquer par ces hétérogénéités prévues par la différence entre les intensités de champ. De même, les mesures de température de transition vitreuse ont montré que l'écart à la linéarité était indépendant de ΔF .

Dans le tableau V.1, nous avons reporté les intensités de champ, F , pour les différents cations modificateurs présents dans nos verres (Pb^{2+} , Zn^{2+}). Pour Pb^{2+} et Zn^{2+} , nous trouvons un ΔF compris entre $0,10 \cdot 10^{20}$ et $0,34 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-2}$ selon la coordinence des cations. Les rayons ioniques utilisés dans ce calcul sont donnés par les tables de Shannon [8]. Selon Dietzel, la combinaison de ces différents cations devrait former un verre homogène avec des paires dissimilaires P-O-Zn, P-O-Pb et Zn-O-Pb. L'évolution des propriétés statiques (indice et densité) devrait varier linéairement lors de la substitution de Pb par Zn et celle des propriétés dynamiques (T_g) présenter un écart à cette linéarité.

Cation	r en Å	Coordinence	F en 10^{20} m^{-2}
Pb^{2+}	1,19	6	0,35
	1,29	8	0,32
	1,4	10	0,29
	1,49	12	0,27
Zn^{2+}	0,60	4	0,61
	0,74	6	0,53
	0,90	8	0,45

Tableau V.1 : Variation de l'intensité de champ F selon la coordinence du cation.

Toutefois, les résultats contradictoires [7] montrent qu'il est difficile à partir d'un seul paramètre tel que l'intensité de champ, de prédire la nature de la liaison cation-oxygène et l'évolution des propriétés statiques et dynamiques.

V.3.2. Mesure de la densité.

La masse de l'échantillon est mesurée avec une précision de 10^{-3} g. La détermination du volume de l'échantillon consiste à mesurer la poussée d'Archimède qui s'exerce sur celui-ci, lorsqu'on l'immerge dans un liquide de masse volumique connue. Le liquide utilisé est le xylène $C_6H_4(CH_3)_2$ dont la masse volumique est de $0,8621 \text{ g.cm}^{-3}$. Le volume de l'échantillon se calcule d'après la poussée mesurée selon :

$$V_{\text{verre}} = \frac{\text{Poussée (g)}}{\rho_{\text{liquide}}} \quad (\text{V.1})$$

La figure V.1 présente l'évolution de la masse volumique ρ avec x , et celle de la fraction molaire de plomb.

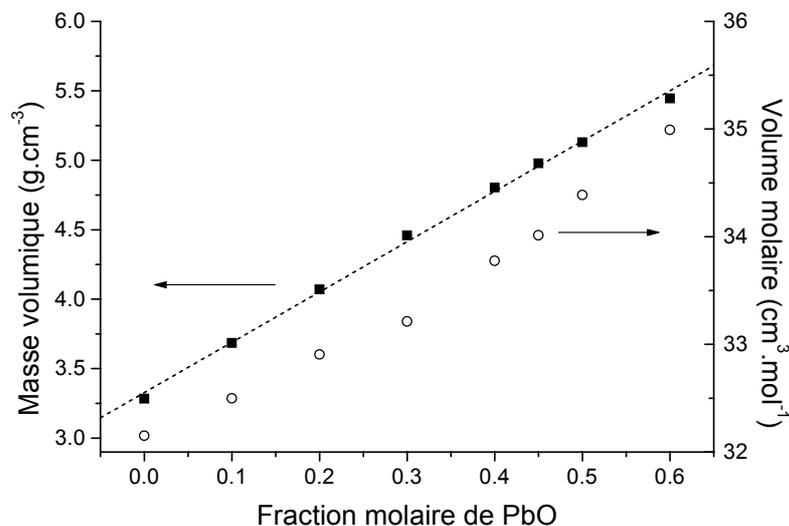


figure V.1 : Evolutions de la masse volumique et du volume molaire des verres $(PbO)_x(ZnO)_{(0,6-x)}(P_2O_5)_{0,4}$ avec la fraction molaire de PbO.

La masse volumique augmente linéairement avec la fraction molaire de plomb. Cette augmentation s'explique en partie par la substitution du zinc par un atome plus lourd (Pb). Pour s'affranchir de l'influence de la masse atomique, le volume molaire V_{mol} ($\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$) est fréquemment calculé à partir des mesures de densité.

Calcul du volume molaire :

$$V_{\text{mol}} = \frac{M}{\rho} \quad (\text{V.2})$$

où M représente la masse moléculaire de $(PbO)_x(ZnO)_{(0,6-x)}(P_2O_5)_{0,4}$. L'évolution du volume molaire des verres en fonction de la teneur en PbO est représentée sur la figure V.1. Nous observons une augmentation du volume molaire avec la substitution de Zn^{2+} par Pb^{2+} . Le plomb, de rayon ionique plus important que le zinc, va dilater la structure de façon plus importante que le zinc et donc accroître le volume molaire à mesure qu'il se substitue au zinc. Nous pouvons également remarquer un écart à la linéarité dans l'évolution du volume molaire en fonction de la composition.

V.3.3. Mesure de l'indice de réfraction

L'indice de réfraction des verres, à une longueur d'onde de 514,5nm, est déterminé grâce à la mesure de la déviation d'un faisceau lumineux après la traversée du verre étudié et de milieux, ici un biprisme, dont on connaît l'indice. La figure V.2 présente l'évolution de l'indice de réfraction avec la teneur en plomb. De façon générale, l'indice de réfraction est d'autant plus élevé que la polarisabilité des éléments chimiques constituant le verre est plus grande et que le volume molaire diminue [4]. Or le volume molaire augmente avec la teneur en plomb (figure V.1). L'augmentation de l'indice de réfraction traduit donc une augmentation de la polarisabilité des cations lors de la substitution Zn^{2+}/Pb^{2+} qui est due à la très forte polarisabilité du plomb.

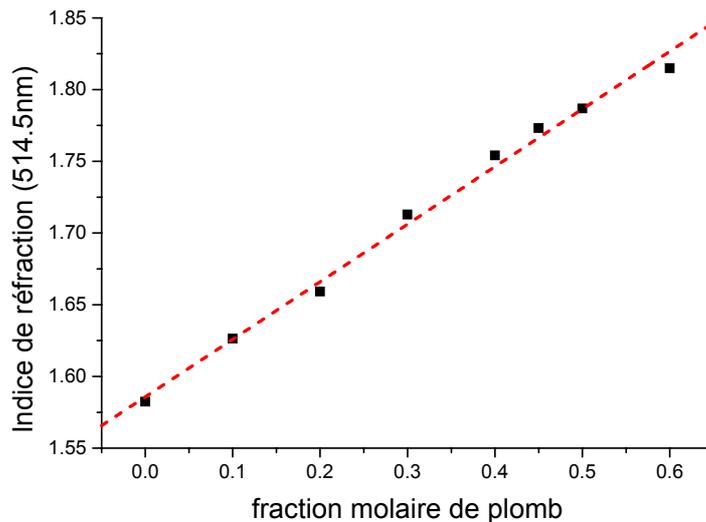


figure V.2 : Evolution de l'indice de réfraction avec la fraction molaire de plomb dans les verres $(PbO)_x(ZnO)_{(0,6-x)}(P_2O_5)_{0,4}$.

V.3.4. Propriétés élastiques

La technique utilisée pour les mesures de vitesses des ondes et de constantes élastiques est la diffusion Brillouin. Cette technique est présentée plus en détail dans le chapitre I. Nous pouvons remarquer que, par rapport aux mesures par ultrasons réalisées à fréquence constante, les mesures par diffusion Brillouin se font, pour une géométrie donnée, à vecteur d'onde constant. Ainsi, les variations de la vitesse du son avec la composition se traduisent par un déplacement en fréquence de la raie Brillouin, laquelle se situe à la fréquence de l'onde acoustique responsable de la diffusion.

Les variations de la vitesse longitudinale V_{BL} et de la constante élastique C_{11} avec la composition chimique à température ambiante sont présentées sur la Figure V.3. Ces deux grandeurs sont reliées entre elles selon $C_{11} = \rho V_{BL}^2$. La détermination de la constante C_{44} n'a pas pu être possible sur les échantillons $x > 0,1$ en raison du mauvais rapport signal sur bruit de la raie associée à la diffusion par l'onde transverse. Pour indication, nous donnons les valeurs de la vitesse transversale V_T et de la constante élastique C_{44} pour respectivement les compositions $x=0$ et $x=0,1$: $V_T = 2525 \text{ m.s}^{-1}$, $C_{44} = 20,9 \text{ GPa}$; $V_T = 2383 \text{ m.s}^{-1}$, $C_{44} = 20,9 \text{ GPa}$.

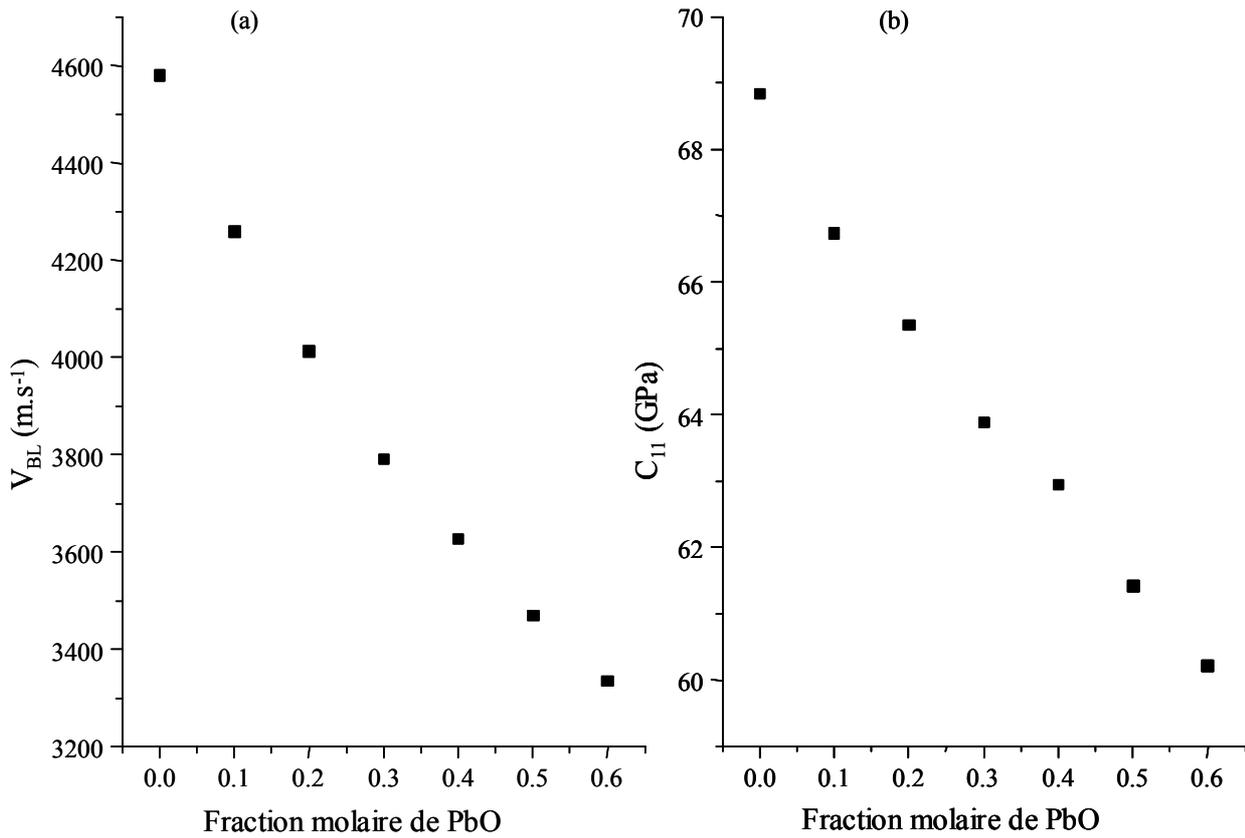


Figure V.3 : Evolution de la vitesse des ondes acoustiques longitudinales (a) et de la constante élastique C_{11} (b) en fonction de la teneur en plomb dans les verres $(PbO)_x(ZnO)_{(0,6-x)}(P_2O_5)_{0,4}$.

Dans ces verres, nous pouvons constater une diminution de la vitesse du son et de la constante élastique C_{11} lorsque la teneur en plomb augmente. Le rayon ionique du plomb est plus important que celui du zinc, aussi, la diminution de V_{BL} et C_{11} peut être due à une augmentation de l'encombrement stérique du cation modificateur [9]. Cet encombrement provoque des distorsions dans le réseau formateur qui conduisent à une réduction de sa rigidité. Ce comportement est également observé dans les verres binaires de borates d'alcalins [9] : à mesure que le rayon ionique du cation modificateur augmente, la constante élastique diminue.

V.3.5. Mesure de la température de transition vitreuse

Les températures de transition vitreuse des verres $(\text{PbO})_x(\text{ZnO})_{(0.6-x)}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0.4}$ que nous avons mesuré par calorimétrie sont reportées sur la Figure V.4. Nous avons également représenté sur cette figure les valeurs publiées dans la littérature [1, 10, 11, 12], également déterminées par calorimétrie.

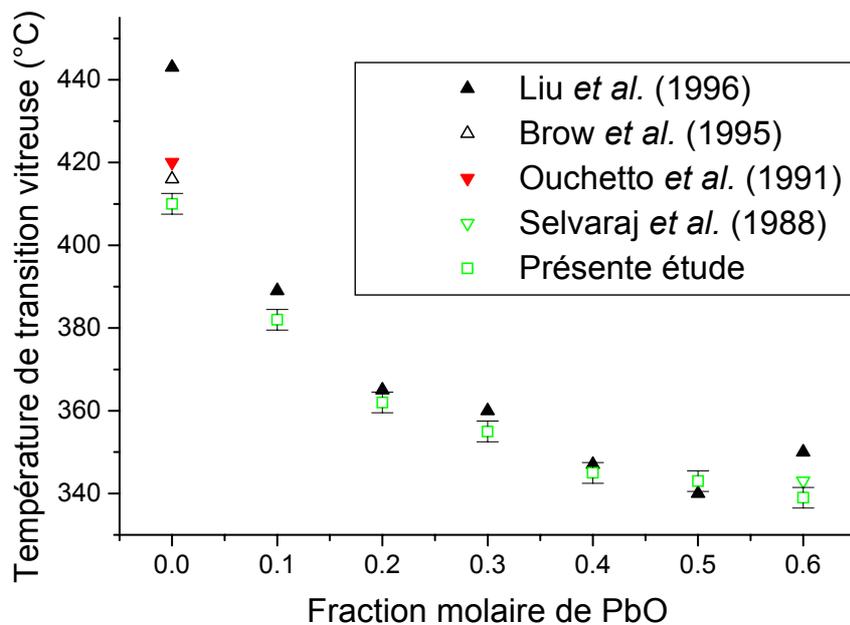


Figure V.4 : Température de transition vitreuse des verres $(\text{PbO})_x(\text{ZnO})_{(0.6-x)}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0.4}$

Les résultats de nos mesures sont en bon accord ceux obtenus par d'autres auteurs, compte tenu des incertitudes de mesures et du fait que la position du point de transition T_g n'est pas fixe mais varie avec la vitesse à laquelle on refroidit le liquide [13]. Nous pouvons remarquer que la température de transition des verres du système ternaire varie sur une gamme de température de l'ordre de 100°C , comprise entre les valeurs de T_g des deux verres binaires (Figure V.4). En revanche cette variation n'est pas linéaire. L'introduction du cation zinc dans le verre binaire $(\text{PbO})_{0.6}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0.4}$ modifie peu la température de transition vitreuse. Par contre, l'introduction du plomb va fortement abaisser le T_g du verre binaire $(\text{ZnO})_{0.6}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0.4}$ et on observe une forte variation de la température de transition vitreuse entre $x=0$ et $x=0.3$.

Les propriétés statiques (densité, indice de réfraction et constantes élastiques) varient linéairement avec la teneur en plomb, alors que l'évolution de la température de transition vitreuse présente un écart très net à la linéarité. Ces évolutions sont donc en accord avec le modèle de Dietzel présenté dans le paragraphe V.3.1.

V.4. Structure des verres du système $(\text{PbO})_x(\text{ZnO})_{(0,6-x)}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0,4}$

Pour essayer de relier ces propriétés macroscopiques à la structure du verre, nous allons maintenant présenter les études que nous avons menées sur cette famille de verres en utilisant les techniques RMN, Raman et IR qui permettent de sonder l'ordre à plus courte distance dans la matière.

V.4.1. Etude par RMN des verres du système $(\text{PbO})_x(\text{ZnO})_{(0,6-x)}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0,4}$

V.4.1.a. Etude par RMN 1D de ^{31}P

Les spectres MAS ^{31}P des trois verres correspondant à $x=0$; 0,3 et 0,6 sont représentés sur la Figure V.5. Ces spectres mettent en évidence deux différentes contributions isotropes, partiellement résolues, et leurs peignes de bandes de rotation associés. D'après leurs déplacements chimiques isotropes et leurs anisotropies, ces différentes contributions sont attribuées sans ambiguïté aux sites de types Q_2 (entre -29 et -23 ppm) et Q_1 (entre -12 et -9 ppm). Les résultats des modélisations des différents spectres expérimentaux sont reportés dans le Tableau V.2 et les évolutions des positions et largeurs avec la teneur en PbO sur la Figure V.6.

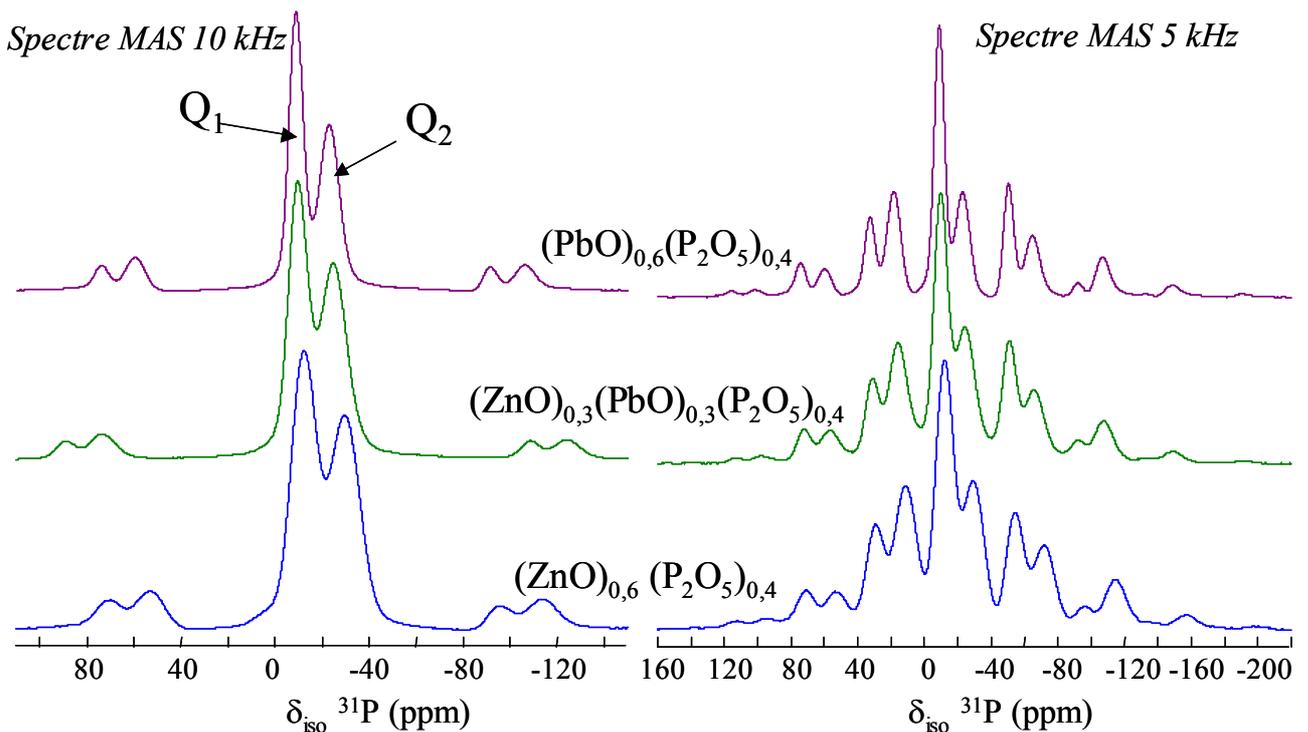


Figure V.5 : Spectres MAS expérimentaux des verres $(\text{PbO})_x(\text{ZnO})_{(0,6-x)}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0,4}$.

PbO (% mol)	Site	δ_{iso} (ppm)	FWHM (ppm)	I (%)	Ω (ppm)	K	δ_{11} (ppm)	δ_{22} (ppm)	δ_{33} (ppm)
0	Q ₂	-29,7	15,7	51,8	211	0,38	63	-3	-149
	Q ₁	-12,2	12,1	45,1	159	-0,24	74	-25	-85
	Q ₀	2,9	16,7	3,1	-	-	-	-	-
0,1	Q ₂	-27,6	15,0	48,8	199	0,29	63	-9	-137
	Q ₁	-10,9	11,3	48,5	159	-0,24	75	-24	-84
	Q ₀	2,8	8,8	2,7	-	-	-	-	-
0,2	Q ₂	-26,1	14,6	52,3	200	0,29	64	-7	-136
	Q ₁	-10,0	10,3	44,5	152	-0,33	74	-27	-77
	Q ₀	2,57	13,1	3,2	-	-	-	-	-
0,3	Q ₂	-24,9	13,8	51,7	197	0,38	61	0	-136
	Q ₁	-9,7	9,5	45,2	146	-0,38	73	-28	-74
	Q ₀	2,3	13,1	3,1	-	-	-	-	-
0,4	Q ₂	-23,9	12,4	51,8	207	0,38	66	2	-140
	Q ₁	-9,2	8,7	45,3	154	-0,24	74	-22	-80
	Q ₀	1,8	11,9	2,9	-	-	-	-	-
0,5	Q ₂	-23,6	11,0	48,5	204	0,38	67	-1	-137
	Q ₁	-9,2	8,2	48,5	153	-0,24	75	-24	-78
	Q ₀	1,4	11,6	3,0	-	-	-	-	-
0,6	Q ₂	-23,1	9,9	55,7	207	0,38	67	3	-140
	Q ₁	-8,9	7,3	42,9	156	-0,33	74	-26	-76
	Q ₀	1,33	8	1,4	-	-	-	-	-

Tableau V.2 : Déplacements chimiques isotropes δ_{iso} (ppm), largeurs de raies FWHM (ppm), intensités I(%) et anisotropies (Ω , K) des différentes espèces Q_n dans le système ternaire.

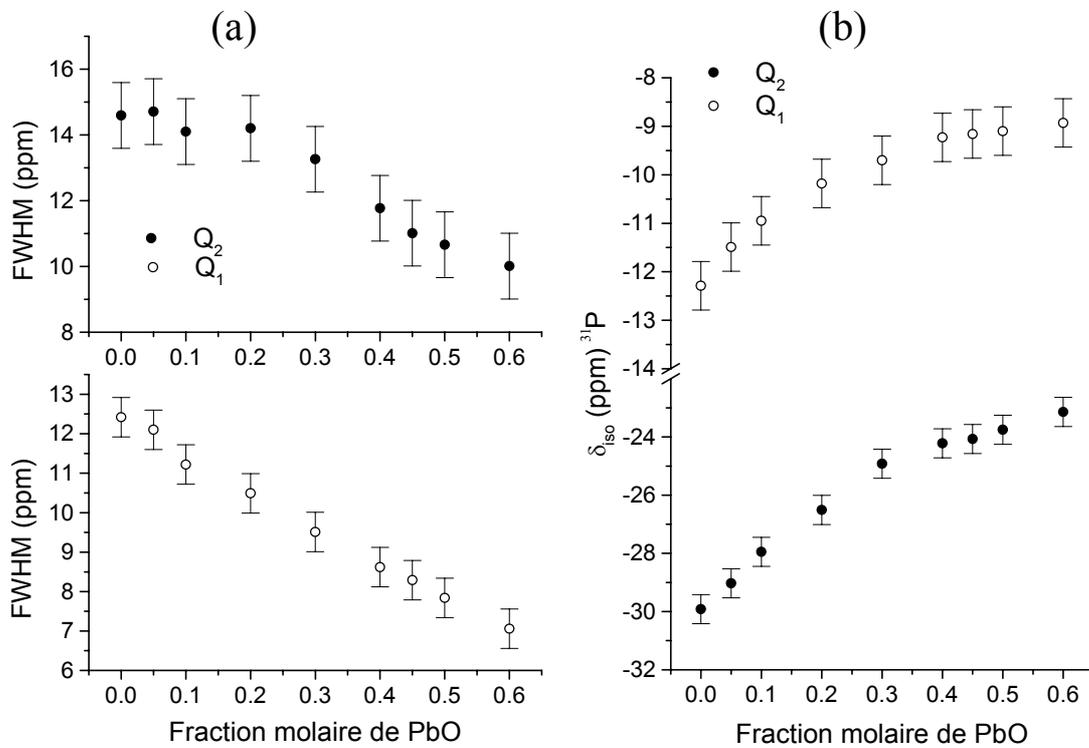


Figure V.6 : Evolution des largeurs de raies FWHM (ppm) (a) et des déplacements chimiques isotropes δ_{iso} (ppm) (b) avec la teneur en PbO.

La Figure V.6 illustre la variation du déplacement chimique isotrope de ^{31}P en fonction de la composition du verre. Nous pouvons observer une augmentation du déplacement chimique avec la teneur en plomb. Les études précédentes [14, 15] ont montré que le déplacement chimique des espèces Q_n dépend de la nature du cation modificateur. Dans la littérature, les variations du déplacement chimique RMN et de largeur de raie sont plutôt reliées au paramètre Z/a , où a est le rayon ionique du cation modificateur et Z sa charge, plutôt qu'à l'intensité de champ F : de meilleures corrélations empiriques sont obtenues avec le paramètre Z/a qu'avec l'intensité de champ F [14]. Généralement, une augmentation du déplacement chimique est associée à une diminution de Z/a . La variation du déplacement chimique est ainsi reliée à la substitution progressive du zinc par le plomb. De plus, la Figure V.6 établit très clairement l'existence de deux domaines de composition chimique de la famille de verre présentée ici. En effet, nous pouvons remarquer que la variation des déplacements chimiques caractérisant les espèces Q_1 et Q_2 n'est pas linéaire avec la teneur en plomb mais présente deux régimes : de $x=0$ à 0,3 et de 0,3 à 0,6.

Pour chaque unité Q_n , la largeur de raie représente le désordre structural dû à une distribution des valeurs de la longueur de liaison P-O et des angles P-O-P et O-P-O. La diminution de la largeur avec l'addition de plomb, pour les unités Q_1 et Q_2 , indique une plus faible distribution de longueur de liaison P-O, d'angles P-O-P et O-P-O et des chaînes moins distordues à mesure que le zinc est substitué par le plomb. Cette diminution de la largeur de raie peut à nouveau être reliée avec la diminution du potentiel cationique. Les paramètres d'asymétrie K et d'extension de l'anisotropie Ω (chapitre I, formule I.13) sont similaires pour chaque verre et ne permettent pas de mettre en évidence une modification de la géométrie des tétraèdres de type Q_1 et Q_2 lors de la substitution du zinc par le plomb.

La distribution des différentes unités Q_n ($Q_1 \rightleftharpoons Q_2$) reflète une constante d'équilibre k_1 , associée à la réaction de dissociation $2Q_1 \rightleftharpoons Q_0 + Q_2$, du même ordre de grandeur que celles mesurées dans les deux systèmes binaires précédemment étudiés ($k_1=0,035$ pour $\text{ZnO-P}_2\text{O}_5$ et $0,020$ pour $\text{PbO-P}_2\text{O}_5$).

V.4.1.b. Etude par RMN 1D de ^{207}Pb

L'environnement local du plomb dans les verres $(\text{PbO})_x(\text{ZnO})_{(0,6-x)}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0,4}$ a été caractérisé par RMN de ^{207}Pb . Dans ces verres, l'anisotropie de déplacement chimique de ^{207}Pb , ainsi que la distribution de déplacement chimique due au désordre structural, entraînent des largeurs de raies très importantes. Ces élargissements sont tellement importants que la rotation à l'angle magique n'apporte aucun gain de résolution pour des fréquences de rotation de 15kHz. Nous avons donc enregistré des spectres statiques ce qui permet d'augmenter le volume de l'échantillon. De plus, il est difficile d'irradier la totalité du spectre en utilisant une séquence d'impulsion classique (écho de Hahn). Afin d'obtenir les spectres de ^{207}Pb pour nos échantillons, nous avons utilisé une technique développée au laboratoire [16]. Cette méthode est basée sur la sommation de plusieurs spectres statiques obtenus pour différentes fréquences d'excitations (VOCS : Variable Offset Cumulative Spectrum). En fonction de la longueur de l'impulsion et des caractéristiques de la sonde (bande passante), on peut construire une liste de fréquences d'excitation permettant d'obtenir un profil d'irradiation homogène sur l'ensemble de la gamme spectrale utile. Le spectre complet, uniformément irradié, est obtenu après la sommation des spectres statiques pour différents offsets en fréquences (Figure V.7.b).

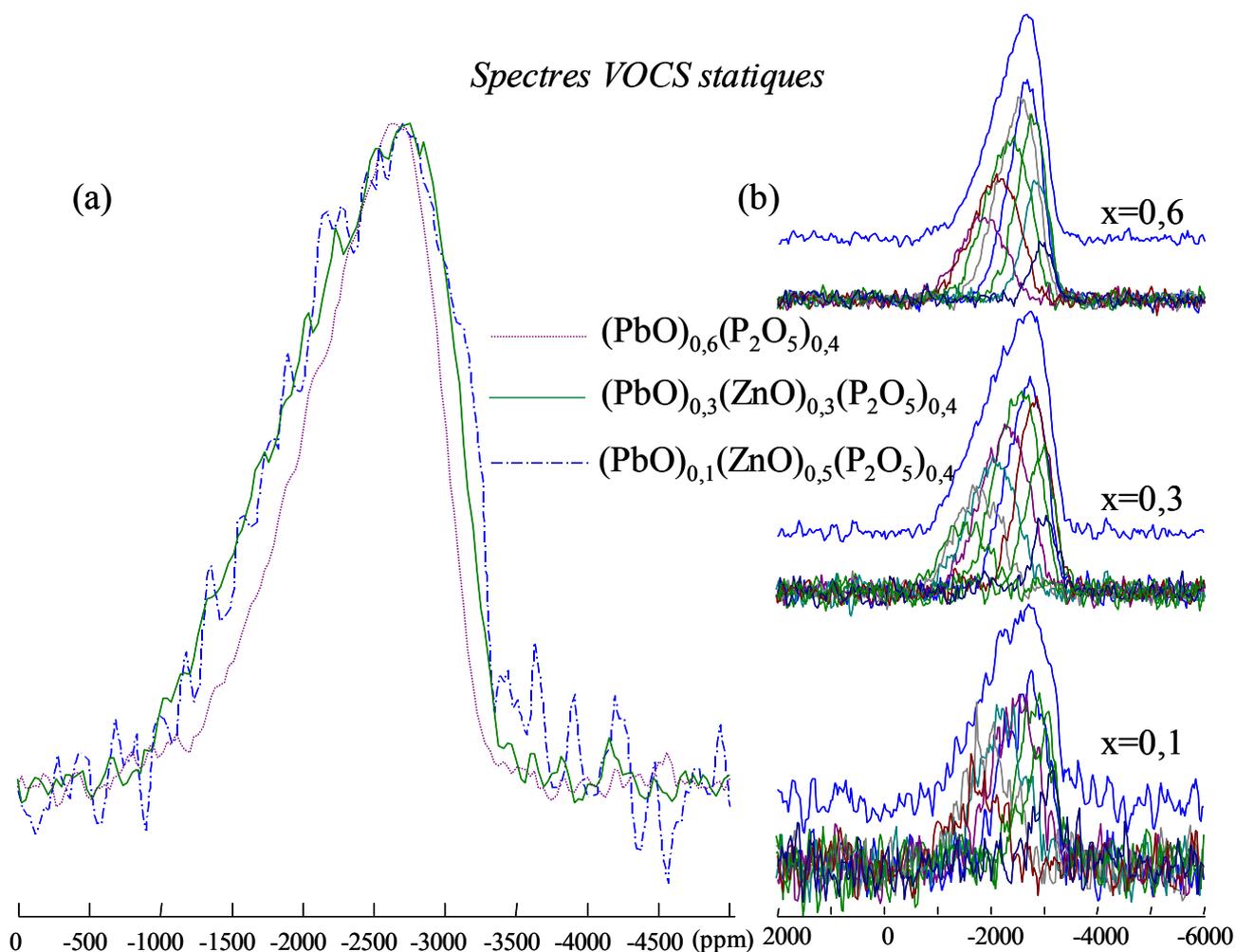


Figure V.7 : Evolution des spectres VOCS ^{207}Pb des verres $(\text{PbO})_x(\text{ZnO})_{(0,6-x)}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0,4}$ en fonction de la composition (a) obtenus après sommation des spectres acquis pour différents offsets (b).

La Figure V.7.a représente l'évolution des spectres VOCS ^{207}Pb en fonction de la composition du verre. Ces spectres, très larges (2000 ppm), sont caractéristiques d'une part de très fortes anisotropies de déplacement chimique et d'une distribution importante de déplacement chimique isotrope. Ces deux sources d'élargissement des spectres peuvent être séparées en utilisant la technique bidimensionnelle PASS-SE qui permet d'obtenir une corrélation entre les parties isotrope et anisotrope de l'interaction de déplacement chimique. Cette technique a notamment permis de montrer, dans le cas du verre binaire $(\text{PbO})_{0,6}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0,4}$, que le spectre RMN de ^{207}Pb reflète une distribution continue de déplacement chimique isotrope corrélée à une variation de l'anisotropie [17, 18]. Ceci indique la présence de différents types de sites pour le plomb : des sites à faible anisotropie de déplacement chimique, correspondant à un nombre de coordination $\text{CN} = 10$ et des sites à plus forte anisotropie, associés à des liaisons Pb-O plus covalentes, une plus faible coordinence ($\text{CN}=7$) et un effet stérique de la paire non-liante plus important.

Les spectres des trois compositions présentent une forme similaire mais nous observons une diminution de la largeur de raie avec la teneur en plomb. Cette évolution traduit une augmentation de la distribution des sites du plomb et peut s'expliquer par la présence du cation Zn^{2+} . Pour $x < 0,6$, la seconde sphère de coordinence du plomb sera constituée à la fois de zinc et de plomb. Cela pourrait indiquer que, dans le composé ternaire, la distribution des cations modificateurs est aléatoire.

V.4.1.c. Etude par RMN 2D de ^{31}P

Les spectres de corrélation double quanta des verres $(\text{PbO})_{0,5}(\text{ZnO})_{0,1}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0,4}$ et $(\text{ZnO})_{0,6}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0,4}$ sont présentés sur la figure V.8. Sur ces deux spectres, nous pouvons observer des pics de corrélation situés sur la diagonale et hors la diagonale correspondant à des connectivités de type Q_2 - Q_2 , Q_1 - Q_2 et Q_1 - Q_1 , respectivement caractéristiques de groupements de milieu de chaîne, de groupements de fin de chaîne et de dimères $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$. Pour l'ensemble des compositions étudiées dans le systèmes ternaire, cette technique ne nous a pas permis de mettre en évidence de fortes différences dans le schéma de connectivité du réseau phosphate. En effet, il est délicat d'interpréter de manière quantitative ces faibles variations d'intensité des pics de corrélation, même en utilisant des temps d'excitation courts. De plus, nous avons observé expérimentalement que l'efficacité de l'excitation des cohérences double quantum dans ces verres dépend légèrement de la largeur des raies de résonance et de leur différence de position (on remarquera que les intensités relatives des espèces Q_1 et Q_2 sur le spectre double quanta sont légèrement différentes de celles mesurées sur les spectres MAS 1D quantitatifs). Nous nous sommes donc limités à une analyse qualitative de ces spectres 2D qui indique une distribution de la taille des chaînes phosphates dans ces verres ayant une teneur en P_2O_5 constante.

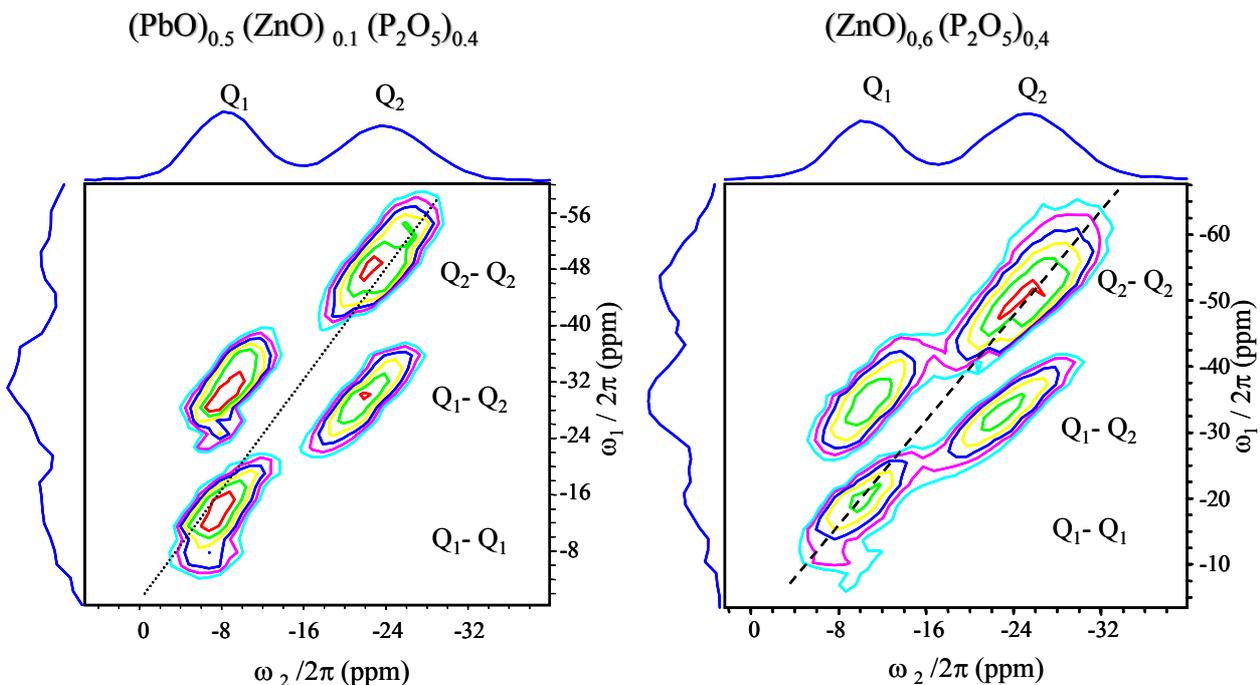


Figure V.8 : Spectre RMN MAS double quanta de ^{31}P pour les verres $(\text{PbO})_{0,5}(\text{ZnO})_{0,1}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0,4}$ et $(\text{ZnO})_{0,6}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0,4}$.

Cependant, il est important de remarquer sur ces deux spectres que le déplacement chimique isotrope des espèces Q_n dépend de leurs schémas de connectivité. En effet, dans le cas des sites de type Q_2 , nous observons une différence de position des raies de corrélation Q_2 - Q_1 et Q_2 - Q_2 dans la dimension MAS un quantum (ω_2) qui indique que le déplacement chimique d'un tétraèdre de type Q_2 dépend de la nature des tétraèdres adjacents (Q_1 ou Q_2). Ceci peut être également remarqué pour les espèces Q_1 . Ces observations montrent que le déplacement chimique des tétraèdres Q_n n'est pas seulement influencé par la nature du cation modificateur de réseau (Pb^{2+} ou Zn^{2+}) mais également par la nature des tétraèdres seconds voisins.

V.4.2. Etude par diffusion Raman et réflexion IR des verres $(\text{PbO})_x(\text{ZnO})_{(0,6-x)}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0,4}$

Ainsi que nous l'avons vu au chapitre II, le spectre de vibration des verres peut être divisé en deux régions. D'une part, la région haute fréquence de 850 à 1500 cm^{-1} caractéristique des vibrations (P-O-P) , $(\text{PO}_4)^{3-}$, $(\text{PO}_3)^{2-}$, $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$ et $(\text{PO}_2)^-$ du réseau phosphate. D'autre part la région basse fréquence associée en partie au pic boson pour le spectre Raman et à la vibration du cation modificateur pour l'IR.

V.4.2.a. Spectres Raman et IR entre 850 et 1500 cm^{-1}

Dans le chapitre précédent, nous avons proposé une attribution des différentes bandes, caractéristiques du réseau phosphate, présentes dans les spectres Raman et IR des verres $(\text{PbO})_x(\text{P}_2\text{O}_5)_{(1-x)}$. Cette attribution a été effectuée à partir de la comparaison entre les spectres Raman des verres et des cristaux, entre les spectres Raman et IR des verres et à partir de l'évolution de ces différents spectres avec la composition. La Figure V.9 rappelle ces résultats pour le verre $(\text{PbO})_{0,6}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0,4}$.

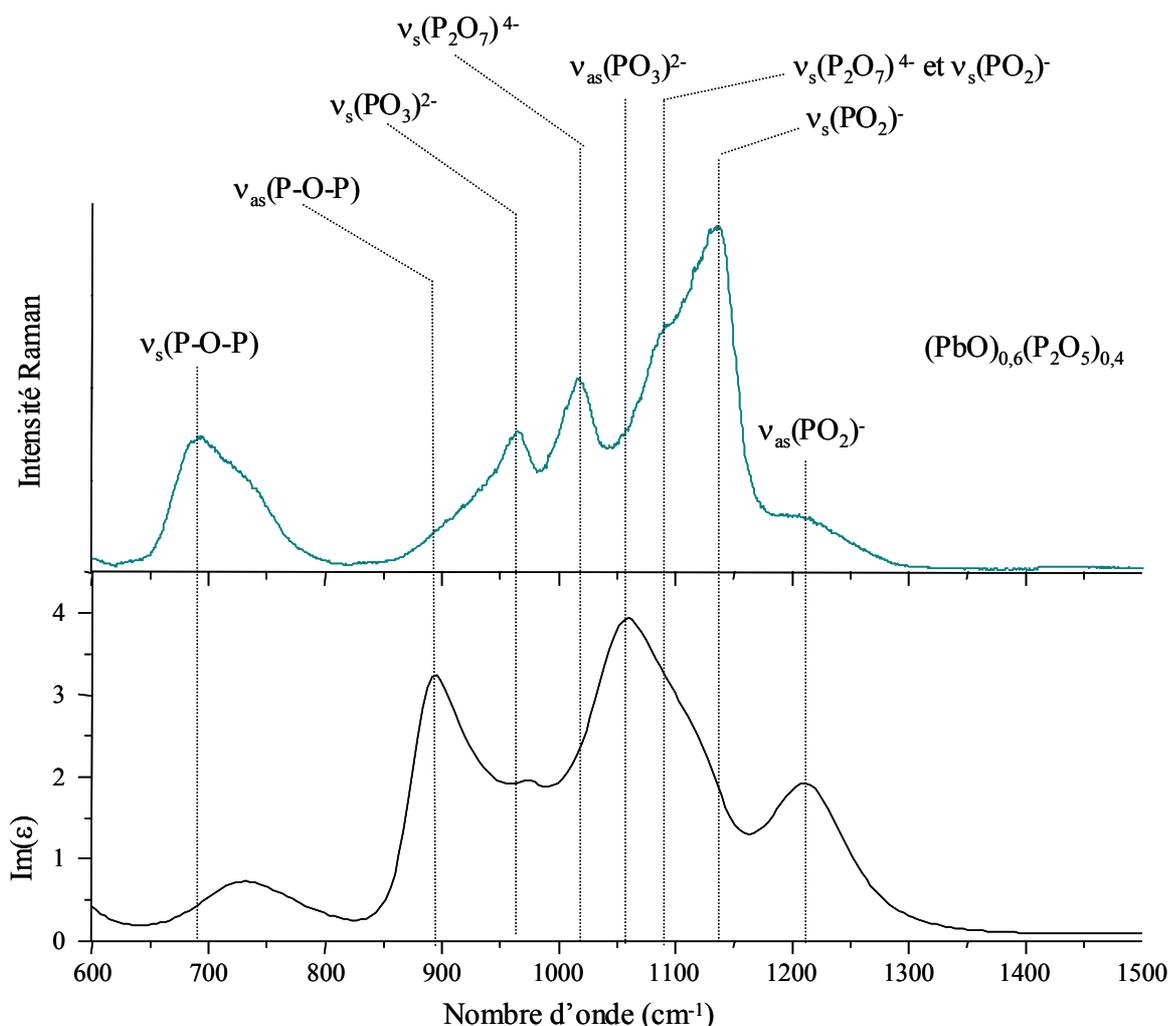


Figure V.9 : Comparaison entre la partie imaginaire (mode TO) de la fonction diélectrique et le spectre Raman pour le verre de composition $(\text{PbO})_{0,6}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0,4}$.

Les spectres expérimentaux en configuration de polarisation VV et VH, corrigés du facteur de Bose Einstein et de la loi de diffusion, sont présentés sur la Figure V.10.

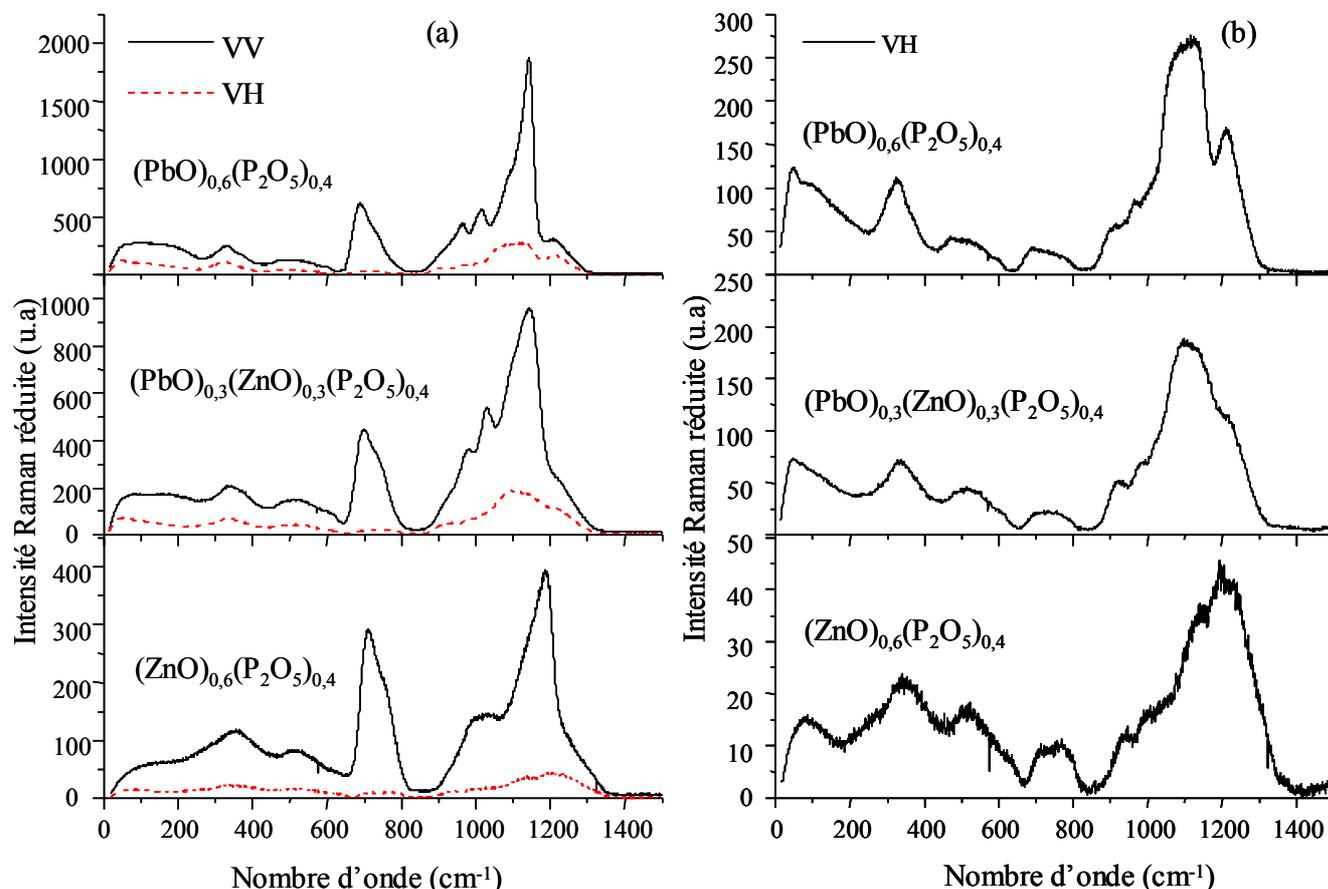


Figure V.10: Spectres Raman des composés du système $(\text{PbO})_x(\text{ZnO})_{(0,6-x)}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0,4}$ entre 0 et 1500 cm^{-1} en configuration de polarisation verticale- verticale VV (a) et verticale- horizontale VH (b).

Nous pouvons remarquer que lorsque le plomb se substitue au zinc, il n'apparaît pas de nouvelle bande et les intensités relatives des différentes composantes au sein des deux régions caractéristiques du réseau phosphate, entre 850 et 1400 cm^{-1} , semblent rester constantes avec x . Cela signifie que la longueur moyenne de la chaîne évolue peu avec la substitution du zinc par le plomb et donc que la constante d'équilibre k_1 reste très proche de celle des deux binaires. Ce résultat est en accord avec ceux déduits précédemment par la RMN de ^{31}P .

D'autre part, le fait qu'il n'apparaisse pas de nouvelles bandes indique que les cations sont distribués de façon aléatoire dans le verre et qu'il n'existe pas de régions riches en un cation particulier. Ce résultat conforte notre interprétation de l'évolution avec la teneur en plomb des spectres RMN de ^{207}Pb .

Nous observons, dans des conditions expérimentales identiques, une augmentation de l'intensité Raman à mesure que le plomb se substitue au zinc. Cette amplification de l'intensité pourrait résulter d'un effet Raman de résonance dû à l'ion Pb^{2+} . Alors que la diffusion Raman classique se produit entre des niveaux vibrationnels différents appartenant à un même état électronique, dans le Raman résonnant, l'état initial correspond à un niveau électronique excité et

le passage par l'état virtuel peut se faire pour un état électronique quelconque. Ce phénomène dépend de la longueur d'onde incidente. Aussi, nous avons comparé les spectres de diffusion Raman de l'échantillon $x=0,4$ obtenus en utilisant deux longueurs d'ondes différentes pour l'excitatrice : à 514,5 nm et à 1,06 μm (Figure V.11). L'excitatrice à 1,06 μm est utilisée dans un appareil Raman à transformée de Fourier en utilisant une géométrie de diffusion à 180°. Aussi, le spectre n'est pas fiable à basses fréquences ($\omega < 250\text{cm}^{-1}$).

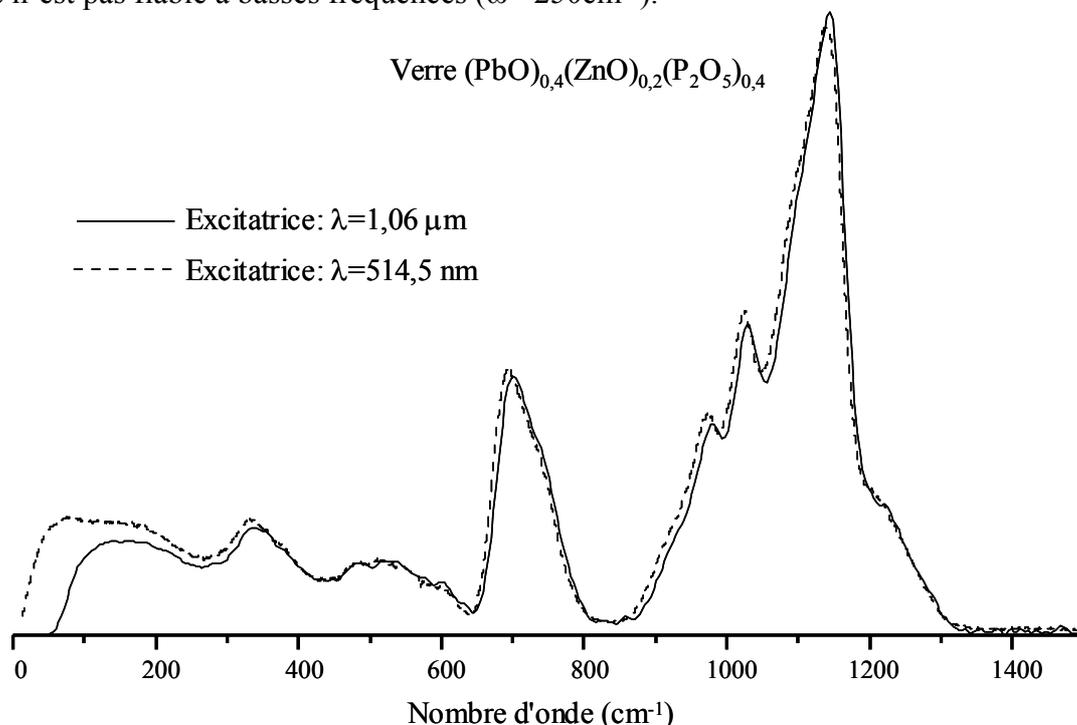


Figure V.11 : Spectres de diffusion Raman, corrigés du facteur de Bose- Einstein et de la diffusion, du composé $(\text{PbO})_{0,4}(\text{ZnO})_{0,2}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0,4}$ à deux excitatrices différentes : 514,5 nm et 1,06 μm .

Les deux spectres sont identiques pour $\omega > 250\text{cm}^{-1}$ et montrent donc l'absence de résonance dans nos échantillons à la fréquence que nous utiliserons : $\lambda=514,5 \text{ nm}$.

On observe également une diminution avec la teneur en plomb de la largeur des raies dans la région entre 850 et 1500 cm^{-1} et une augmentation de la résolution des différentes contributions. La vibration associée aux dimères, vers 1100 cm^{-1} , est particulièrement visible dans le binaire au plomb mais ne se distingue pas des autres vibrations de bout de chaîne et monomères dans le cas du binaire zinc. Il faut rappeler que dans le cas des verres, les différentes unités présentes vont donner une signature vibrationnelle. Dans le même temps, il peut exister un couplage vibrationnel plus ou moins fort entre ces différentes unités qui va avoir un effet sur les formes des raies observées [19]. Ainsi, la distribution de l'intensité Raman peut s'expliquer par un fort couplage vibrationnel, via le cation zinc, entre les différentes unités structurales alors que dans le cas du binaire plomb, nous avons un découplage plus important entre les vibrations du plomb et le réseau phosphate. Ce découplage vibrationnel a permis une analyse quantitative des spectres Raman dans le binaire au plomb (chapitre IV). Le ternaire représente un cas intermédiaire. Si l'analyse quantitative n'est pas possible dans le composé ternaire, nous pouvons néanmoins suivre l'évolution en fréquence des vibrations symétriques O-P-O et P-O-P dont les raies sont suffisamment résolues pour pouvoir déterminer leurs positions précisément.

La Figure V.12 présente l'évolution de la largeur et de la position des raies associées aux vibrations symétriques P-O-P et $(\text{PO}_2)^-$. La largeur de la raie P-O-P, non représentée, reste

constante avec x . La position de ces bandes est sensible à la substitution du zinc par le plomb et dépend donc de la nature du cation. Nous pouvons observer une diminution notable avec la teneur en plomb de la fréquence des raies associées aux vibrations symétriques P-O-P et $(\text{PO}_2)^-$ (respectivement de 20 et 50 cm^{-1}). Ces résultats sont en accord avec les études précédentes qui montrent une diminution de la fréquence de ces raies avec le paramètre Z/a propre au cation modificateur [20, 21, 22]. L'évolution en fréquence est moins importante pour le mode de vibration POP que pour le mode $(\text{PO}_2)^-$. En effet, pour compenser les charges négatives des chaînes de phosphates, les cations modificateurs se situent préférentiellement près des oxygènes non pontants. Ainsi, l'influence de ces cations est plus importante sur les modes de vibration impliquant des oxygènes non pontants que sur les modes POP. Plusieurs auteurs [23, 21] rapportent que l'intensité et la fréquence de la bande de vibration symétrique P-O-P sont insensibles à la nature des ions modificateurs dans la matrice vitreuse et qu'elle peut donc être utilisée comme bande de référence. Mais nous pouvons remarquer que la bande associée au mode de vibration P-O-P n'est pas insensible à la nature de l'ion modificateur que ce soit en position ou en intensité (Figure V.10). Nous pouvons également remarquer cette variation d'intensité en comparant les spectres de métaphosphate binaire d'argent, de lithium et de praséodyme présentés par Swenson *et al.* [22] (la comparaison des intensités Raman est rarement présentée). Ainsi, la normalisation des spectres Raman sur la bande P-O-P ne paraît pas justifiée.

Un modèle très utilisé pour interpréter l'évolution de la position de la vibration $\nu_s(\text{PO}_2)^-$ est celui de Rouse *et al.* [23] dont nous avons déjà parlé précédemment (chapitre IV, p. IV-11). Selon ce modèle, la diminution de la fréquence du mode de vibration $\nu_s(\text{PO}_2)^-$ avec la teneur en plomb est interprétée comme une augmentation de l'angle O-P-O et/ou une diminution de la constante de force M-O. Toutefois, des mesures IR sont nécessaires pour confirmer cette interprétation.

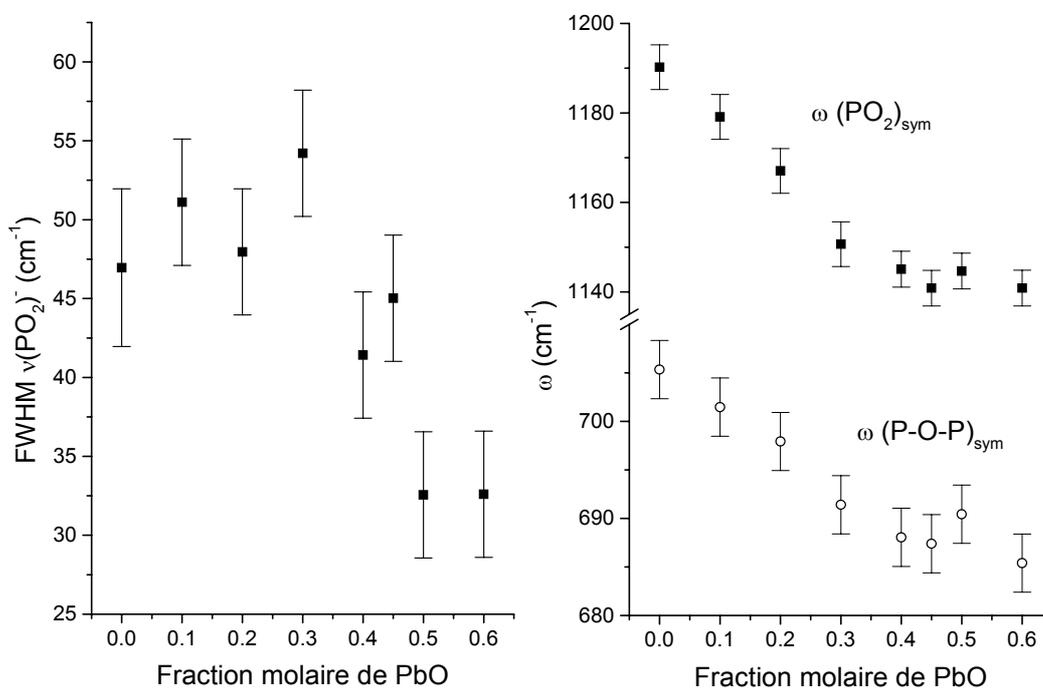


Figure V.12 : Evolution de la largeur et du déplacement Raman avec la teneur en plomb.

On observe également une diminution avec la teneur en plomb de la largeur de la raie associée au mode de vibration $\nu_s(\text{PO}_2)^-$. Le déplacement vers les basses fréquences de ces raies avec le paramètre Z/a est en accord avec les études précédentes [23]. Néanmoins, l'interprétation

de la largeur Raman est plus difficile. Elle a deux origines : la perte de périodicité dans les verres et la dispersion des fréquences de vibration. Dans ce dernier cas, la diminution de la largeur des raies du spectre Raman avec la teneur en plomb indique une plus faible distribution des longueurs de liaison P-O, des angles P-O-P et O-P-O. Nous avons montré, à partir de l'évolution des largeurs de raies RMN de ^{31}P , que nous avons effectivement une plus faible distribution des longueurs de liaison P-O, des angles P-O-P et O-P-O. Ainsi, le comportement similaire de la largeur Raman indique que la cause principale de l'élargissement Raman provient d'un étalement des fréquences dû au désordre.

Nous pouvons remarquer la présence de deux régimes dans l'évolution de la position des raies : lorsque le plomb se substitue au zinc, la position de la raie diminue de façon importante ($x=0$ à $0,3$), par contre la substitution du plomb par le zinc semble n'avoir que peu d'influence ($x=0,6$ à $0,3$). Ces deux domaines étaient également visibles dans l'évolution des déplacements chimiques isotropes des espèces Q_1 et Q_2 (Figure V.6).

Spectres IR des verres $(\text{PbO})_x(\text{ZnO})_{(0,6-x)}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0,4}$

Les vibrations d'étirements symétriques et antisymétriques des différents groupements structuraux présents dans le verre sont actives à la fois en Raman et infrarouge. Toutefois, ce sont les vibrations antisymétriques qui dominent le spectre IR. La Figure V.13 présente les spectres bruts de réflexion infrarouge entre 20 et 1500 cm^{-1} pour une fraction molaire de PbO variant de 0 à $0,6$. Le spectre entre 1400 et 5500 cm^{-1} a été également enregistré mais ne présente pas de bande de réflexion due aux modes de vibrations O-H entre 1600 et 3500 cm^{-1} [24].

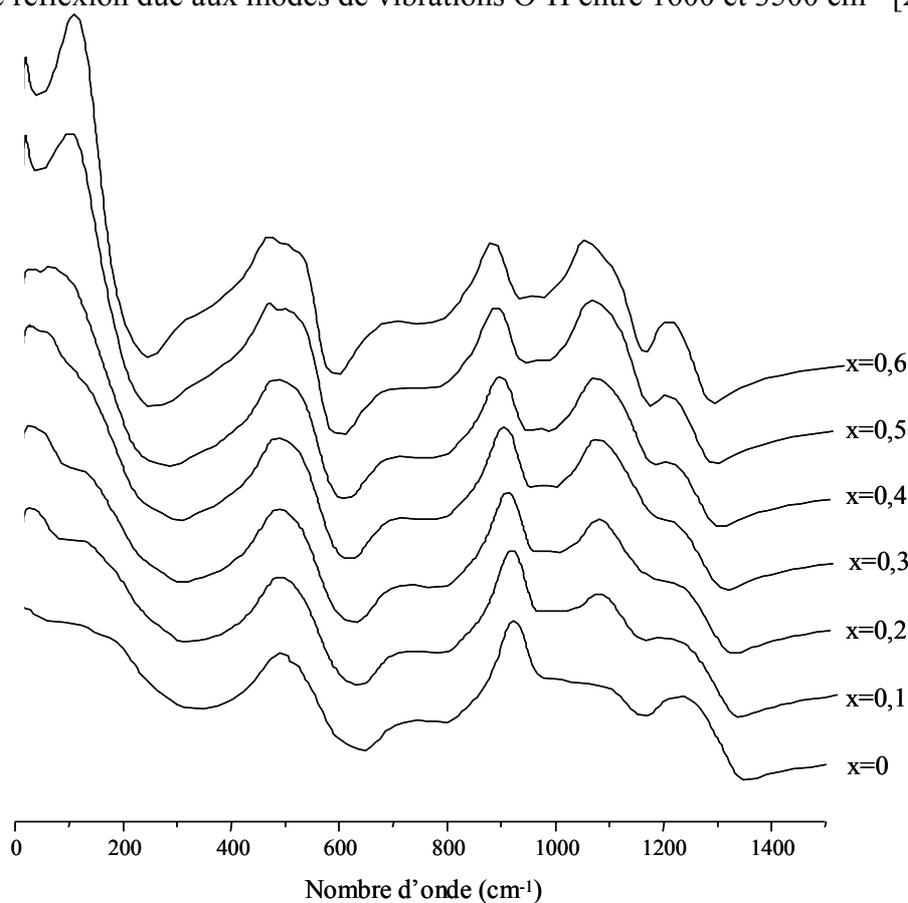


Figure V.13 : Spectres de réflexion infrarouge des verres $(\text{PbO})_x(\text{ZnO})_{(0,6-x)}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0,4}$ entre 20 et 1400 cm^{-1} .

Les spectres de réflexion sont modélisés par le modèle à quatre paramètres de la fonction diélectrique décrit dans le chapitre I, p. I-20. Nous avons utilisé la même logique de simulation que dans le chapitre précédent (p.IV-20). Pour simuler de façon satisfaisante ces spectres, onze oscillateurs ont été nécessaires. Les structures des modes transverses optiques (partie imaginaire de la fonction diélectrique) et longitudinaux (inverse de la partie imaginaire) entre 20 et 1500 cm^{-1} sont présentées sur la Figure V.14.

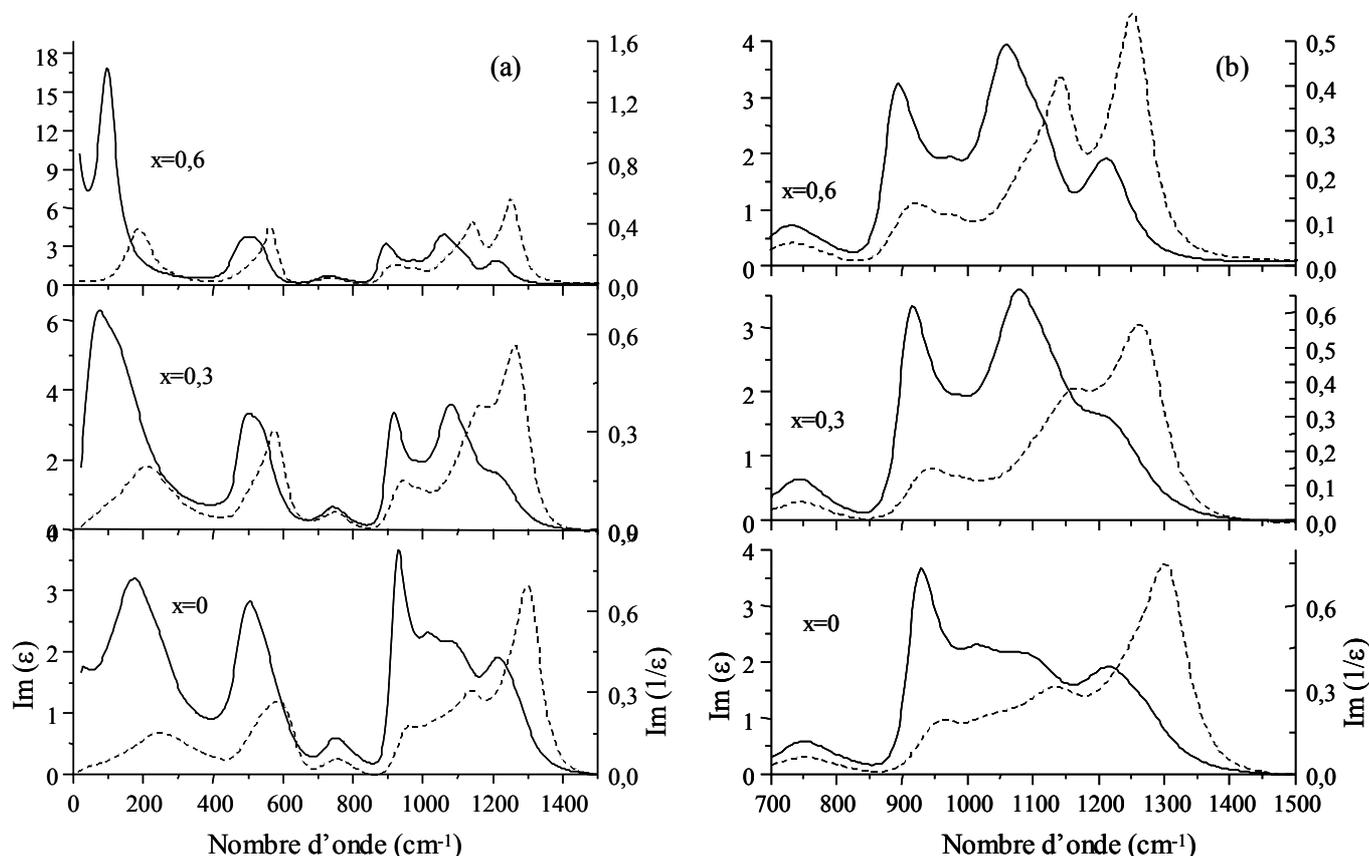


Figure V.14 : Partie imaginaire (modes TO) et inverse de la partie imaginaire (modes LO) de la fonction diélectrique dans les verres $(\text{PbO})_x(\text{ZnO})_{(0,6-x)}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0,4}$ entre 0-1500 cm^{-1} (a) et 700-1500 cm^{-1} (b).

D'après la Figure V.14b, sur la gamme de fréquence 700-1500 cm^{-1} , l'intensité du mode TO présente une augmentation entre $x=0$ et $x=0,3$ de la bande située à 1100 cm^{-1} avec un épaulement qui s'intensifie entre $x=0,3$ et $x=0,6$. Le mode LO présente une augmentation continue entre $x=0$ et $x=0,6$ de la bande située vers 1150 cm^{-1} . D'après les résultats Raman et RMN de ^{31}P , ces variations ne peuvent pas s'expliquer par une évolution quantitative des unités présentes dans le verre. Les excitations dans les verres peuvent être décrites, par analogie au cas cristallin, par des phonons. Contrairement au cas du cristal, ces phonons seraient localisés dans des régions de petites tailles. Si nous poursuivons l'analogie avec le cristal, ces régions pourraient être assimilées à la maille élémentaire. Ainsi, le nombre et la forme des bandes de vibration doivent dépendre de la structure de ces régions. La présence dans ces régions de deux (ou plus) positions inéquivalentes d'unités structurales peut provoquer une redistribution de l'intensité, ainsi que l'apparition de nouvelles bandes, par rapport au cas de l'unité isolée. Ce phénomène, appelé effet multi-sites par Efimov [25], est également observé dans le cas des verres binaires pyrophosphates lorsque le zinc est substitué par le sodium ou le lithium [26]. Il peut être relié à ce que l'on observe en diffusion Raman. Nous avons vu qu'une unité structurale pouvait être

couplée à une (ou plusieurs) autres unités par l'intermédiaire du cation Zn. Ainsi, la taille de la région pourrait être reliée aux nombres d'unités couplées à l'unité située au centre de la région ; toutes les unités étant centre de région. Nous pouvons observer que cet effet n'est pas le même en réflexion infrarouge et en diffusion Raman. Dans ce dernier cas, l'effet semble moins prononcé ce qui n'est pas surprenant car pour écrire des équations dynamiques complètes capables de rendre compte de l'éclatement TO- LO, il est nécessaire de considérer les effets du champ coulombien (forces de longue portée) sur les mouvements vibrationnels [28].

Comme précédemment pour la diffusion Raman, nous observons une diminution des fréquences des modes TO-LO des vibrations $\nu_{as}(\text{PO}_2)^-$ et $\nu_{as}(\text{POP})$ lorsque la teneur en plomb augmente (Figure V.15). Cette diminution est d'environ 60 cm^{-1} pour le mode $(\text{PO}_2)^-$ que ce soit en diffusion Raman ou en réflexion IR. Cela signifie, selon le modèle de Rouse, que le paramètre le plus influent sur la position de cette bande est la constante de force M-O. Le modèle prédit une augmentation de cette constante de force avec la teneur en plomb. Nous pouvons remarquer que, contrairement à l'évolution en position des modes symétriques, les courbes de la Figure V.15 ne semblent pas présenter les deux régimes. Cela pourrait nous indiquer que l'effet observé localement par Raman et RMN est atténué à la distance observée par IR.

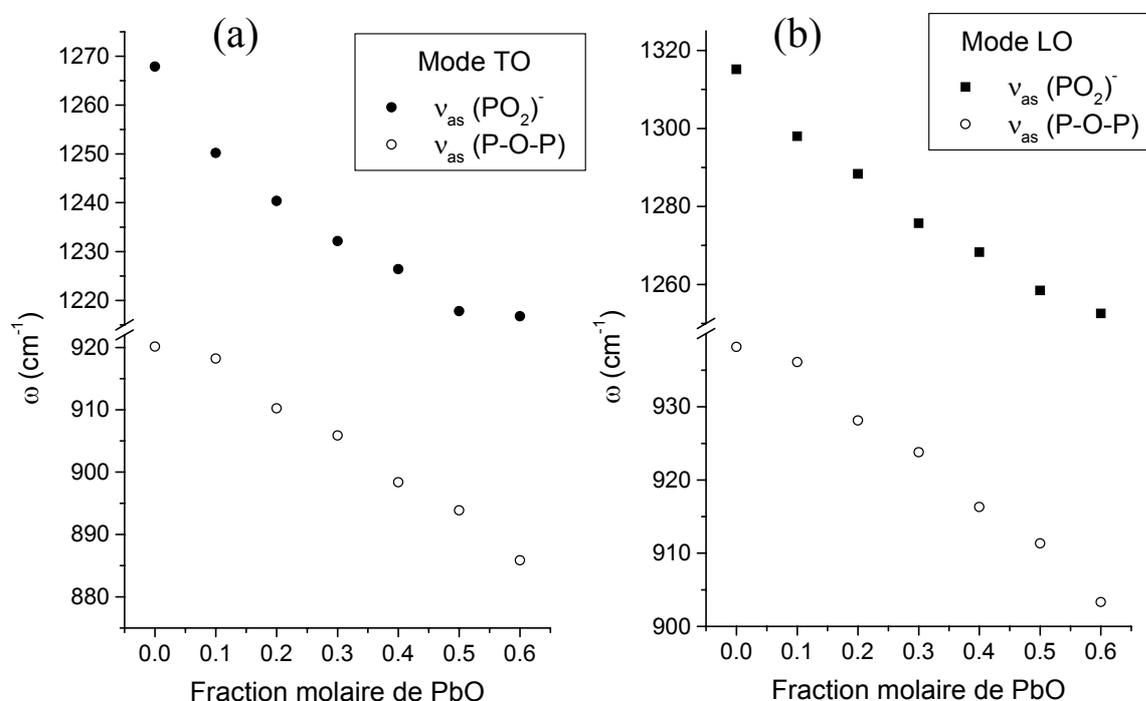


Figure V.15 : Evolution des fréquences TO (a)-LO (b) des modes de vibration $(\text{PO}_2)^-$ et (POP).

V.4.2.b. Etude de la partie basse fréquence des spectres Raman et infrarouge

Spectres Raman entre 0 et 550 cm^{-1}

Sur la Figure V.16, nous présentons les spectres Raman basse fréquence en configuration de polarisation VV (a) et VH (b) sans décalage vertical. Les intensités sont réduites sans normalisation.

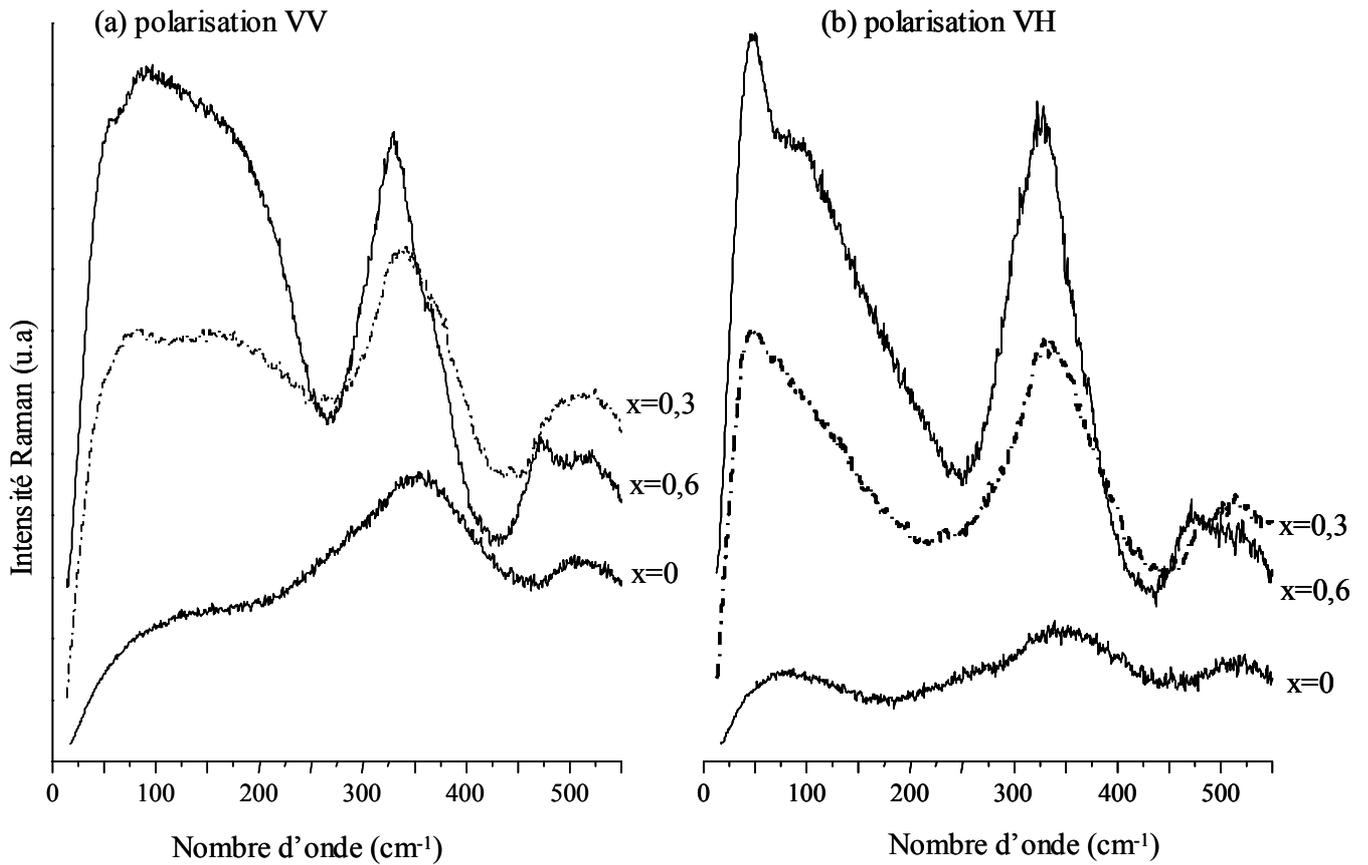


Figure V.16 : Spectres de diffusion Raman à basse fréquence des verres $(\text{PbO})_x(\text{ZnO})_{0,6-x}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0,4}$.

L'intensité Raman basse fréquence augmente de façon importante lorsque le plomb se substitue au zinc. Cette évolution a deux origines. Nous avons d'une part un couplage plus important entre le zinc et le réseau de phosphate qu'entre le plomb et le réseau de phosphate (voir le paragraphe V.4.2). Le couplage entraîne une redistribution de l'intensité sur toute la gamme spectrale. D'autre part, nous avons montré dans le chapitre IV que la vibration de Pb^{2+} est présente vers 90 cm^{-1} et contribue de façon importante à l'intensité de la bande basse fréquence en polarisation VV. Nous avons vu précédemment que la polarisation VH permettait de dégager la contribution au pic boson. En supposant que la contribution basse fréquence est uniquement due au pic boson pour cette polarisation, nous avons simulé la partie basse fréquence par une loi lognormale afin de déterminer le maximum d'intensité du pic boson (Figure V.17).

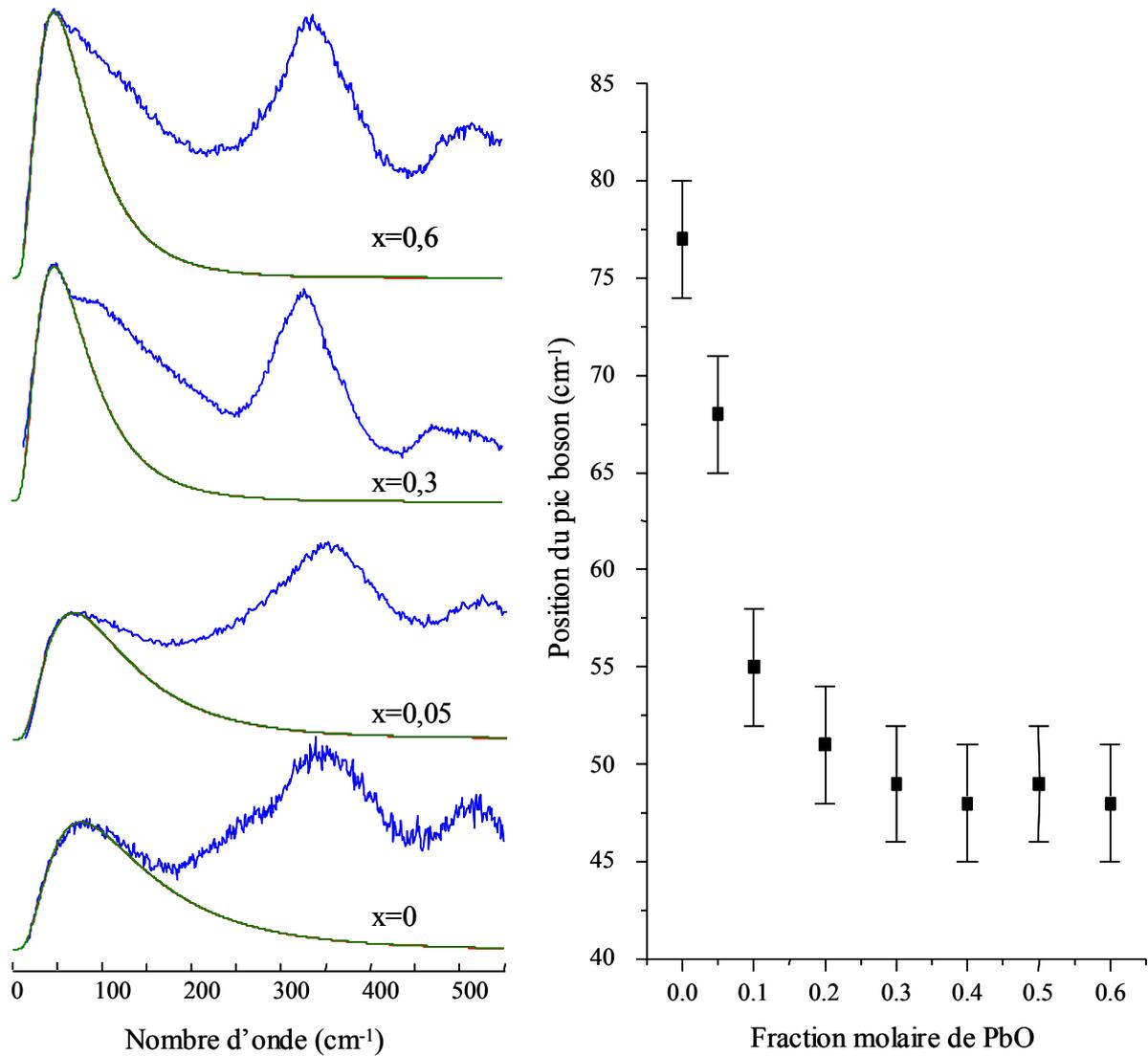


Figure V.17 : Simulation du pic boson des spectres de diffusion Raman, en polarisation VH, dans les composés $(\text{PbO})_x(\text{ZnO})_{(0,6-x)}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0,4}$.

Nous pouvons observer une importante variation de la position du pic boson dès que le plomb est introduit. Pour confirmer cette tendance, un échantillon d'une fraction molaire en plomb de 0,05 a été synthétisé. La fréquence de la position du pic boson augmente de façon importante entre 0 et 0,2 puis reste constante. Cette position est liée à l'ordre à moyenne distance dans les verres mais cette relation n'est pas encore clairement établie (chapitre.II). Il semble donc que dans ces verres, cet ordre soit fortement modifié lorsque du plomb est introduit dans le binaire zinc. Au contraire, le zinc semble avoir peu d'influence sur cet ordre lorsqu'il est introduit dans le binaire au plomb.

Selon le modèle de Duval et le modèle reliant l'excès de densité d'états à l'impossibilité des phonons à se propager dans la structure (chapitre II), le maximum du pic boson est lié à la taille des domaines révélant des fluctuations locales. Pour les deux modèles, cette taille L est de l'ordre du nanomètre et elle est proportionnelle à v/ω_0 (chapitre II). Nous présentons, sur la Figure V.18, l'évolution de la taille des domaines avec la composition. Nous assimilerons la vitesse de l'onde acoustique à la vitesse longitudinale calculée à partir des données Brillouin.

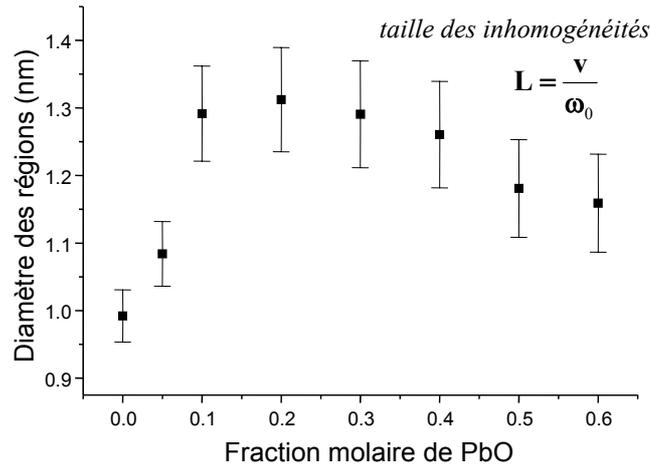


Figure V.18 : Evolution de la taille des domaines avec la teneur en plomb.

Ces domaines sont d'une taille nanométrique et leur dimension augmente rapidement avec la teneur en plomb de $x=0$ à $0,1$ puis semble légèrement diminuer de $x=0,2$ à $x=0,6$. Ce comportement traduit une évolution de l'ordre à moyenne distance lorsque la teneur en plomb augmente. Mais, il est difficile d'identifier ces régions et donc pouvoir relier cette évolution à des paramètres structuraux.

Spectres IR entre 0 et 700 cm^{-1}

Les structures des modes transverses optiques (partie imaginaire de la fonction diélectrique) et longitudinaux (inverse de la partie imaginaire) entre 0 et 700 cm^{-1} sont présentées sur la Figure V.19.

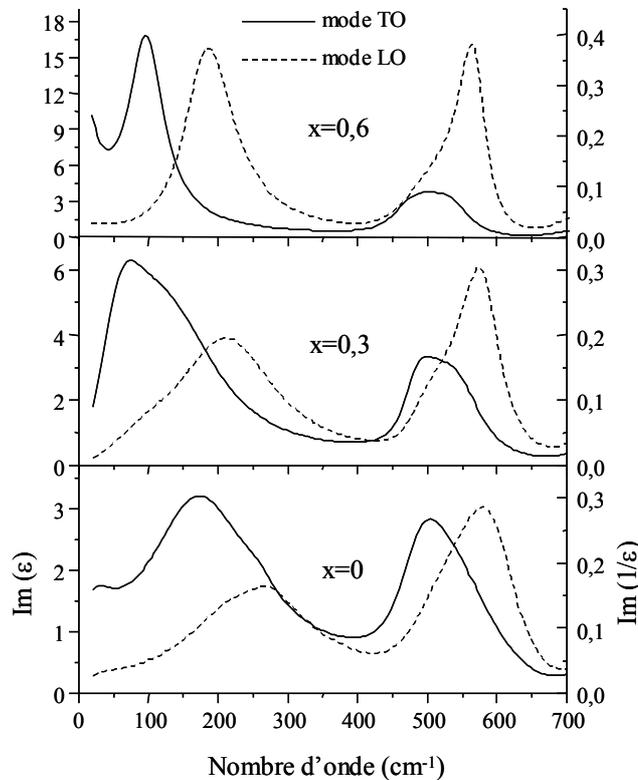


Figure V.19 : Partie imaginaire de la fonction diélectrique et de son inverse entre 0 et 700 cm^{-1} .

L'infrarouge lointain permet d'aller sonder les modes de vibration des cations modificateurs. Nous avons déjà discuté le mode du plomb dans le chapitre précédent. Ce mode se situe vers 100- 185 cm^{-1} et augmente en intensité avec la teneur en plomb. Le mode de vibration associé au zinc est nettement moins intense et se situe dans le cas du binaire à 190- 250 cm^{-1} . Cette valeur est en accord avec la position à 232 cm^{-1} mesurée par absorption IR sur un métaphosphate de zinc [21]. Lorsque la teneur en plomb varie, nous pouvons remarquer, d'une part, que l'intensité des bandes due à la vibration du cation modificateur est proportionnelle à sa teneur. D'autre part, la position des deux bandes associées aux vibrations du zinc et du plomb ne semble pas varier, ce qui signifie que l'environnement du cation est assez proche de celui rencontré dans les deux binaires correspondants et qu'il n'existe pas de couplage entre le zinc et le plomb. Dans le cas du plomb, nous avons montré qu'il était plus ou moins excentré du centre d'un polyèdre constitué de 5 à 9 atomes d'oxygène. Dans le cas des binaires au zinc, la coordinence du zinc dans les verres est proche de 4 et ne semble pas évoluer avec la composition [10]. Les résultats infrarouges semblent donc indiquer que les environnements locaux des deux cations modificateurs sont semblables à ceux des binaires pour une teneur en phosphore de 0,4. Ce comportement est analogue à celui des systèmes $\text{Rb}_x\text{Na}_{(1-x)}\text{PO}_3$ et $\text{Rb}_x\text{Li}_{(1-x)}\text{PO}_3$ [23].

Selon la formule classique de l'oscillateur harmonique et la position du mode de vibration du cation modificateur, nous pouvons estimer la constante de force k . Celle-ci est plus importante dans le cas du binaire zinc que dans le cas du binaire plomb. Ce résultat est en accord avec le modèle de Rouse où les évolutions en fréquence de la bande $(\text{PO}_2)^-$ montrent une diminution de la constante de force.

V.4.3. Conclusion

Le réseau phosphate

Dans le cas d'une distribution binaire d'espèces Q_n , le choix d'une fraction molaire de P_2O_5 constante de 0,4 implique, selon la stœchiométrie du verre et la neutralité électrique, une longueur moyenne de chaîne égale à quatre tétraèdres PO_4 , soit $Q_1=Q_2$. Expérimentalement, la distribution des espèces Q_n , obtenue par la RMN du ^{31}P , nous montre effectivement que $Q_1 \cong Q_2$. Ce résultat nous indique une faible constante d'équilibre de la réaction de dissociation du composé ternaire, proche de celles calculées dans les deux composés binaires ($k_1=0,02$ et $k_1=0,035$ pour respectivement le binaire au plomb et celui au zinc). Le schéma de connectivité des tétraèdres est également très proche de celui établi dans les deux binaires. D'une part, les spectres RMN double quanta de ^{31}P ne mettent pas en évidence d'évolutions notables dans le schéma de connectivité lorsque la teneur en plomb augmente. D'autre part, le spectre Raman haute fréquence (850-1400 cm^{-1}), caractéristique des vibrations internes du réseau de phosphate, ne montre pas d'évolution des intensités relatives des espèces dimères, bout de chaîne et milieu de chaîne.

Les cations modificateurs

Dans le composé binaire au zinc, les mesures par diffraction X ont montré que le zinc se situe au sein d'un tétraèdre formé par les oxygènes (coordinence moyenne de quatre) [27]. Dans les verres $\text{PbO-P}_2\text{O}_5$, la coordinence moyenne du plomb est sept [27, 29] et il est plus ou moins excentré de son polyèdre de coordinence [30]. Les spectres RMN de ^{207}Pb (Figure V.7) mettent en évidence une unique distribution continue de sites pour Pb qui couvre l'ensemble des sites rencontrés dans les phosphates de plomb cristallins. Ces spectres mettent également en évidence une plus faible distribution de l'environnement local de Pb^{2+} avec la teneur en plomb. Les

spectres de réflexion infrarouge lointain, caractéristique des modes de vibration des cations modificateurs, semblent indiquer que les environnements locaux des cations modificateurs dans le composé ternaire sont semblables à ceux des binaires avec une teneur de P_2O_5 égal à 0,4.

L'évolution des spectres Raman haute fréquence avec la composition nous montre que les cations Zn^{2+} et Pb^{2+} doivent être distribués de façon aléatoire dans le réseau de phosphates.

L'interaction réseau phosphate- cation modificateur

Les évolutions du déplacement chimique RMN du ^{31}P (Figure V.6) et des modes de vibration Raman haute fréquence (Figure V.12) avec la composition sont reliées à la diminution du potentiel cationique. Toutefois, nous pouvons remarquer une importante variation de ces paramètres de $x=0$ à 0,3, alors qu'une faible variation est observée de 0,3 à 0,6. Ces deux régimes semblent également présents dans l'évolution avec la teneur en plomb de la température de transition vitreuse (Figure V.4). Ceci indique un comportement structural différent entre le plomb et le zinc dans le verre ternaire.

La diminution des largeurs RMN de ^{31}P et Raman de $\nu_s(PO_2)^-$ indique une plus faible distribution des longueurs de liaison P-O et des angles P-O-P, O-P-O avec x . Ceci nous montre que l'interaction entre le réseau phosphate et le cation Zn^{2+} est importante ainsi que le laissait supposer les évolutions du déplacement chimique RMN du ^{31}P et des modes de vibration Raman haute fréquence. La diminution de l'interaction entre le cation et le réseau de phosphates avec l'addition de PbO se traduit également par une diminution de la constante de force cation-oxygène déduite du modèle de Rouse. Les chaînes de phosphates sont moins contraintes et distordues à mesure que la teneur en plomb augmente.

L'évolution de l'intensité Raman nous montre qu'il existe un fort couplage vibrationnel entre les différentes chaînes du réseau de phosphates par l'intermédiaire des cations Zn^{2+} qui illustre leurs rôles de lien entre les chaînes tétraédres. Par contre, le plomb, du fait de sa polarisabilité importante, ne va pas coupler les différentes chaînes entre elles. L'effet multi-sites observé dans le spectre de réflexion infrarouge traduit également ce couplage vibrationnel mais avec des modes de vibration moins localisés qu'en diffusion Raman. Néanmoins, il est difficile de savoir exactement quelle est la taille des domaines sondés par la réflexion infrarouge. Par la suite, nous appellerons ces domaines, domaines IR. Il est tentant de faire le lien entre ces domaines et ceux introduits par Duval (appelés « blobs ») à partir des données Raman basse fréquence. Mais, ces derniers sont bien définis dans le verre alors que chaque unité vibrationnelle est centre de domaine IR. L'évolution avec la teneur en plomb de la taille des domaines caractérisés par Raman basse fréquence (Figure V.18) traduit une augmentation de la taille des « blobs » avec la teneur en zinc alors que les domaines IR possèdent une taille plus importante pour des fortes teneurs en zinc du fait de l'interaction entre chaînes via le cation Zn^{2+} . Par contre, l'augmentation de la taille des domaines (que ce soient ceux défini par Duval ou selon le critère de Ioffe- Regel), implique une augmentation de l'ordre lorsque la teneur en plomb augmente. Ce résultat est en accord avec l'évolution des largeurs de raies RMN du ^{31}P et Raman.

Corrélation avec les propriétés macroscopiques

La diminution de la température de transition vitreuse avec la teneur en plomb peut être corrélée avec la diminution de l'interaction entre les chaînes de phosphates via le cation modificateur [31]. De la même manière, nous pouvons nous attendre à une diminution de la rigidité du réseau lorsque la teneur en plomb augmente. Cette diminution de la rigidité est effectivement vérifiée expérimentalement par la diminution de la constante élastique C_{11} (Figure V.3).

Nous pouvons constater, ainsi que le prévoit le modèle de Dietzel, que les propriétés statiques ne présentent pas d'écart à la linéarité ou du moins, cet écart est plus atténué que celui observé dans l'évolution de la température de transition vitreuse, du déplacement chimique RMN du phosphore 31 et de la fréquence Raman du mode de vibration $\nu_s(\text{PO}_2)^-$. Cet écart est dû au rôle différent du zinc et du plomb dans la structure vitreuse.

V.5. Etude en température des verres du système $(\text{PbO})_x(\text{ZnO})_{(0,6-x)}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0,4}$

V.5.1. Etude en température par diffusion Brillouin

Dans les expériences Brillouin en température, nous avons suivi l'évolution avec la température des raies Brillouin longitudinale et Rayleigh. L'étude de la raie Brillouin transversale n'a pu être possible sur les échantillons $x > 0,1$ en raison de son mauvais rapport signal sur bruit. La raie expérimentale est le produit de convolution de la raie naturelle et de la fonction d'appareil. Nous avons déterminé les largeurs des raies Brillouin et Rayleigh en les simulant avec des fonctions de Voigt. La fonction d'appareil a été déterminée à partir de la mesure de la largeur de la raie Brillouin d'un cristal de sulfate d'ammonium. Pour ce cristal, la largeur naturelle de raie Brillouin est négligeable par rapport à la fonction d'appareil.

En théorie de diffusion de la lumière, on montre que les raies Brillouin et Rayleigh ont les expressions analytiques suivantes en fonction des grandeurs physiques mises en jeu :

Intensité Brillouin

$$I_B(\vec{q}, \omega) = I_0 \frac{\langle |\delta p(\vec{q}, t)|^2 \rangle}{[\omega - (\omega_0 \pm \Omega_q)]^2 + \Gamma_{BL}^2} \Gamma_{BL} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial p} \right)_s \quad (\text{V.3})$$

avec :

ω_0 : pulsation de l'onde incidente

Ω_q : pulsation de l'onde Brillouin acoustique

$\langle |\delta p(\vec{q}, t)|^2 \rangle$: transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation des fluctuations de pression.

ϵ : constante diélectrique

S : entropie

Γ_{BL} : largeur de la raie Brillouin

Γ_{BL} est l'atténuation des ondes acoustiques mises en jeu dans la diffusion Brillouin. Cette atténuation est directement reliée au temps de vie τ_{BL} des dites ondes par la relation suivante :

$$\Gamma_{BL} = \frac{4\pi}{\tau_{BL}} \quad (\text{V.4})$$

Intensité Rayleigh

$$I_R(\vec{q}, \omega) = I_0 \frac{\langle |\delta S(\vec{q}, t)|^2 \rangle}{(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma_R^2} \Gamma_R \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial S} \right)_p \quad (V.5)$$

avec :

$\langle |\delta S(\vec{q}, t)|^2 \rangle$: transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation des fluctuations d'entropie.

Γ_R : largeur de la raie Rayleigh

La largeur de la raie Rayleigh est associée à des phénomènes dynamiques. Ces processus sont des phénomènes quasi-élastiques auxquels est également associé un temps caractéristique τ_R [32] :

$$\Gamma_R = \frac{4\pi}{\tau_R} \quad (V.6)$$

V.5.1.a. Evolution de la raie longitudinale avec la composition et la température

Nous avons déjà présenté l'évolution à température ambiante de la vitesse des ondes acoustiques longitudinales et des constantes élastiques avec la composition (Figure V.3). Nous avons pu en déduire une diminution de la rigidité du verre lorsque la teneur en plomb augmente.

Evolution de la position de la raie longitudinale avec la composition et la température

Nous présentons sur la Figure V.24, pour les deux compositions $(ZnO)_{0,6}(P_2O_5)_{0,4}$ et $(PbO)_{0,3}(ZnO)_{0,3}(P_2O_5)_{0,4}$, l'évolution de la position de la raie longitudinale avec la température. Les expériences en diffusion Brillouin sur des verres non recuits ont été également effectuées pour x variant de 0 à 0,4 (courbes représentées en \circ). Pour des teneurs en plomb supérieures, le verre subit des contraintes internes trop importantes qui ne permettent pas son polissage : il éclate à la moindre contrainte mécanique.

Les expériences se déroulent suivant le cycle de température suivant : une montée en température du verre non recuit jusqu'à $T_g + 20^\circ K$ (courbes expérimentales en \circ), suit un palier de température de 30 minutes assurant la relaxation complète des contraintes résiduelles puis, une descente à température ambiante (la courbe d'évolution se confond avec celle en \blacksquare) et finalement une remontée jusqu'à ce que la variation du déplacement Brillouin avec la température dans le second domaine ne soit plus linéaire (courbe expérimentale en \blacksquare), c'est à dire jusqu'à ce que le verre commence à fluer.

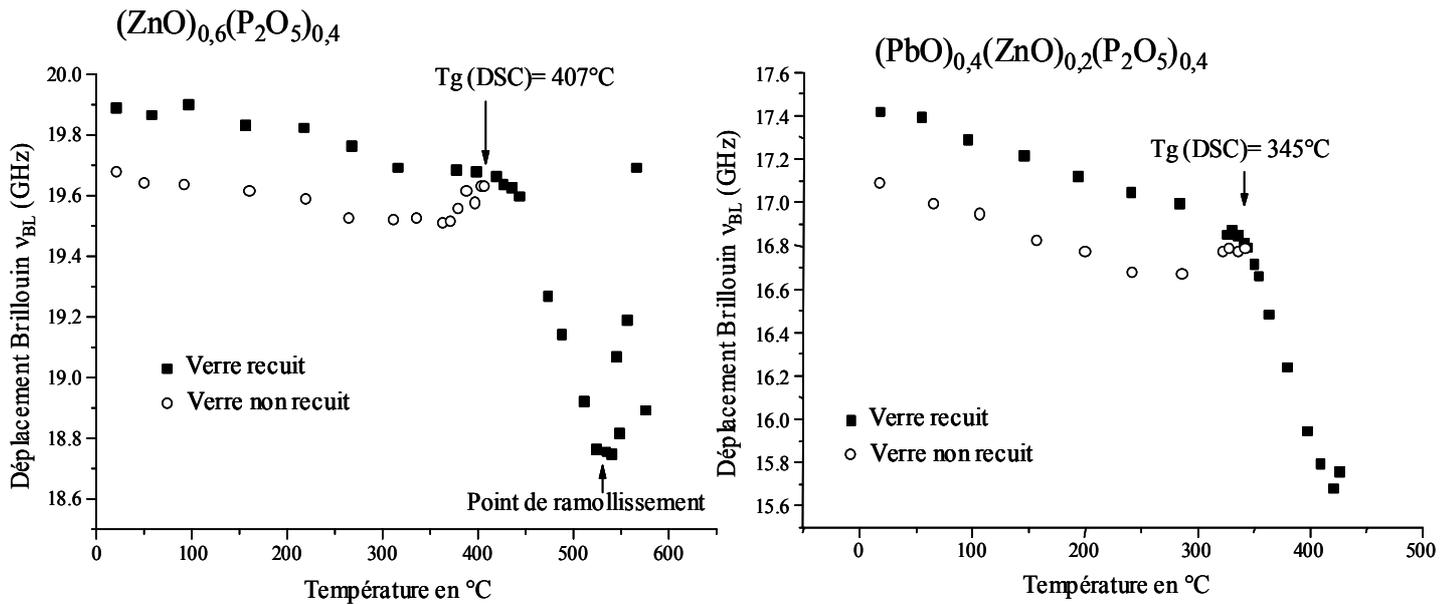


Figure V.20 : Effet du recuit sur le déplacement Brillouin dans les verres $(\text{PbO})_x(\text{ZnO})_{(0,6-x)}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0,4}$.

Les courbes des verres recuits (courbes représentées en ■) présentent une rupture de pente à une température proche de la température de transition vitreuse déterminée précédemment par calorimétrie différentielle. Nous avons arrêté l'expérience Brillouin lorsque la variation du second domaine n'était plus linéaire. Si nous poursuivons l'expérience, nous constatons une augmentation du déplacement Brillouin. Ce phénomène s'explique par la déformation des faces de l'échantillon due à l'effondrement du verre sous son propre poids. La déformation de ces faces ne permet pas une détermination fiable du déplacement de la raie longitudinale. Par contre, cette expérience permet de mesurer la température à laquelle le verre se déforme sous son propre poids. Cette température peut être définie comme une température de ramollissement T_R . Un verre est caractérisé, au point de vue de son comportement visqueux, par les températures qui correspondent à des niveaux standards et qui portent le nom de points fixes. Il a été défini deux points fixes associés au ramollissement du verre [13] : la température de ramollissement dilatométrique ($\approx 2 \cdot 10^{11}$ poises) et le point de Littleton ($4,2 \cdot 10^7$ poises). La mesure de la température à laquelle les constantes élastiques remontent dans le spectre Brillouin et la mesure des points fixes, effectuées par Xu *et al.* [33] dans le cas des silicates de sodium, ont montré que la température correspondant à la remontée des constantes élastiques à 720°C correspondait au point de Littleton. Les spectres de diffusion Brillouin permettent donc de déterminer deux températures : la température de ramollissement et la température de transition vitreuse. Cette dernière est en accord avec les mesures effectuées par calorimétrie différentielle (Figure V.21), bien que les temps caractéristiques de sonde [37] soient très différents pour la spectroscopie Brillouin (environ 10^{-7} s [38]) et pour la calorimétrie différentielle (environ 10^{-3} s). L'évolution de la température de ramollissement T_R avec la teneur en plomb est présentée sur la Figure V.21. L'évolution de T_R en fonction de la teneur en plomb est parallèle à l'évolution de T_g . Nous observons une diminution de ces températures lorsque la teneur en plomb augmente, ainsi que la présence de deux régimes : de $x=0$ à $0,3$ et de $x=0,3$ à $0,6$.

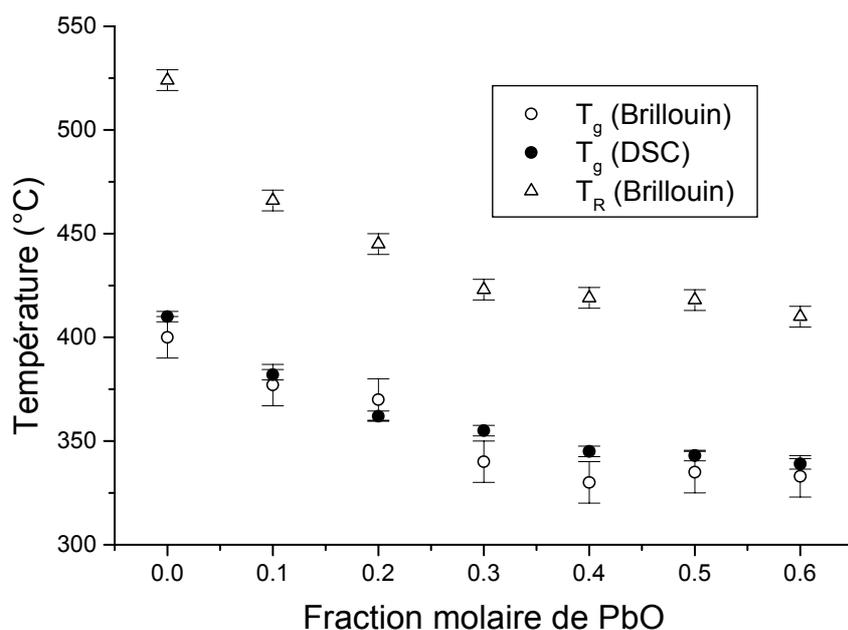


Figure V.21 : Evolution des températures de transition vitreuse et de ramollissement avec la teneur en plomb.

Le verre non recuit présente une diminution du déplacement Brillouin linéaire jusqu'à environ $T_g - 60^\circ\text{C}$. Dans l'intervalle, $[(T_g - 60^\circ\text{C}) - T_g]$, ce déplacement augmente de façon importante. Cette variation non linéaire, sur cet intervalle relativement important, est probablement due à la réorganisation partielle du verre : ce comportement indique que le spectre des temps de relaxation caractérisant la température de transition vitreuse est très large. L'augmentation du déplacement (et donc des constantes élastiques) est le résultat de la recuisson : les contraintes internes initialement présentes sont éliminées et la rigidité du verre augmente. Les temps de réajustement (temps de relaxation) deviennent suffisamment courts pour permettre au verre de se réorganiser pour répondre à la variation de température. Cette réponse se traduit par des changements de positions des atomes ou des molécules. Une fois le recuit effectué, le comportement du déplacement Brillouin avec la température au dessous de T_g est réversible. Dans ce domaine de température, les verres se comportent donc comme des solides élastiques. Nous pouvons remarquer sur la Figure V.20 que pour l'ensemble des verres où la comparaison entre verres recuits et verres non recuits était possible, nous avons au dessous de T_g des pentes dv/dT égales. Au dessus de T_g , l'évolution des déplacements n'est plus réversible avec la température. Nous sommes dans le domaine visco élastique.

Sur la Figure V.22, nous avons reporté l'évolution du déplacement Brillouin de la raie longitudinale en fonction de la température.

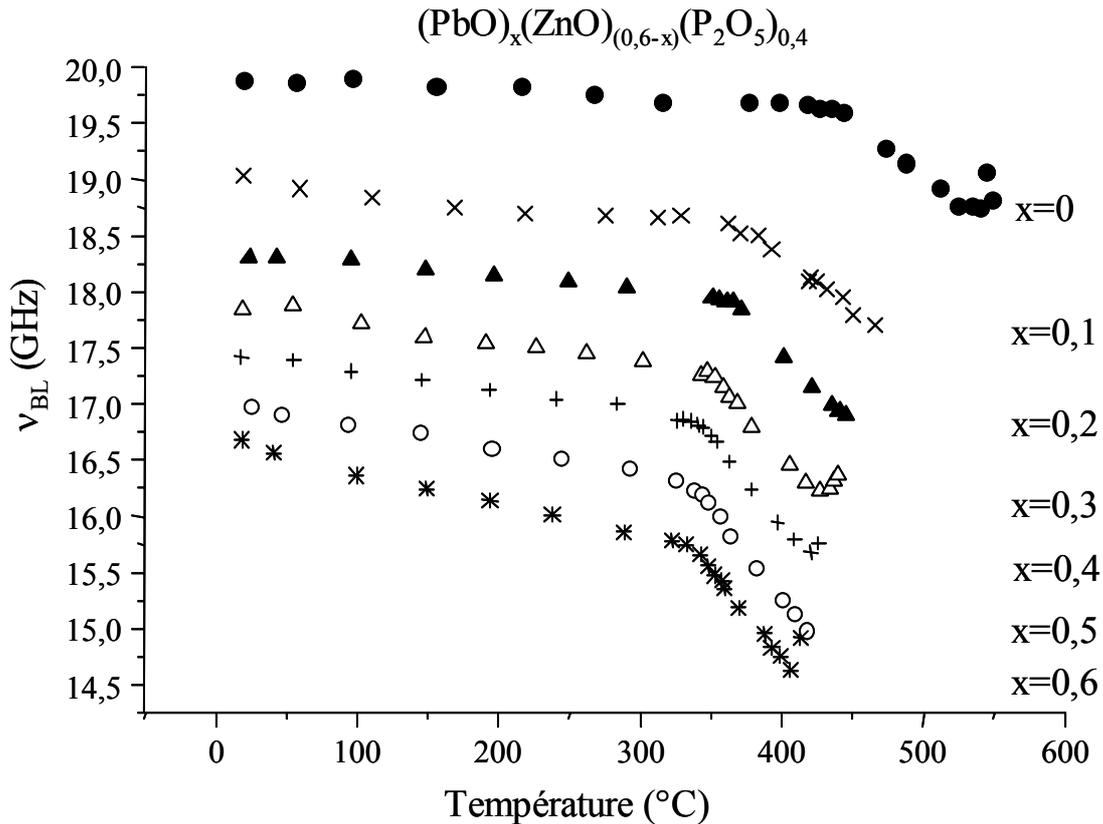


Figure V.22 : Evolution du déplacement de la raie Brillouin longitudinale en fonction de la température dans le système vitreux $(\text{PbO})_x(\text{ZnO})_{(0,6-x)}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0,4}$.

Sur la Figure V.22, nous observons une diminution du déplacement Brillouin lorsque la température augmente avec une rupture de pente à la température de transition vitreuse. Ce comportement est également observé dans les composés silicatés [36]. A température ambiante, le verre possède une seule configuration, celle qui a été « gelée » à la température de transition vitreuse lors de la trempe. A T_g , cet état évolue, les temps de relaxation sont typiquement de l'ordre d'une dizaine de minutes. Au dessus de T_g , le nombre d'états accessibles augmente et les temps de relaxation diminuent.

La décroissance de la fréquence ν_{BL} des ondes acoustiques s'explique par des processus anharmoniques tels que la dilatation thermique. Pour appréhender ces effets d'anharmonicité, il est intéressant de calculer les pentes $\gamma = d\omega/dT$.

La Figure V.23 présente l'évolution de γ avec la teneur en plomb. Cette évolution est linéaire avant la température de transition vitreuse et semble présenter deux régimes au dessus de T_g , un de $x=0$ à $0,2$ et un de $x=0,2$ à $0,6$. La pente est négative pour tous nos verres et sa valeur absolue augmente avec la teneur en plomb. Si nous supposons que l'effet prépondérant est dû à la dilatation thermique, celle ci augmente avec la teneur en plomb ce qui est en accord avec les mesures de coefficients de dilatation thermique effectuées par Liu *et al.* [1] sur la gamme de température $21^\circ\text{C}-T_g$. : le coefficient de dilatation thermique, α , varie linéairement de $\alpha = 7,21 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ à $\alpha = 16,45 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour respectivement le binaire au zinc et le binaire au plomb.

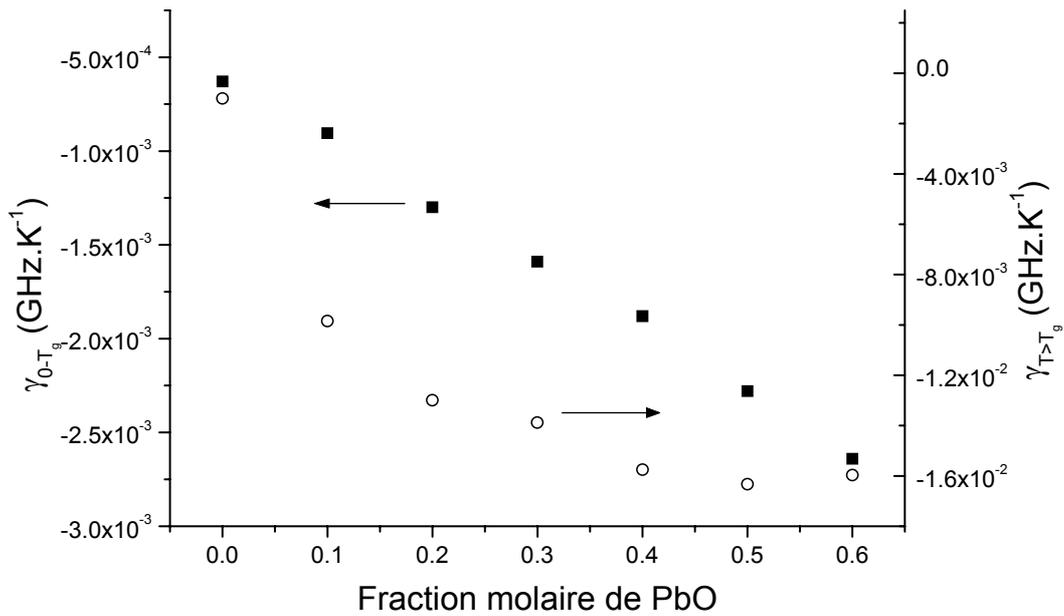


Figure V.23 : Evolution des pentes γ avant et après T_g selon la fraction molaire de plomb.

Evolution de la largeur de la raie longitudinale avec la composition et la température

La Figure V.24 présente l'évolution de la largeur et de la position de la raie Brillouin longitudinale avec la température pour le composé $(\text{PbO})_{0,3}(\text{ZnO})_{0,3}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0,4}$.

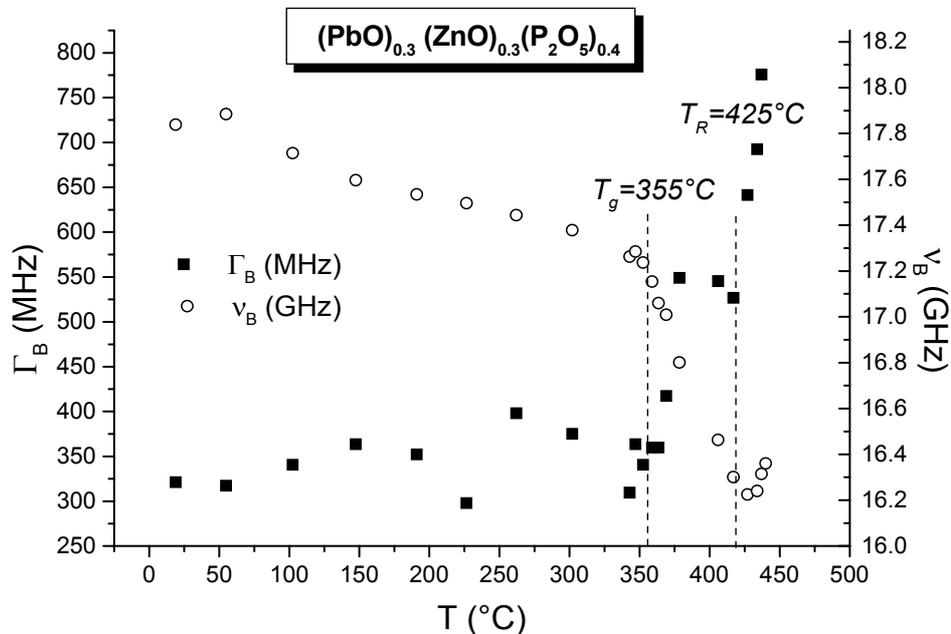


Figure V.24 : Evolution de la largeur et de la position de la raie Brillouin longitudinale avec la température pour le composé $(\text{PbO})_{0,3}(\text{ZnO})_{0,3}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0,4}$.

Les évolutions de la largeur et de la position de la raie Brillouin sont linéaires avec la température au dessous et au dessus de T_g et présentent simultanément une rupture de pente à la température de transition vitreuse ainsi qu'à la température de ramollissement. Les mesures de largeur de raie en température sont présentées pour trois compositions $(ZnO)_{0,6}(P_2O_5)_{0,4}$, $(PbO)_{0,3}(ZnO)_{0,3}(P_2O_5)_{0,4}$ et $(PbO)_{0,6}(P_2O_5)_{0,4}$ sur la Figure V.25.

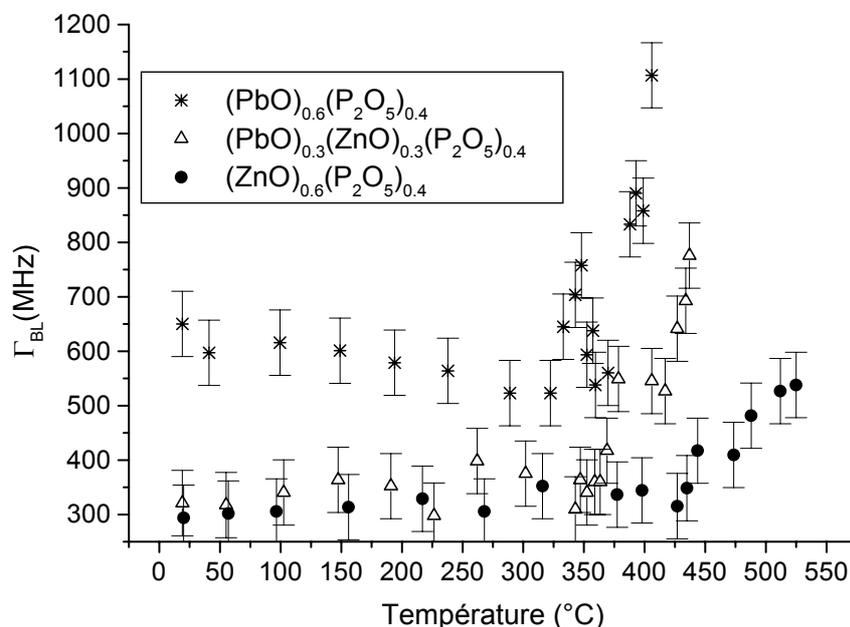


Figure V.25 : Evolution de la largeur de la raie Brillouin longitudinale en fonction de la température dans le système vitreux $(PbO)_x(ZnO)_{(0,6-x)}(P_2O_5)_{0,4}$.

A température ambiante, nous pouvons remarquer une augmentation de la largeur de raie avec la teneur en plomb (Figure V.26). Ceci correspond à une diminution de la durée de vie des modes de vibration à mesure que le plomb se substitue au zinc. Ce résultat se comprend bien à la lumière de ceux que nous avons obtenus par les spectroscopies Raman et IR. Nous avons en effet montré dans ces études que les chaînes de tétraèdres PO_4 sont d'autant moins contraintes et distordues que le verre contient plus de plomb. En conséquence, l'augmentation de la teneur en plomb diminue les raideurs des chaînes de tétraèdres PO_4 , qui auront tendance à amortir davantage les modes de vibration du réseau vitreux. Les temps de vie de ces modes sont donc raccourcis, provoquant cet élargissement des raies Brillouin.

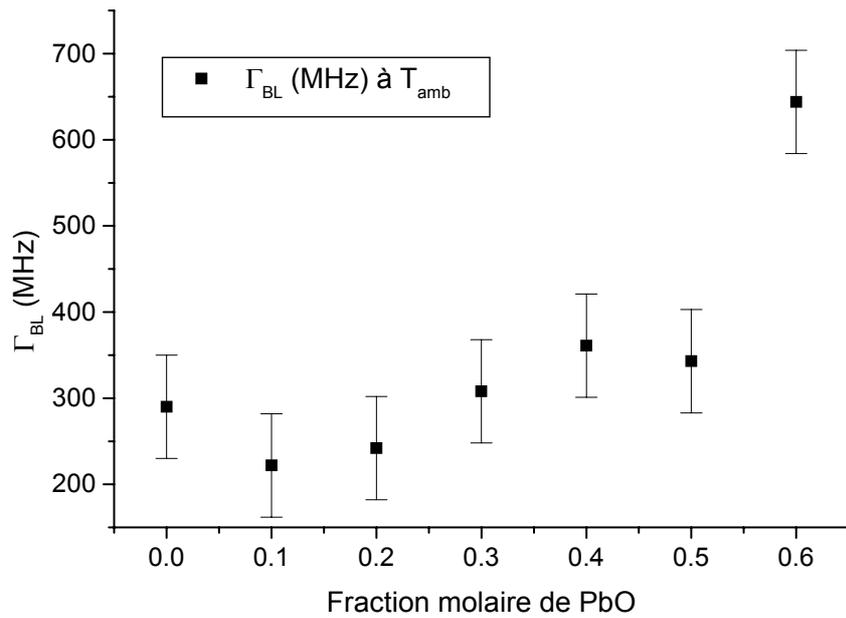


Figure V.26 : Evolution à température ambiante de la largeur de raie Brillouin longitudinale avec la teneur en plomb.

Nous présentons l'évolution des pentes $d\Gamma_{BL}/dT$ avec la composition avant et après T_g (Figure V.27).

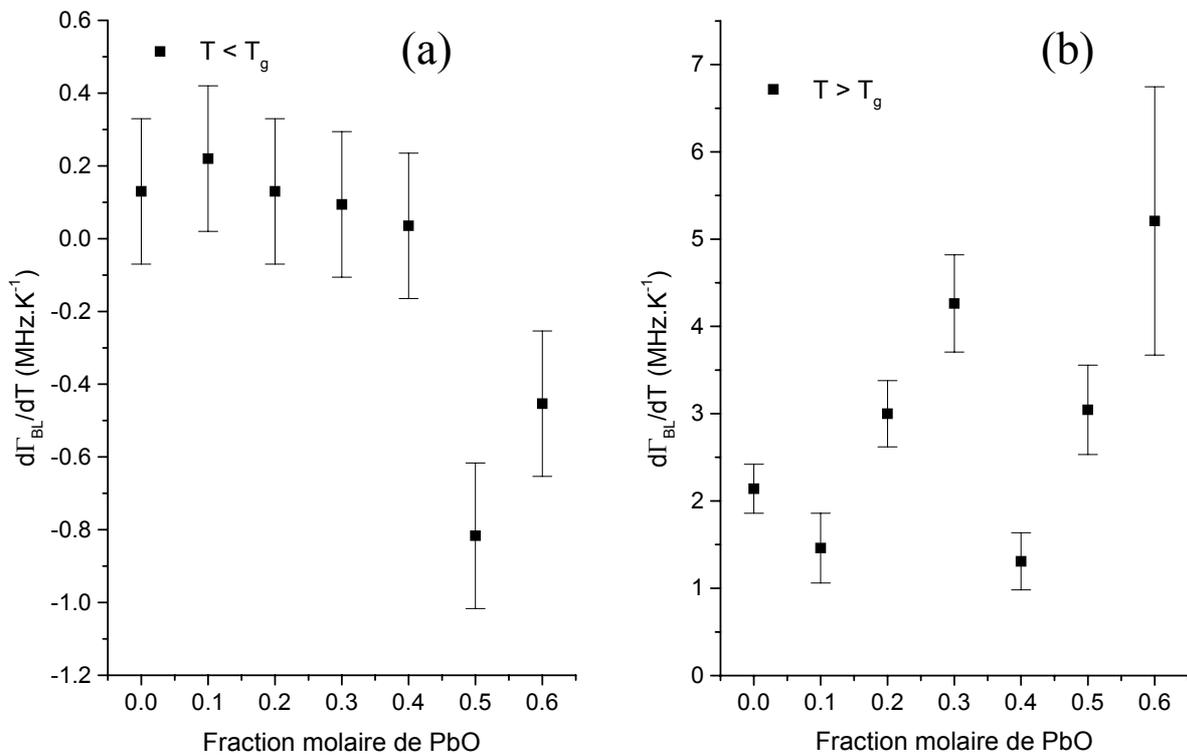


Figure V.27 : Evolution des pentes $d\Gamma_{BL}/dT$ avec la composition à $T < T_g$ (a) et $T > T_g$ (b).

Ces résultats montrent qu'à $T < T_g$, les verres à forte teneur en plomb ($x=0,5$ et $x=0,6$) voient leur largeur de raie Brillouin diminuer avec la température ($\gamma < 0$). Les cations Pb^{2+} se déplacent plus facilement dans le matériau que les cations Zn^{2+} (nous avons vu précédemment que les cations Zn^{2+} étaient plus fortement liés au réseau phosphates que les cations Pb^{2+}), ceux-ci vont se répartir de façon homogène dans le verre. L'ensemble du matériau voyant son homogénéité augmenter avec la température, les ondes de déformation acquièrent une durée de vie plus importante, mesurée ici par le rétrécissement de la raie de diffusion Brillouin.

A $T > T_g$ les résultats de la Figure V.27-b montrent que les largeurs de raie Brillouin augmentent avec la température et que cette augmentation est d'autant plus forte que le verre contient plus de plomb. Les chaînes commencent à se déformer et on diminue le temps de vie des ondes. Ceci peut s'expliquer par le fait que les chaînes doivent être plus « molles » pour des fortes teneur en plomb à ces températures où le verre atteint un état où les phénomènes visco élastiques dominent. Ceci provoque un amortissement plus important des modes de vibration dans le matériau.

V.5.1.b. Evolution de la largeur de la raie Rayleigh avec la composition et la température

L'évolution de la largeur de raie Rayleigh est linéaire avec la température et présente, au dessus de la température de transition vitreuse, une grande dispersion. Les mesures de largeur de raie en température sont présentées pour trois compositions $(ZnO)_{0,6}(P_2O_5)_{0,4}$, $(PbO)_{0,3}(ZnO)_{0,3}(P_2O_5)_{0,4}$ et $(PbO)_{0,6}(P_2O_5)_{0,4}$ sur la Figure V.25.

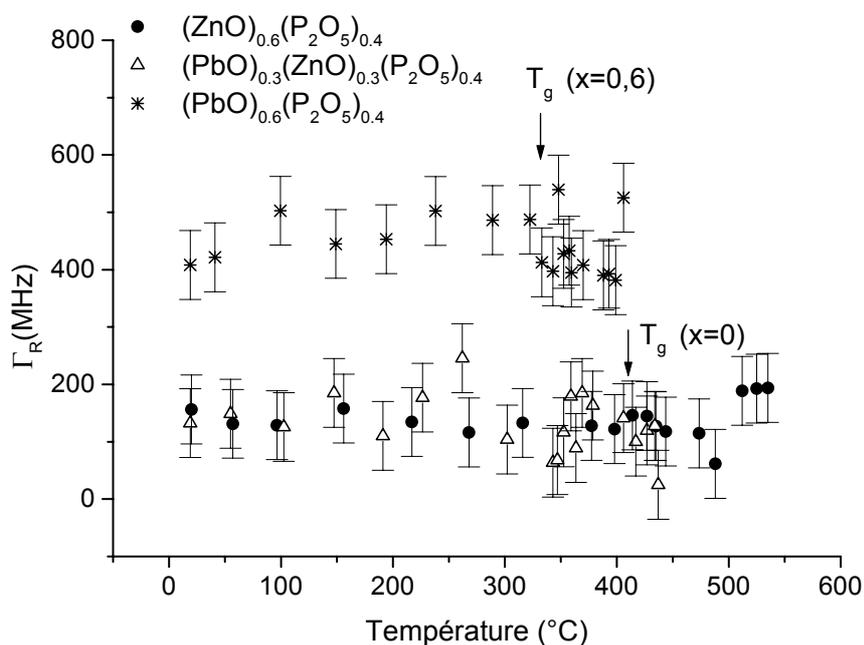


Figure V.28 : Evolution de la largeur de la raie Rayleigh en fonction de la température dans le système vitreux $(PbO)_x(ZnO)_{(0,6-x)}(P_2O_5)_{0,4}$.

A température ambiante, nous pouvons remarquer une augmentation de la largeur de raie Γ_R avec la teneur en plomb (Figure V.29) et donc une diminution du temps caractéristique τ_R . Nous pouvons mettre en évidence deux régions de composition : de $x=0$ à $0,3$ où le temps τ_R évolue

très peu avec la composition et de $x=0,3$ à $0,6$ où τ_R diminue fortement lorsque la teneur en plomb augmente.

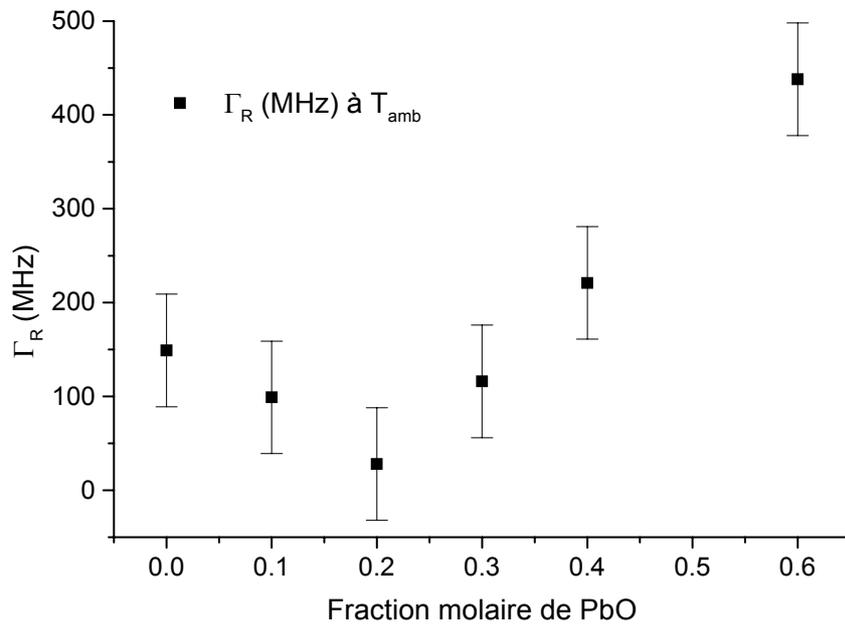


Figure V.29 : Evolution à température ambiante de la largeur de raie Rayleigh avec la teneur en plomb.

Au dessous de T_g , il est assez difficile de caractériser l'évolution des largeurs de raie Brillouin avec la température.

V.5.1.c. Le rapport Landau- Placzek

Le quotient R_{LP} des intensités (I_R et I_B) diffusées constitue le rapport Landau- Placzek :

$$R_{LP} = \frac{I_R}{I_B} \quad (V.7)$$

L'évolution du rapport Landau- Placzek avec la composition est représentée sur la Figure V.30. Nous pouvons noter que ce rapport est très important par rapport à ce que l'on peut trouver dans le cas des verres binaires Na_2O-SiO_2 (rapport Landau- Placzek proche de 700).

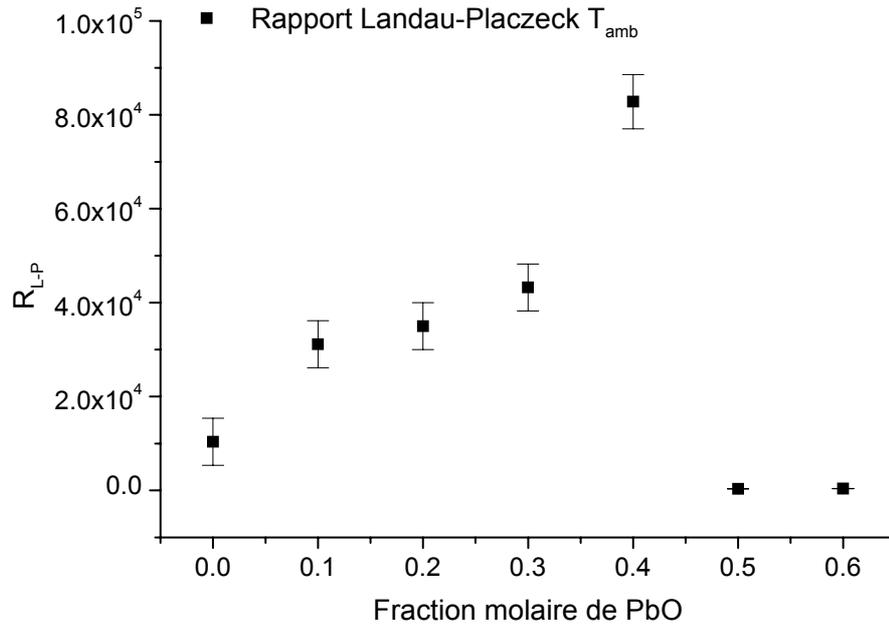


Figure V.30 : Evolution du rapport Landau- Placzek avec la composition dans le système vitreux $(PbO)_x(ZnO)_{(0,6-x)}(P_2O_5)_{0,4}$.

Le rapport Landau- Placzek peut se décomposer en un terme dû aux fluctuations de composition R_c et un terme dû aux fluctuations de densité R_p selon [34] :

$$R_{LP} = R_c + R_p \quad (V.8)$$

Le terme R_p peut s'exprimer selon :

$$R_p = \frac{T_f}{T} (C_{11} \chi_{T_f} - 1) \quad (V.9)$$

avec :

T_f : température fictive du verre que l'on peut considérer en première approximation égale à T_g

χ_{T_f} : compressibilité isotherme à $T=T_f$.

où :

$$\chi_{T_f} = \left(\frac{3}{3C_{11} - 4C_{44}} \right)_{T_f} \quad (V.10)$$

Nous pouvons donc calculer le terme R_{LP} à partir de nos mesures de température de transition vitreuse et de constantes élastiques. L'ensemble des résultats est reporté dans le Tableau V.3.

x	T_g (# T_f) en °C	C_{11} (GPa)	χ (GPa ⁻¹)	R_ρ
0	400	68,7	0,0247	1,56
0.1	377	66	0,0267	1,65
0.2	369	66,7	0,0254	1,48
0.3	342	63,9	0,0208	0,75
0.4	330	62,8	# 1/ C_{11}	# 0
0.5	333	61,3	# 1/ C_{11}	# 0
0.6	331	59,1	# 1/ C_{11}	# 0

Tableau V.3 : Calcul de R_ρ à partir de T_g et C_{11} .

A l'évidence $R_\rho \ll R_{LP}$: la quasi totalité du rapport Landau-Placzek est due aux fluctuations de compositions chimiques. Nous pouvons noter que ce rapport est très important puisque, par exemple, dans le cas de verre $(Na_2O)_x(SiO_2)_{(1-x)}$ avec $x < 0,2$ présentant une séparation de phase, le rapport RLP est égal à environ 700 [35]. Ce rapport important peut s'expliquer par la présence de fluctuations statiques importantes (fluctuation structurale, c'est à dire fluctuation d'entropie). Pour une forte teneur en plomb, ces fluctuations ne deviennent plus détectables à l'échelle de distance sondée par la spectroscopie de diffusion Brillouin. Nous pouvons donc supposer des fluctuations inférieures à 10 nm. Ce résultat se comprend très bien en prenant en compte le fait que les interactions entre les chaînes de tétraèdres PO_4 sont plus importantes dans le cas où le cation modificateur est Zn^{2+} . Lors de la fabrication du verre, dans la phase liquide et pour les fortes teneurs en plomb, les chaînes de tétraèdres PO_4 sont libres partout dans le liquide conférant à celui ci une bonne homogénéité à l'échelle de 10 nm. La trempe fige un verre homogène à l'échelle de sensibilité de la diffusion Brillouin, menant à un rapport Landau-Placzek très faible.

V.5.2. Etude en température par diffusion Raman

La Figure V.31 représente l'évolution en température des spectres Raman du composé binaire $(PbO)_{0,6}(P_2O_5)_{0,4}$. Les spectres ont été corrigés du facteur de Bose Einstein et de la loi de diffusion. A température ambiante, nous observons le spectre caractéristique du binaire avec une fraction molaire de plomb égale à 0,4. Les mesures sont effectuées jusqu'à la cristallisation du composé. Nous pouvons observer le début de la cristallisation vers 410°C. Le spectre du cristal représenté à température ambiante est celui obtenu par refroidissement du verre cristallisé à 420°C.

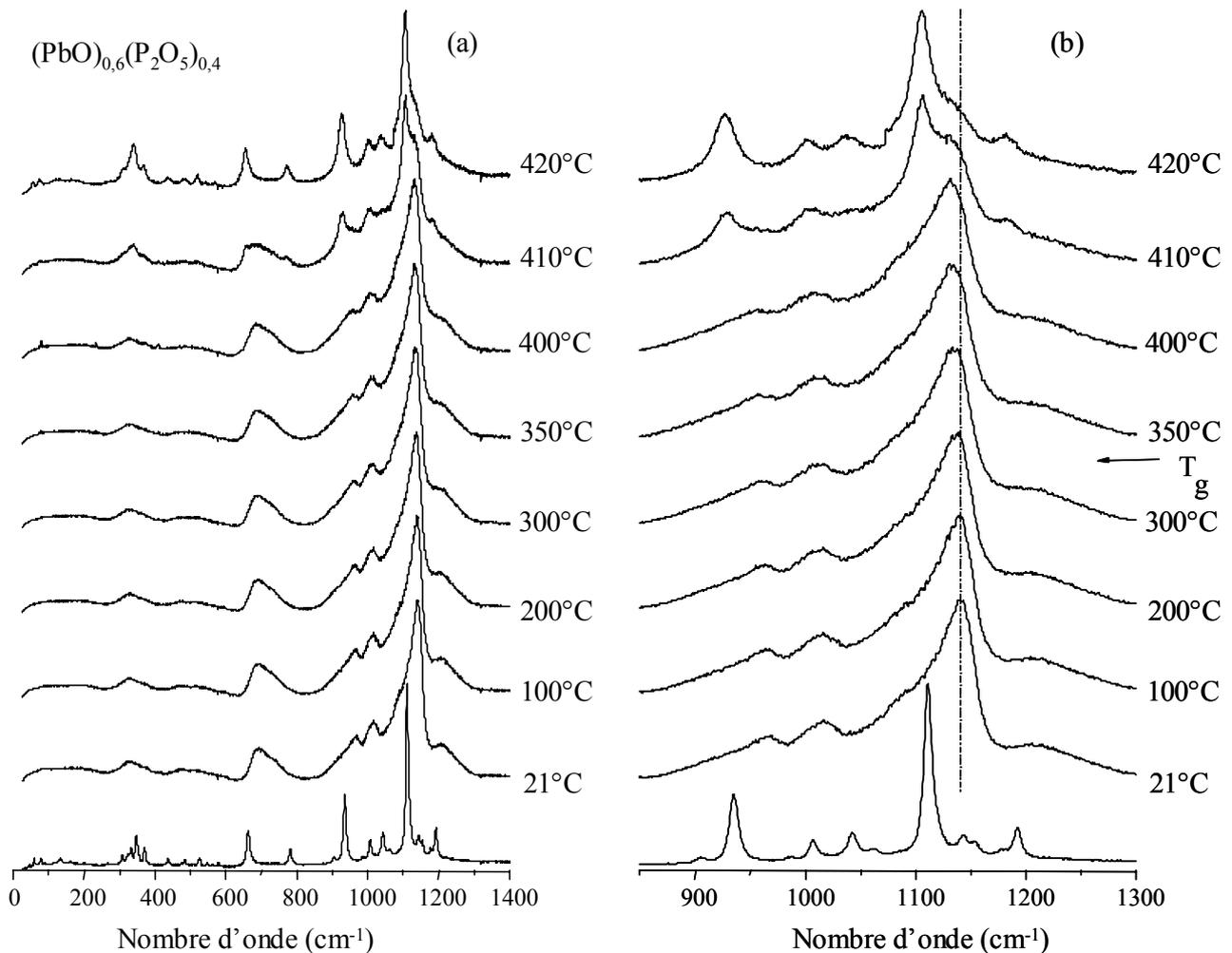


Figure V.31 : Spectres Raman en température du verre de composition $(\text{PbO})_{0,6}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0,4}$ entre 0 et 1400 cm^{-1} (a) et entre 800 et 1300 cm^{-1} (b).

Lors de la montée en température, nous n'observons pas de changement de rapport d'intensité entre les différents pics du spectre. La température ne semble donc pas influencer la distribution des espèces dans le verre ainsi que leur connectivité. Par contre, nous pouvons observer un déplacement vers les basses fréquences des modes de vibration situés au dessus de 850 cm^{-1} . Il semble que ce déplacement devient plus important au dessus de la température de transition vitreuse. Pour confirmer cet effet, des mesures en température ont été effectuées sur les deux composés binaires métaphosphates : $(\text{ZnO})_{0,5}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0,5}$ et $(\text{PbO})_{0,5}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0,5}$. Ceux ci ont la particularité de présenter un mode $\nu_s(\text{PO}_2)^-$ très intense qui permet un pointage de la raie assez précis.

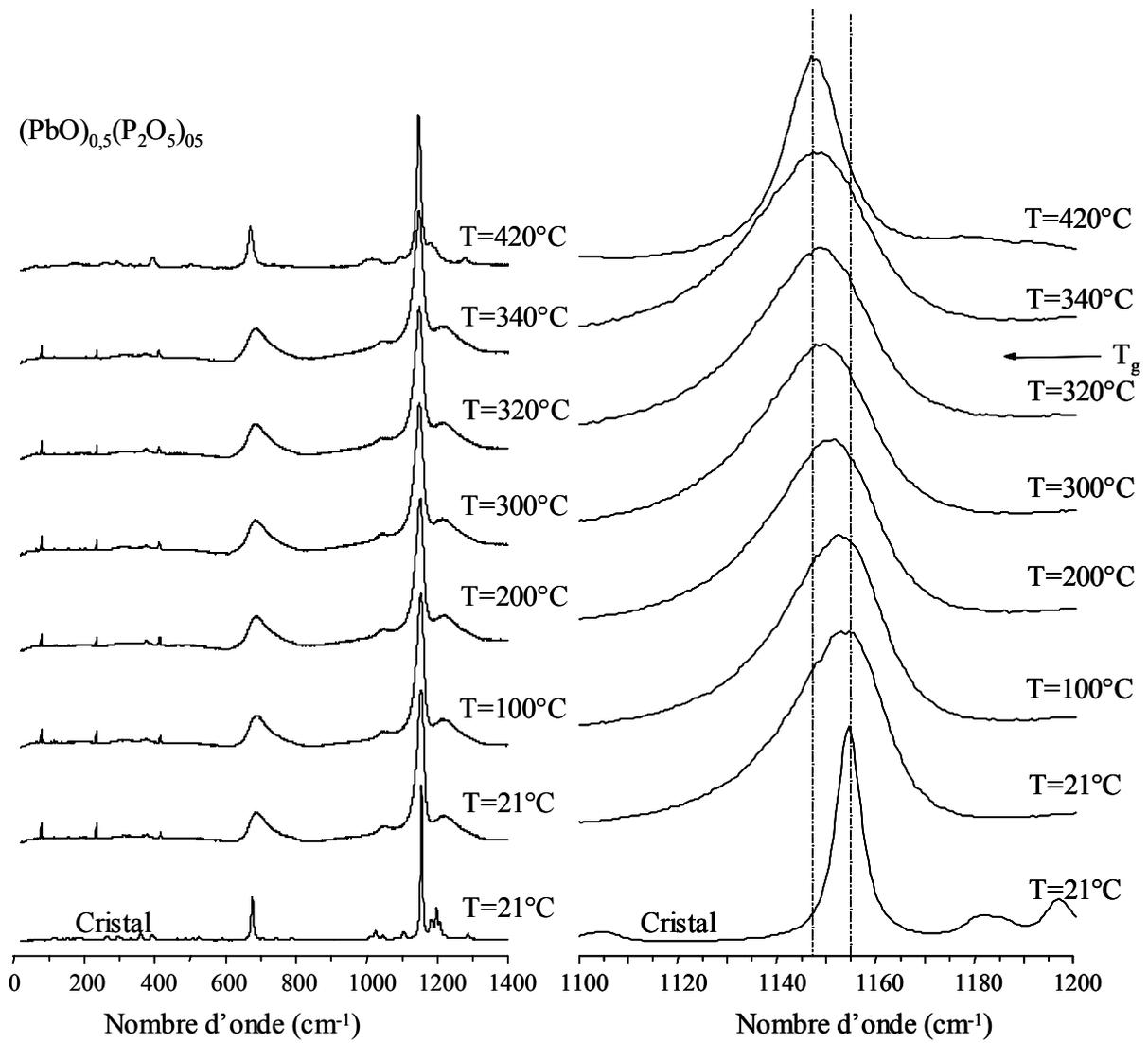


Figure V.32 : Spectres Raman en température du verre de composition $(\text{PbO})_{0,5}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0,5}$.

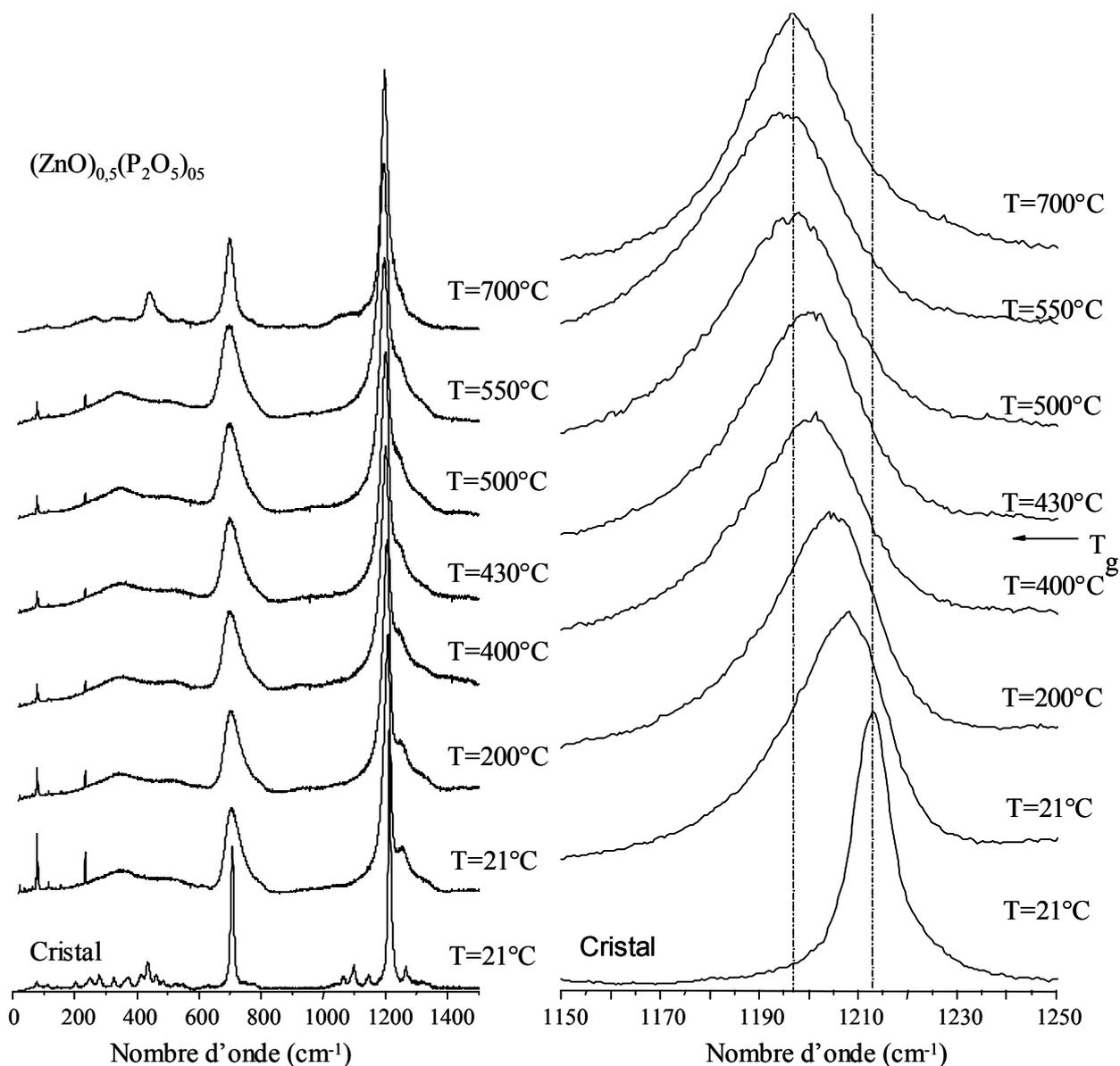


Figure V.33 : Spectres Raman en température du verre de composition $(\text{ZnO})_{0,5}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0,5}$.

Les spectres présentent les raies caractéristiques des composés métaphosphates précédemment décrits. Les raies fines, que l'on peut apercevoir sur les spectres à environ 81 et 235 cm^{-1} sont dues aux raies plasma du laser et celle à 418 cm^{-1} au support d'alumine sur lequel repose l'échantillon. Comme pour le composé ternaire, nous pouvons remarquer un déplacement vers les basses fréquences du mode de vibration $\nu_s(\text{PO}_2)$. L'évolution de cette position avec la température (Figure V.34) montre une rupture de pente, plus nette dans le composé au zinc. Ces ruptures se produisent à 420 et 320°C pour respectivement le binaire au zinc et le binaire au plomb. Ces températures correspondent aux températures de transition vitreuse déterminées par calorimétrie différentielle. Pour observer la réversibilité de ce phénomène, le verre est porté à 10°K en dessous de la température où on remarque un début de cristallisation puis nous redescendons à température ambiante. Les spectres lors de la montée et de la descente en température sont identiques pour une température donnée ce qui montre que ce phénomène est bien réversible. Afin d'observer si nous n'avions pas un effet de recuit, un échantillon non recuit a été porté à $T_g+20\text{K}$ pendant une heure. Ici encore, aucune différence entre les spectres avant et après recuit n'est à noter.

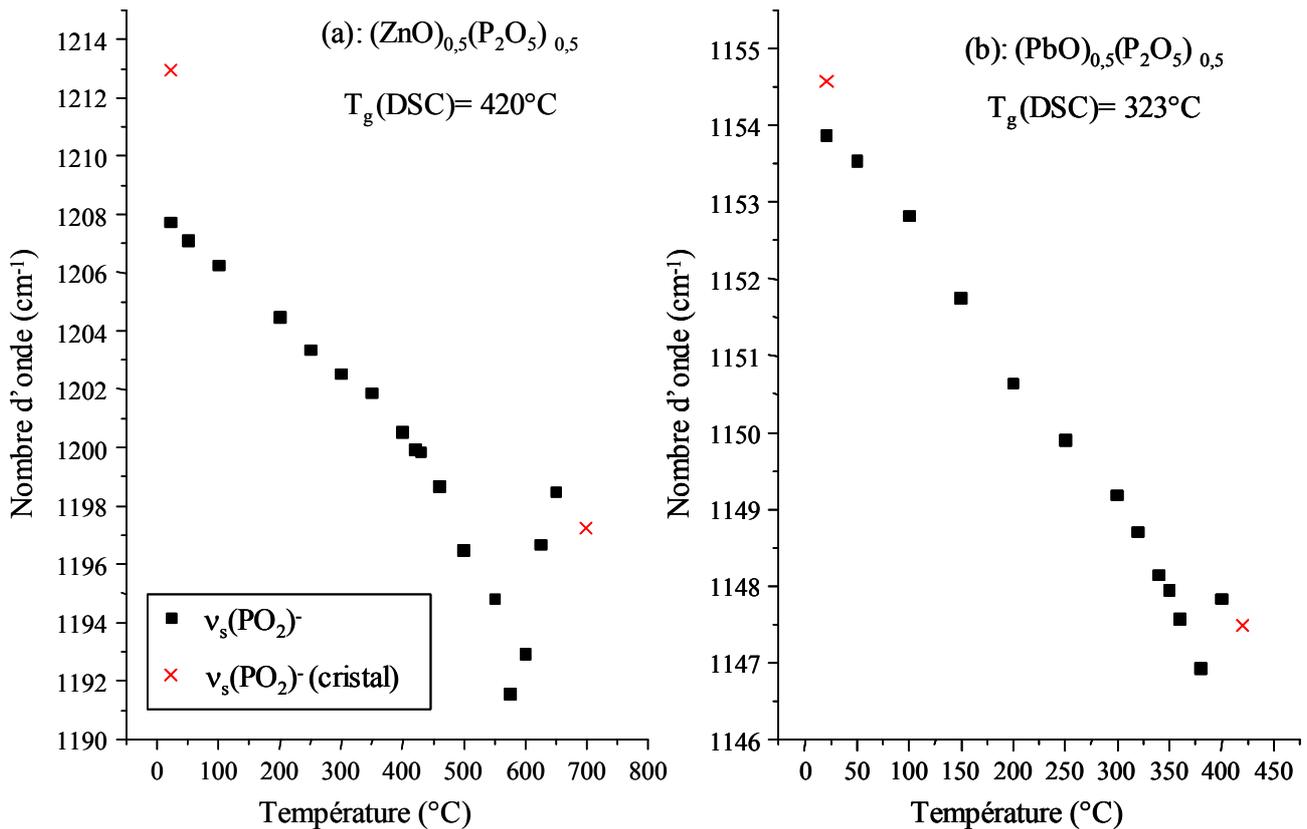


Figure V.34 : Evolution de la position du mode $\nu_s(\text{PO}_2)^-$ déterminée par diffusion Raman avec la température dans les verres $(\text{ZnO})_{0,5}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0,5}$ (a) et $(\text{PbO})_{0,5}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0,5}$ (b).

Cet effet de déplacement vers les basses fréquences avec la montée en température est couramment observé en spectroscopie vibrationnelle. Toutefois, la rupture de pente à T_g n'est pas observée dans les verres silicatés [37]. Cette rupture pourrait être due à une variation importante de la dilatation thermique à la température de transition vitreuse. L'origine du déplacement peut être multiple ce qui rend son interprétation difficile. Outre, les variations d'angles et de liaisons au sein de la structure, ce sont surtout les processus anharmoniques tels que la dilatation thermique qui sont à l'origine de ce déplacement. Pour comparer ces effets d'anharmonicités, il est intéressant de calculer les pentes γ . Nous trouvons une pente relative plus forte pour le binaire au zinc que pour le binaire au plomb (respectivement $-18,9 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et $-17,6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). Si nous supposons que l'effet prépondérant est dû à la dilatation thermique, celle-ci est plus importante dans le binaire au zinc que dans le binaire au plomb. Il est important de remarquer que cet effet de dilatation est celui vu localement par l'unité $(\text{PO}_2)^-$ et ne correspond pas forcément à l'effet de dilatation observé macroscopiquement. Nous rappelons que les coefficients de dilatation thermique α sont, selon la littérature, égaux à $\alpha = 8 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ et $\alpha = 17,25 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ pour respectivement le métaphosphate de zinc et de plomb [1].

Ces remarques peuvent s'appliquer au composé ternaire mais la détermination des pentes relatives est plus délicate en raison du recouvrement des bandes. Elles semblent être du même ordre de grandeur soit environ $19 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$.

L'une des motivations de cette étude en température était de suivre l'évolution avec la composition du maximum du pic boson. Plusieurs études rapportent que la taille des domaines déduite des spectres Raman basse fréquence reste constante avec la température [39] ce qui semble indiquer une corrélation entre le maximum du pic boson et la vitesse du son. Cette corrélation renforce l'idée que les modes responsables de l'excès de densité d'états ont la même

origine que les phonons acoustiques [40]. Dans le cas du composé ternaire, nous pouvons remarquer la disparition du pic boson lorsque le verre cristallise. Mais, nous n'avons observé aucune variation significative de la position du maximum de ce pic avec la température que ce soit en polarisation VV ou VH. Toutefois, selon la composition du verre, le déplacement vers les basses fréquence du pic boson avec la température peut être très faible et son suivi difficile. C'est, par exemple, le cas du métaphosphate d'Yttrium [41] où le déplacement en fréquence n'est que de 3 cm^{-1} sur 800°C . De même, nous n'avons pas observé un effet dû au recuit sur le spectre Raman. Mais, ici encore, cet effet, quand il existe, reste généralement très faible [42].

V.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons caractérisé les verres du système ternaire $(\text{PbO})_x(\text{ZnO})_{(0,6-x)}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0,4}$ à différentes échelles de distances. Nous avons pu sonder localement le réseau phosphates et établir un schéma de connectivité par les spectroscopies RMN de ^{31}P et Raman (entre 850 et 1400 cm^{-1}). Nous avons pu également obtenir des informations sur l'environnement local des cations modificateurs par les spectroscopies RMN de ^{207}Pb et IR (IR lointain). Ces différents résultats montrent que la distribution de la taille de chaîne n'est pas affectée par la substitution du zinc par le plomb et que nous avons une distribution aléatoire du plomb et du zinc dans le composé ternaire. Les environnements locaux des cations modificateurs dans le composé ternaire sont similaires à ceux des binaires pour une teneur en P_2O_5 égale à $0,4$.

Toutefois, nous avons pu mettre en évidence un comportement structural différent entre le plomb et le zinc dans le verre ternaire et notamment l'existence d'un fort couplage vibrationnel entre les différentes chaînes du réseau de phosphates via le cation zinc qui traduit le rôle de lien de Zn^{2+} entre les chaînes de phosphates. Il en résulte que ces chaînes sont moins contraintes et distordues à mesure que la teneur en plomb augmente. Ce comportement différent entre les cations modificateurs explique l'écart à la linéarité rencontré dans les évolutions de certains paramètres tels que le déplacement chimique RMN de ^{31}P ou les modes de vibration Raman haute fréquence. Cette différence de comportement est très atténuée à l'échelle macroscopique du moins pour les évolutions des propriétés statiques. Nous retrouvons ce comportement dans l'évolution de la température de transition vitreuse qui est reliée à la mobilité des cations modificateurs (Tableau V.4).

Les résultats obtenus par RMN, diffusion Raman et réflexion IR, notamment sur la nature et la force de liaison entre les cations modificateurs (Zn^{2+} et Pb^{2+}) et les chaînes de tétraèdres PO_4 constituent un apport décisif dans l'interprétation des résultats tirés des expériences de diffusion Brillouin. Le Tableau V.4 rassemble l'essentiel de ces résultats selon les techniques d'investigation et les distances caractéristiques qu'elles permettent de sonder.

Grandeur physique déterminée	Technique utilisée	Echelle de distance sondée	Les deux gammes de composition	Commentaires
T_g	DSC et Brillouin	-	$x < 0,4$	T_g décroît quand x augmente
			$x > 0,4$	T_g constant
n	Biprisme	50 μm	-	Croissance linéaire avec x
ρ	Archimède	5 mm	-	Croissance linéaire avec x
$\delta_{\text{iso}} Q_1$ et Q_2	RMN ^{31}P	0,5 nm	$x < 0,3$	δ_{iso} croît quand x augmente
			$x > 0,3$	faible variation de δ_{iso} avec x
largeur ΓQ_1 et Q_2	RMN ^{31}P	0,5 nm		Γ décroît quand x augmente
$\nu_S(\text{PO}_2)^-$ $\nu_S(\text{P-O-P})$	Raman	0,5 nm	$x < 0,3$	ν_S décroît quand x augmente
			$x > 0,3$	faible variation de ν_S avec x
$\nu_{\text{AS}}(\text{PO}_2)^-$ $\nu_{\text{AS}}(\text{P-O-P})$	IR	0,5 nm	-	ν_{AS} décroît quand x augmente
largeur Γ de $\nu_S(\text{PO}_2)^-$	Raman	0,5 nm	$x < 0,3$	Γ décroît quand x augmente
			$x > 0,3$	faible variation de Γ avec x
Position ω_{max} du maximum du pic boson	Raman	1 à 2 nm	$x < 0,2$	ω_{max} décroît avec x
			$x > 0,2$	faible variation de ω_{max} avec x
Largeur Rayleigh Γ_R à l'ambiante	Diffusion Rayleigh	10- 100 nm	$x < 0,2$	faible variation de Γ_R avec x
			$x > 0,2$	Γ_R augmente avec x
Largeur Brillouin Γ_{BL} à l'ambiante	Diffusion Brillouin	10- 100 nm	$x < 0,5$	faible variation de Γ_{BL} avec x
			$x > 0,5$	Γ_{BL} augmente avec x
Largeur Brillouin Γ_{BL} à $T < T_g$	Diffusion Brillouin	10- 100 nm	$x < 0,4$	faible variation de Γ_{BL} avec x
			$x > 0,4$	Γ_{BL} décroît avec x
Rapport Landau-Placzek R_{LP}	Diffusion Rayleigh-Brillouin	10- 100 nm	$x < 0,4$	R_{LP} important
			$x > 0,4$	R_{LP} faible

Tableau V.4 : Evolution des différents paramètres observés au cours de ce travail.

Références

- [1] H.S. Liu, P.Y. Shih, T.S. Chin, *Phys. Chem. Glasses*, **37** (1996) 227-235.
- [2] S.W. Yung, P.Y. Shih, T.S. Chin, *Mater. Chem. Phys.*, **57** (1998) 111-116.
- [3] H.S. Liu, T.S. Chin, *Phys. Chem. Glasses*, **38** (1997) 123-131.
- [4] H. Scholze, in *Nature, structure et propriétés*, edited by Institut du Verre, 1980.
- [5] A.H. Dietzel, *Phys. Chem. Glasses*, **24** (1983) 172-180.
- [6] R. Waesche, R. Brückner, *J. Non-Cryst. Solids*, **107** (1989) 309-315.
- [7] G. Walter, U. Hoppe, A. Barz, R. Kranold, D. Stachel, *J. Non-Cryst. Solids*, **263&264** (2000) 48-60.
- [8] R.D. Shanon, *Acta Cryst. A*, **32** (1976) 751-767.
- [9] J. Lorösch, M. Couzi, J. Pelous, R. Vacher, A. Levasseur, *J. Non-Cryst. Solids*, **69** (1984) 1-25.
- [10] R.K. Brow, D.R. Tallant, S.T. Myers, C.C. Phifer, *J. Non-Cryst. Solids*, **191** (1995) 45-55.
- [11] M. Ouchetto, B. Elouadi, S. Parke, *Phys. Chem. Glasses*, **32** (1991) 22-28.
- [12] U. Selvaraj, K.J. Rao, *J. Non-Cryst. Solids*, **104** (1988) 300-315.
- [13] J. Zarzycki, *Les verres et l'état vitreux*, edited by Masson, 1982.
- [14] R.K. Brow, C.C. Phifer, G.L. Turner, R.J. Kirkpatrick, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** (1991) 1287-1290.
- [15] G.L. Turner, K.A. Smith, R.J. Kirkpatrick, E. Oldfield, *J. Magn. Reson.*, **70** (1986) 408-415.
- [16] D. Massiot, I. Farnan, N. Gautier, D. Trumeau, A. Trockiner, J.P. Coutures, *Solid State NMR*, **4** (1995) 241-248.
- [17] F. Fayon, *Thèse de l'Université d'Orléans*, 1998.
- [18] F. Fayon, C. Bessada, A. Douy, D. Massiot, *J. Magn. Res.* **137** (1999) 116-121.
- [19] P. McMillan, *Am. Mineral.*, **69** (1984) 622-644.
- [20] J. Hudgens, R.K. Brow, D.R. Tallant, S.W. Martin, *J. Non-Cryst. Solids*, **223** (1998) 21-31.
- [21] B.N. Nelson, G.J. Exharhos, *J. Chem. Phys.*, **71** (1979) 2739-2747.
- [22] J. Swenson, A. Matic, A. Brodin, L. Börjesson, W.S. Howells, *Phys. Rev. B*, **58** (1998) 11331-11337.
- [23] G.B. Rouse, P.J. Miller, W.M. Risen, *J. Non-Cryst. Solids*, **28** (1978) 193-207.
- [24] E. Efimov, T.G. Kostyreva, G.A. Sycheva, *J. Non-Cryst. Solids*, **238** (1998) 124-142.
- [25] E. Efimov, *J. Non-Cryst. Solids*, **232-234** (1998) 99-106.
- [26] E. Efimov, *J. Non-Cryst. Solids*, **209** (1997) 209-226.
- [27] A. Lai, A. Musinu, G. Piccaluga, S. Puligheddu, *Phys. Chem. Glasses*, **38** (1997) 173-178.
- [28] M.C. Payne, J.C. Inkson, *J. Non-Cryst. Solids*, **68** (1984) 351-360.
- [29] G.N. Greaves, S.J. Gurman, L.F. Gladden, C.A. Spence, P. Cox, B.C. Sales, L.A. Boatner, R.N. Jenkins, *Phil. Mag. B*, **58** (1988) 271-283.
- [30] F. Fayon, C. Bessada, J.P. Coutures, D. Massiot, *Inorg. Chem.*, **38** (1999) 5212-5218.
- [31] J.J. Hudgens, S.W. Martin, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** (1993) 1691-1696.
- [32] R. Vacher, J. Pelous, *J. chimie physique*, **82** (1985) 311-316.
- [33] J. Xu, M.H. Manghnani, *Phys. Rev. B*, **45** (1992) 640-645.
- [34] J. Schroeder, R. Mohr, P.B. Macedo, C.J. Montrose, *J. Am. Ceram. Soc.*, **56** (1973) 510-514.
- [35] G.O. Karapetyan, L.V. Maksimov, O.V. Yanush, *J. Non-Cryst. Solids*, **126** (1990) 93-102.
- [36] D. Vo-Thanh, A. Polian, P. Richet, *Geophys. Res. Lett.*, **23** (1996) 423-426.
- [37] P. McMillan, G.H. Wolf, B.T. Poe, *Chem. Geol.*, **96** (1992) 351-366.
- [38] E. Courtens, H. Vogt, *Z. Phys. B*, **62** (1986) 143.
- [39] A.K. Hassan, L. Börjesson, L.M. Torell, *J. Non-Cryst. Solids*, **172-174** (1994) 154-160.
- [40] F. Terki, C. Levelut, J.L. Prat, M. Boissier, J. Pelous, *J. Phys. Condens. Matter*, **9** (1997) 3955-3971.

- [41] A. Fontana, A. Leonardi, F. Rave, G. D'Angelo, G. Carini, G. Tripodo, G.A. Saunders, *J. Non-Cryst. Solids*, **196** (1996) 357-366.
- [42] B. Champagnon, C. Chemarin, P. Richet, *Phil. Mag. B*, **77** (1998) 663-669.

Conclusion

CONCLUSION

Dans ce travail nous avons pu, grâce à la complémentarité de techniques aussi différentes que la RMN et les spectroscopies IR, Raman et Brillouin, caractériser la structure des verres $(\text{PbO})_x(\text{ZnO})_{(0,6-x)}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0,4}$ sur différentes échelles de distances.

Dans le cas du système binaire $\text{ZnO-P}_2\text{O}_5$, la dépolymérisation du réseau phosphate due à l'introduction du cation zinc a été quantifiée par la RMN de ^{31}P . Nous avons mis en évidence une distribution d'espèces Q_n (où n représente le nombre d'oxygènes non pontants par tétraèdre PO_4) dans le verre liée à la réaction de dissociation des espèces Q_1 dans la phase liquide selon $2Q_1 \xrightleftharpoons{k_1} Q_0 + Q_2$. Nous avons pu en déduire la valeur de la constante d'équilibre k_1 égale à 0,035. Cette valeur, plus importante que celle prédite par le modèle binaire de Van Wazer ($k_1=0$), traduit une augmentation de la covalence des liaisons Zn-O avec la teneur en oxyde de zinc. L'évolution des spectres RMN double quanta de ^{31}P en fonction de la composition a permis de déterminer l'évolution du schéma de connectivité du réseau du phosphore. Lorsque la teneur en zinc augmente, le schéma de connectivité devient plus aléatoire et le réseau vitreux est constitué de chaînes de tailles différentes. Cette évolution est en accord avec les résultats que nous avons obtenus par diffusion Raman.

Dans les verres binaires $\text{PbO-P}_2\text{O}_5$, nous avons pu mettre en évidence, par spectroscopies Raman et infrarouge, la dépolymérisation du réseau phosphate à mesure que l'on introduit le plomb. La constante d'équilibre, déterminée à partir de la simulation des spectres Raman, témoigne de l'augmentation de la covalence des liaisons Pb-O lorsque la teneur en plomb augmente. Nous avons pu également établir un schéma de connectivité à partir des spectres Raman qui est en bon accord avec celui établi par RMN lors d'une précédente thèse. L'environnement du plomb a pu être également caractérisé par les techniques Raman et IR basse fréquence. Nous avons montré que les vibrations du plomb provoquent une importante diffusion Raman basse fréquence en plus du pic boson. La position en fréquence d'un des modes de vibration nous indique une distribution de l'environnement du plomb avec une coordinence qui pourrait varier de 5 à 12. L'infrarouge lointain nous a permis de mettre en évidence une augmentation avec la teneur en plomb de la constante de force plomb-oxygène, et de corrélérer cette évolution avec celle de la température de transition vitreuse.

L'étude des deux binaires nous a permis d'interpréter plus facilement les résultats obtenus pour le système ternaire $(\text{PbO})_x(\text{ZnO})_{(0,6-x)}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0,4}$. Nous avons pu mettre en évidence une différence de comportement structural dans le réseau vitreux entre les cations zinc et plomb. Il existe notamment un fort couplage vibrationnel entre les différentes chaînes du réseau de phosphate via le cation zinc qui traduit le rôle de lien de Zn^{2+} entre les chaînes. Il en résulte que ces chaînes sont moins contraintes et moins distordues à mesure que la teneur en plomb augmente. Ce comportement est à l'origine de la non linéarité des évolutions du déplacement chimique RMN de ^{31}P et de celles des modes de vibrations Raman haute fréquence en fonction de la composition chimique. Cette non linéarité n'est pas observée sur les modes de vibration infrarouge haute fréquence ce qui met en évidence le caractère plus local des modes non-polaires par rapport aux modes polaires. Cette différence de comportement des deux cations peut également expliquer l'évolution non linéaire de la température de transition vitreuse avec la composition. Cette dernière dépend de la mobilité des cations et donc de l'interaction de ceux-ci avec le réseau phosphate.

L'étude en température par diffusion Brillouin nous a permis de caractériser deux températures : la température de transition vitreuse et une température de ramollissement du verre. Nous avons un bon accord entre les températures de transition vitreuse déterminées par calorimétrie différentielle et spectroscopie Brillouin, malgré des temps caractéristiques très différents. Grâce à cette dernière technique nous avons pu caractériser l'évolution avec la température et la composition chimique de nombreuses caractéristiques et propriétés telles que les fluctuations statiques et/ou dynamiques de densité, de composition chimique, de structure, ainsi que les fréquences des modes de vibrations acoustiques. Nous avons pu comprendre et interpréter ces résultats grâce à ceux que nous avons établis par RMN, diffusion Raman et réflexion infrarouge. Cet ensemble d'études nous a permis d'établir un lien entre propriétés locales et macroscopiques. Il représente donc une contribution à la caractérisation de l'ordre à moyenne distance dans les milieux vitreux.

Ce travail montre qu'il est possible de caractériser la structure des réseaux vitreux à différentes échelles grâce à la complémentarité de différentes techniques spectroscopiques. Les spectroscopies RMN, de diffusion Raman ou de réflexion infrarouge permettent de sonder l'ordre dans la première sphère de coordinence du cation (<0,5 nm). Les développements récents de la RMN permettent d'étudier l'ordre au delà de la première sphère de coordinence et de comparer ces résultats à ceux des techniques Raman et infrarouge qui donnent également des informations riches sur l'organisation structurale des verres au delà de l'ordre à courte distance (0,5 à 2 nm). Il est important de noter la différence d'échelle d'observation de ces deux dernières techniques due au caractère plus local des modes non-polaires par rapport aux modes polaires. Enfin la spectroscopie Brillouin nous permet d'appréhender une échelle de distance plus grande (10 à 100 nm) et ainsi d'obtenir une vision plus complète de la structure du verre en donnant des éléments objectifs de description de l'ordre à moyenne distance.

Perspectives

Il serait intéressant d'observer l'environnement des cations Zn^{2+} et Pb^{2+} par d'autres techniques (EXAFS et diffusion anormale des rayons X) afin d'obtenir l'évolution avec la composition chimique des distances cation-oxygène et de la coordinence lorsque la teneur en plomb varie.

Il serait également intéressant de pouvoir suivre l'évolution d'une autre propriété dynamique telle que la viscosité. De plus, la mesure de la viscosité et les mesures Brillouin déjà obtenues pourraient permettre d'obtenir le temps de relaxation associé au module élastique longitudinal.

Publications



ELSEVIER

Journal of Non-Crystalline Solids 293–295 (2001) 657–662

JOURNAL OF
NON-CRYSTALLINE SOLIDS

www.elsevier.com/locate/jnoncrsol

A multispectroscopic study of $\text{PbO}_x\text{ZnO}_{0.6-x}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0.4}$ glasses

Gwenn Le Saout, Franck Fayon, Catherine Bessada,
Patrick Simon, Annie Blin, Yann Vaills *

*Centre de Recherches sur les Matériaux à Haute Température, CRMHT-CNRS,
1D avenue de la Recherche Scientifique, 45071 Orléans cedex 2, France*

Abstract

The structure of ternary $\text{PbO}_x\text{ZnO}_{(0.6-x)}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0.4}$ glasses has been investigated using nuclear magnetic resonance (NMR), Raman scattering and infrared spectroscopy (IR), over the compositional range from $x=0$ to 0.6. The evolution of the ^{31}P NMR chemical shift and Raman high-frequency modes reflects mainly the Zn/Pb substitution in these glasses. The NMR and Raman spectra show that at high ZnO content, the phosphate network has a strong interaction with Zn cations through P–O–Zn bonds. In glasses with high lead content, IR reflectivity spectra indicate that the phosphate network and lead cation are less correlated and that Pb^{2+} has a mixed network former–network modifier role in the glass structure. © 2001 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Owing to their low preparation temperature and aqueous corrosion rate, the lead zinc phosphate glasses have been considered as a potential storage medium for nuclear wastes [1]. In addition, their low melting temperature and low viscosity make them attractive for glass-to-metal sealing applications [2]. The specific applications of these ternary $\text{PbO}\text{--}\text{ZnO}\text{--}\text{P}_2\text{O}_5$ glasses make challenging the knowledge of their structure–properties relationships. However, only few studies have been devoted to the characterisation of their structure [3–6].

The structure of binary phosphate glasses has been extensively studied using various techniques,

like Raman scattering [7–10], infrared spectroscopy (IR) [11,12], neutron and X-ray diffraction [13,14] and nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy [7,15–19]. The phosphate network is made of corner-sharing PO_4 tetrahedral units that can be classified according to their connectivity, Q_n , where n is the number of bridging oxygen per tetrahedron. The polymerisation degree of the phosphate network decreases with modifier addition and also depends on the nature of the counterion. In binary $\text{PbO}\text{--}\text{P}_2\text{O}_5$ and $\text{ZnO}\text{--}\text{P}_2\text{O}_5$ glasses with high modifier content, recent studies [7,15,19] indicate that the Pb^{2+} and Zn^{2+} cations participate in the glass network. In this work, we have studied the short range order of the phosphate network and the interactions between the anionic $(\text{PO}_4)^{3-}$ groups and cations in ternary $\text{PbO}_x\text{ZnO}_{0.6-x}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0.4}$ glasses, using ^{31}P magic angle spinning NMR, IR and Raman spectroscopies.

* Corresponding author. Tel.: +33-2 38 25 76 89; fax: +33-2 38 63 81 03.

E-mail address: vaills@cnrs-orleans.fr (Y. Vaills).

2. Experimental details

The $\text{PbO}_x\text{-ZnO}_{(0.6-x)}\text{-(P}_2\text{O}_5)_{0.4}$ samples were prepared from stoichiometric powders resulting from the mixing of $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ aqueous solutions ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ and 0.6). The mixtures were melted in Pt crucibles for 1 h at a temperature varying from 800 to 1000 °C depending on composition and the melt was poured onto a stainless slab. All sample compositions were checked by chemical analysis (1 mol% uncertainties). For IR and Raman experiments, the glass samples ($10 \times 10 \times 10 \text{ mm}^3$) were polished using ethanol and opaline at the final stage. Another series of samples was synthesised using the same procedure including an additional 0.1 mol% of GdCl_3 in the batch composition to reduce the ^{31}P NMR relaxation times. These samples were found identical to the undoped glasses from chemical analysis and Raman spectra. Crystalline $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Pb}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$ were obtained by annealing the glasses with same composition at 500 °C and checked by powder X-ray diffraction.

Glass transition temperatures were determined using a differential scanning calorimeter (Setaram DSC 92) with heating rates of 5 °C/min.

The solid state NMR experiments were performed on a Bruker DSX 300 spectrometer with a 4 mm MAS probehead operating at a Larmor frequency for ^{31}P of 121.4 MHz. The one-dimensional ^{31}P MAS spectra were recorded at 5 and 10 kHz spinning rates with recycling time varying from 2 to 20 s to prevent saturation. The ^{31}P chemical shifts were referenced relative to a 85% H_3PO_4 solution.

The Raman spectra have been recorded on a T 64000 Jobin Yvon spectrometer using the 514.5 nm wavelength of a Argon–Krypton laser with an incident power of 0.4 W for the laser output. Detection was made with a cooled CCD multichannel detector. Right-angle scattering geometry was used for glass samples. For powdered crystalline samples, measurements were done in micro-Raman configuration, (Olympus BX40 microscope), in back-scattering geometry. All experimental spectra were corrected by the ν^4 scattering dependence of the Raman intensities and the Bose–Einstein population factor.

Infrared reflectivity spectra were recorded near normal incidence using a Fourier transform interferometer (Bruker IFS 113v), covering the wave number range 10–12000 cm^{-1} with a spectral resolution of 6 cm^{-1} . The frequencies of the transverse optical (TO) and longitudinal optical (LO) vibration modes were determined by fitting the IR reflectivity spectra with a four parameter dielectric function model [20].

3. Results

3.1. ^{31}P MAS NMR

Fig. 1 shows the ^{31}P MAS NMR spectra of the $\text{PbO}_x\text{-ZnO}_{0.6-x}\text{-(P}_2\text{O}_5)_{0.4}$ glasses for $x=0, 0.3$ and 0.6 . These spectra show two partly overlapping ^{31}P isotropic resonances with their associated spinning sidebands (marked with asterisks). These two isotropic peaks at about -10 and -22 ppm are attributed to Q_1 and Q_2 units, respectively, according to the ^{31}P chemical shift ranges in binary lead phosphate glasses [16] and zinc phosphate glasses [7]. The ^{31}P NMR spectra can be fitted assuming Gaussian lineshapes for each Q_n units. From these simulations, the isotropic shifts, line widths and the relative populations of each Q_n unit

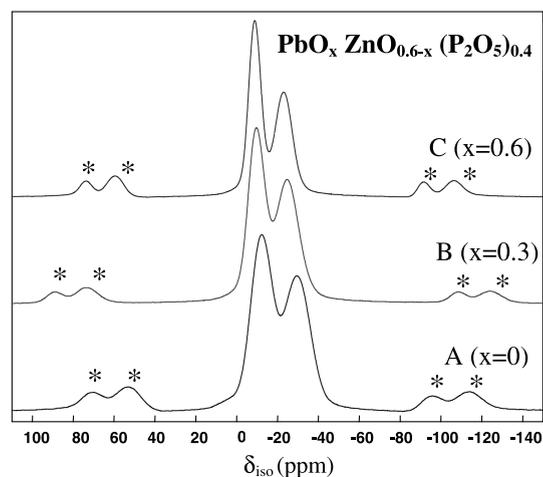


Fig. 1. ^{31}P MAS NMR spectra (10 kHz spinning rate) of the glasses $\text{ZnO}_{0.6}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0.4}$ (A), $\text{PbO}_{0.3}\text{ZnO}_{0.3}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0.4}$ (B), $\text{PbO}_{0.6}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0.4}$ (C). The asterisks mark spinning sidebands.

were determined for each glass composition. The obtained Q_n distributions ($Q_1 \cong Q_2$) reflect low disproportionation reaction constants similar to those measured for binary $ZnO-P_2O_5$ [7] and $PbO-P_2O_5$ [16] glasses. As shown in Fig. 2, the ^{31}P isotropic chemical shift of each Q_n species varies with the glass composition. We observe an increase of the ^{31}P isotropic chemical shift as the lead content increases. As previously demonstrated [21,23], the Q_n chemical shift is directly influenced by the nature of the counterion and decreasing the cationic potential of the counterion leads to an increase of the ^{31}P chemical shift. The ^{31}P chemical shift variation in $PbO_x-ZnO_{0.6-x}-(P_2O_5)_{0.4}$ glasses is thus related to the progressive substitution of Zn by Pb atoms in the glass structure. For each Q_n units, the linewidth reflects the structural disorder such as bond length and bond angle variations and higher coordination sphere disorder. The ^{31}P linewidth decreases with lead addition from 15 to

10 ppm and from 12 to 7 ppm for Q_2 and Q_1 units, respectively. This indicates a weaker distribution of P–O bond lengths and P–O–P, O–P–O bond angles and less contorted phosphate chains in glasses with high lead content.

3.2. Raman and IR spectra

The Raman spectra of the $PbO_x-ZnO_{0.6-x}-(P_2O_5)_{0.4}$ glasses (VV polarisation) in the range 10–1500 cm^{-1} are shown in Fig. 3. Fig. 4 displays the imaginary parts of the dielectric function (TO mode structure) and the imaginary parts of the inverse dielectric function (LO mode structure) obtained from IR reflectivity spectra.

The analysis of the high frequency part of Raman (VV and VH polarisation) and IR spectra shows that the bands around 700 and 1150 cm^{-1} correspond to symmetric vibrations of the phosphate network (Fig. 3), while the bands around 900 and 1250 cm^{-1} are asymmetric vibration modes (Fig. 4). From the comparison between the glass spectra and those of crystalline reference compounds of known structure, we can see that these bands are characteristic of long phosphate chains and are, respectively, assigned to the $\nu_s(P-O-P)$ [8], $\nu_s(PO_2)^-$, $\nu_{as}(P-O-P)$ and

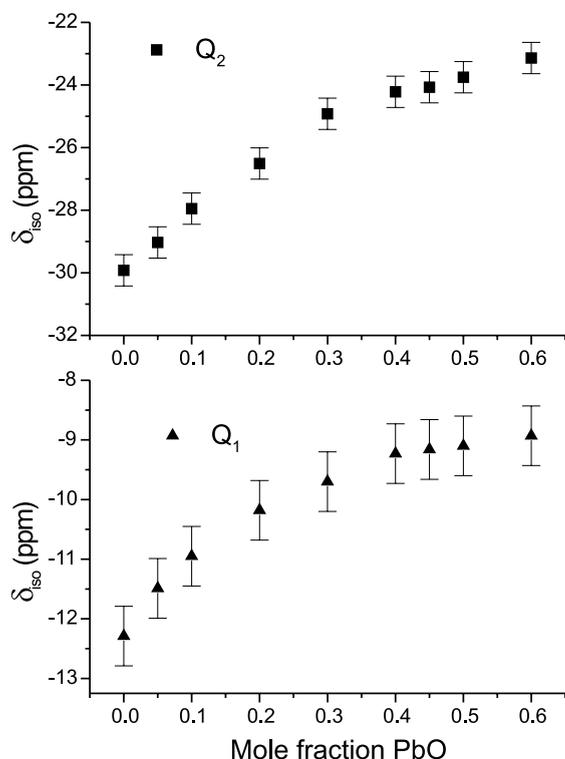


Fig. 2. ^{31}P isotropic chemical shift of the Q_2 species (■) and Q_1 species (▲) versus lead content.

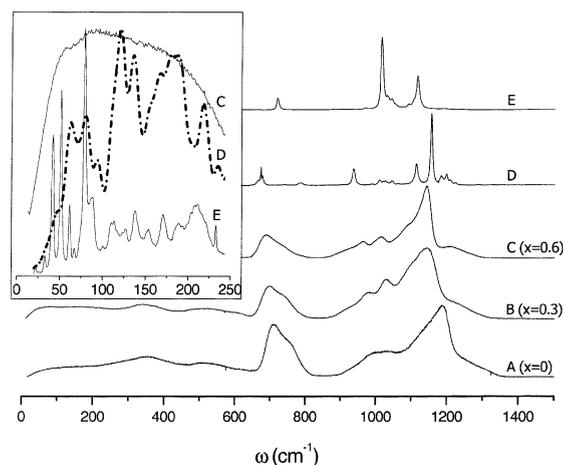


Fig. 3. Reduced Raman spectra of the glasses $ZnO_{0.6}(P_2O_5)_{0.4}$ (A), $PbO_{0.3}ZnO_{0.3}(P_2O_5)_{0.4}$ (B), $PbO_{0.6}(P_2O_5)_{0.4}$ (C) and the crystalline compounds $Pb_2P_2O_7$ (D), $Pb_3P_4O_{13}$ (E). Low frequency Raman spectra of the samples C, D, E are displayed in the inset.

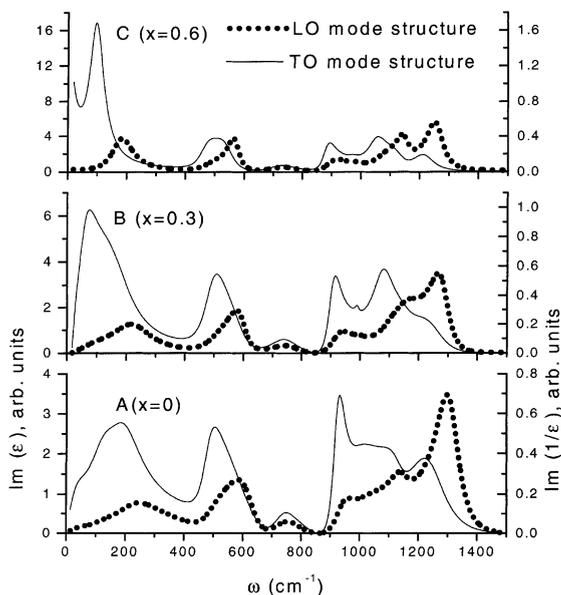


Fig. 4. Imaginary parts of the dielectric (—) and the inverse dielectric (···) functions of the glasses $\text{ZnO}_{0.6}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0.4}$ (A), $\text{PbO}_{0.3}\text{ZnO}_{0.3}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0.4}$ (B), $\text{PbO}_{0.6}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0.4}$ (C).

$\nu_{\text{as}}(\text{PO}_2)^-$ [8,9] vibrations. The other bands between 1000 and 1100 cm^{-1} are attributed to shorter phosphate chains ($[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$, $[\text{P}_3\text{O}_{10}]^{5-}$). As shown in Fig. 5, the $\nu_{\text{s}}(\text{PO}_2)^-$ mode frequency decreases as the lead content increases. This behaviour is consistent with previous studies of phosphate glasses [24,25] indicating that a decrease of the counterion field strength leads to a decrease

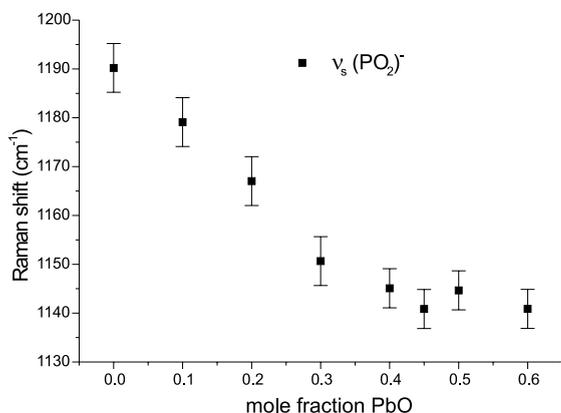


Fig. 5. Lead content dependence of the $\nu_{\text{s}}(\text{PO}_2)^-$ Raman wave number.

in the $\nu_{\text{s}}(\text{PO}_2)^-$ frequency. In addition, we observe a narrowing of the Raman high frequency bands with PbO content that reflects a decrease of the degree of disorder with decreasing cation field strength.

As shown in Fig. 4, well-defined TO modes are observed in the low frequency part (0–250 cm^{-1}) of $\text{Im}(\epsilon)$. These bands are attributed to cation–oxygen vibrations and the TO–LO frequencies determined for $\text{PbO}_{0.6}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0.4}$ and $\text{ZnO}_{0.6}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0.4}$ glasses (101–185 and 187–242 cm^{-1} , respectively) are in good agreement with the average values measured from IR absorption spectra by Nelson and Exharhos [24]. On the contrary, the Raman spectra of the glasses exhibits only a broad contribution in the 0–200 cm^{-1} frequency range which shape and intensity vary with the lead content, as observed in the case of ions with large polarizability [26]. The low frequency band of the $\text{PbO}_{0.6}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0.4}$ glass Raman spectrum is depicted in the inset graph in Fig. 3 together with those of $\text{Pb}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$ and $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$ crystalline references. We observe that this low frequency band covers the whole range of the crystalline vibration modes. This indicates that, in this case, the lead–oxygen vibrations contribute to the low frequency band of the glasses.

4. Discussion

The evolution of the ^{31}P NMR chemical shift and Raman high-frequency modes with lead content are related to a decrease of the counterion field strength. However, we notice a strong variation of these parameters from $x=0$ to 0.3 while a lower variation is observed from $x=0.3$ to 0.6. As shown in Fig. 6, two regimes appear in the lead concentration dependence of the glass transition temperature T_g . This indicates significant structural changes in the phosphate network of $\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5$ glasses with the substitution of zinc for lead cation. In binary zinc phosphate glasses, the fourfold zinc coordination by oxygen atoms seems to be dominant [7] whereas, in $\text{PbO}-\text{P}_2\text{O}_5$ glasses, the lead environment varies from more ionic to more covalent bonding environment with lead addition [15] with an average coordination number

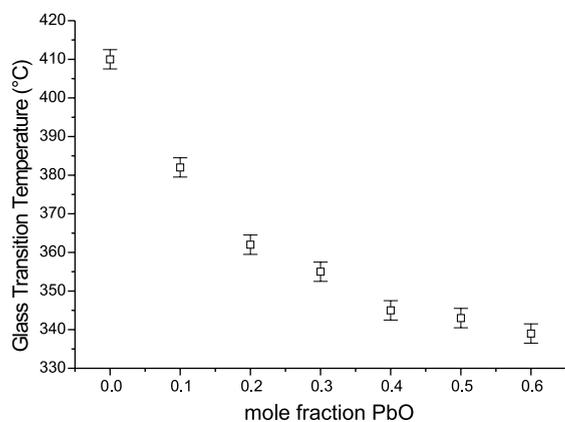


Fig. 6. Evolution of the glass transition temperature T_g as a function of the lead content.

of about 7 [17,18]. These two regimes can thus be due to a variation of the modifier coordination number and to a change in cation–oxygen chemical bonds. As mentioned above, the decrease of ^{31}P NMR linewidth and the narrowing of the Raman high-frequency bands with PbO addition indicate a weaker distribution of P–O bond lengths and P–O–P, O–P–O angles. This shows that the interaction between the phosphate network and Zn^{2+} cations is important, as expected from evolution of the ^{31}P NMR chemical shift and Raman high-frequency modes. The phosphate chains are less constrained and contorted as the lead content increases. Thus, the decrease of the glass transition temperature with lead content can be correlated with weaker cation cross-linking between the different phosphate chains [22]. Moreover, an intense and narrow low frequency band appears at about 100 cm^{-1} in the IR spectra of the glass with high PbO content (Fig. 4(C)), similar to that observed in the IR spectra of crystalline PbO [27]. This indicates the presence of pyramidal PbO_4 units with covalent Pb–O bonds and a mixed former–modifier role of Pb^{2+} cation in the glass structure, in agreement with ^{207}Pb NMR spectra of binary $\text{PbO–P}_2\text{O}_5$ glasses [15]. These results show that, in the glasses with high lead content, the phosphate and lead cation are weakly correlated. On the contrary, in the ternary glasses with high ZnO content, the phosphate and zinc cations form P–

O–Zn bonds that participate in determining the polyphosphate glass structure.

5. Conclusion

Using ^{31}P MAS NMR, Raman and Infrared spectroscopy, we have investigated the structure of ternary $\text{PbO}_x\text{–ZnO}_{(0.6-x)}\text{–}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0.4}$ over the compositional range from $x = 0$ to 0.6. The evolution of the ^{31}P NMR chemical shift and Raman high-frequency bands reflect the Zn/Pb substitution in these glasses and significant structural changes. The evolution of the NMR and Raman linewidths show that at high ZnO content, the phosphate and zinc cations form P–O–Zn bonds. In glasses with high lead content, IR reflectivity spectra indicate that the phosphate and lead cation are less correlated and that Pb^{2+} has a mixed network former–network modifier role in the glass structure.

References

- [1] B.C. Sales, L.A. Boatner, J. Non-Cryst. Solids 79 (1986) 83.
- [2] Y. He, D.E. Day, Glass Technol. 33 (1992) 214.
- [3] H.S. Liu, P.Y. Shih, T.S. Chin, Phys. Chem. Glasses 37 (1996) 227.
- [4] H.S. Liu, T.S. Chin, Phys. Chem. Glasses 38 (1997) 123.
- [5] H.S. Liu, T.S. Chin, S.W. Yung, Mater. Chem. Phys. 50 (1997) 1.
- [6] S.W. Yung, P.Y. Shih, T.S. Chin, Mater. Chem. Phys. 57 (1998) 111.
- [7] R.K. Brow, D.R. Tallant, S.T. Myers, C.C. Phifer, J. Non-Cryst. Solids 191 (1995) 45.
- [8] Y.S. Bobovich, Opt. Spectrosc. 13 (1962) 274.
- [9] B.C. Sales, R.S. Ramsey, B. Bates, L.A. Boatner, J. Non-Cryst. Solids 87 (1986) 137.
- [10] P.P. Proulx, G. Cormier, J.A. Capobianco, B. Champagnon, M. Bettinelli, J. Phys.: Condens. Matter 6 (1994) 275.
- [11] E. Efimov, J. Non-Cryst. Solids 209 (1997) 209.
- [12] C. Dayanand, G. Bhikshamaiah, V. Jaya Tyagaraju, M. Salagram, A.S.R. Krishna Murthy, J. Mater. Sci. 31 (1996) 1945.
- [13] U. Hoppe, G. Walter, R. Kranold, D. Stachel, J. Non-Cryst. Solids 263&264 (2000) 29.
- [14] K. Suzuya, D.L. Price, C.K. Loong, S.W. Martin, J. Non-Cryst. Solids 232&234 (1998) 650.
- [15] F. Fayon, C. Bessada, A. Douy, D. Massiot, J. Magn. Reson. 137 (1999) 116.

- [16] F. Fayon, C. Bessada, J.P. Coutures, D. Massiot, *Inorg. Chem.* 38 (1999) 5212.
- [17] A. Lai, A. Musinu, G. Piccaluga, S. Puligheddu, *Phys. Chem. Glasses* 38 (1997) 173.
- [18] G.N. Greaves, S.J. Gurman, L.F. Gladden, C.A. Spence, P. Cox, B.C. Sales, L.A. Boatner, R.N. Jenkins, *Philos. Mag. B* 58 (1988) 271.
- [19] J.W. Wiench, M. Pruski, B. Tischendorf, J.U. Otaigbe, B.C. Sales, *J. Non-Cryst. Solids* 263&264 (2000) 101.
- [20] F. Gervais, in: K.J. Button (Ed.), *Infrared and Millimeter Waves*, vol. 8, Academic Press, New York, 1983.
- [21] R.K. Brow, C. Phifer, G.L. Turner, R.J. Kirkpatrick, *J. Am. Ceram. Soc.* 74 (1991) 1287.
- [22] J.J. Hudgens, S.W. Martin, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 1691.
- [23] G.L. Turner, K.A. Smith, R.J. Kirkpatrick, E. Oldfield, *J. Magn. Reson.* 70 (1986) 408.
- [24] B.N. Nelson, G.J. Exharhos, *J. Chem. Phys.* 71 (1979) 2739.
- [25] J.J. Hudgens, R.K. Brow, D.R. Tallant, S.W. Martin, *J. Non-Cryst. Solids* 223 (1998) 21.
- [26] R.M. Almeida, *J. Non-Cryst. Solids* 106 (1988) 347.
- [27] D.M. Adams, D.C. Stevens, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1977) 1096.

Caractérisation multispectroscopique de l'ordre à moyenne distance dans des verres de phosphates

RESUME

Les verres de phosphates $(\text{PbO})_x(\text{ZnO})_{(0.6-x)}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0.4}$ ont été étudiés afin de mettre en évidence l'effet de la substitution du zinc par le plomb sur la structure du verre à différentes échelles spatiales en utilisant quatre spectroscopies : la RMN, la diffusion Raman, la réflexion infrarouge et la diffusion Brillouin.

Afin d'aborder plus facilement le système ternaire, nous avons étudié les composés des deux systèmes binaires $\text{ZnO-P}_2\text{O}_5$ et $\text{PbO-P}_2\text{O}_5$ où les composés cristallins servent de référence pour les caractérisations des verres par RMN et spectroscopies vibrationnelles.

Dans le système ternaire, les résultats obtenus par RMN de ^{31}P et spectroscopies vibrationnelles mettent en évidence une différence du rôle structural des cations zinc et plomb dans le réseau vitreux. Il existe un fort couplage vibrationnel entre les différentes chaînes du réseau de phosphate via le cation zinc qui traduit le rôle de lien de Zn^{2+} entre les chaînes. Il en résulte que ces chaînes sont moins contraintes et moins distordues à mesure que la teneur en plomb augmente. Ces techniques nous ont également permis de déterminer le degré de polymérisation du réseau phosphate ainsi que le schéma de connectivité des différents tétraèdres PO_4 .

L'étude en température par diffusion Brillouin nous a permis de caractériser la température de transition vitreuse et de ramollissement des verres ainsi que l'évolution avec la température et la composition chimique de nombreuses caractéristiques et propriétés telles que les fluctuations statiques et/ou dynamiques de densité, de composition chimique, de structure, ainsi que les fréquences de modes de vibrations acoustiques.

L'ensemble des résultats illustre la complémentarité des apports d'une approche expérimentale combinant sondes structurales locales et méthodes donnant accès à des phénomènes de plus longue portée. Il a permis une avancée dans la caractérisation de l'ordre à moyenne distance dans ces verres.

A multispectroscopic characterisation of medium range order in phosphate glasses

ABSTRACT

Phosphate glasses $(\text{PbO})_x(\text{ZnO})_{(0.6-x)}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0.4}$ appear as suitable candidates for a study of the effect of zinc substitution for lead cation in the glass structure at different spatial scales using four spectroscopies: NMR, IR reflectivity, Raman and Brillouin scattering.

For a more comprehensive study of these glasses, we have investigated compounds in the two binary systems $\text{ZnO-P}_2\text{O}_5$ and $\text{PbO-P}_2\text{O}_5$ where crystalline compounds are used as references for the characterisation of glasses by NMR and vibrational spectroscopies.

In the ternary system, results clearly show a significant structural change in the glass structure with the substitution of zinc for lead cation. Raman and IR spectra reflect a strong vibrational coupling between phosphate chains via Zn^{2+} cation. The phosphate chains are also less constrained and distorted as the lead content increases. These techniques allowed us to determine the degree of polymerisation of the phosphate network and also the phosphorus connectivity scheme.

Using temperature Brillouin scattering, we have determined the glass transition and softening temperatures of glasses and the evolutions with temperature and chemical composition of many characteristics and properties such as density, chemical composition and structure fluctuations, and the acoustic mode frequencies.

The results obtained by these spectroscopies illustrate the interest of an experimental approach combining local structural probe with methods dealing with longer-range phenomena. They have permitted a progress in the knowledge of intermediate range order in these glasses.

DISCIPLINE : Sciences des Matériaux

MOTS-CLES : Verres de phosphates, Diffusion Raman, Réflexion infrarouge, Diffusion Brillouin, RMN haute résolution, Ordre à moyenne distance.

INTITULE ET ADRESSE DU LABORATOIRE : Centre de Recherche sur les Matériaux à Hautes Températures, CNRS, 1D avenue de la Recherche Scientifique, 45071 Orléans cedex 2, France.
