

## IV.1 Introduction.

Dans le domaine des télécommunications, de nombreuses recherches focalisent actuellement sur l'étude de nouveaux systèmes "tout optique" ou "électro-optique" dans le but d'accroître les performances en termes de détection, de stockage et de rapidité de transfert de l'information. Cette technologie nécessite l'emploi de matériaux possédant évidemment les meilleures propriétés possibles et notamment de forts indices non linéaires.

Parmi ceux-ci, les verres inorganiques à base de métaux lourds sont très intéressants pour des applications en tant que systèmes photoniques qui requièrent d'une part une réponse optique non linéaire rapide et d'autre part une faible absorption.

De tous les verres inorganiques, ceux à base d'oxyde de tellure apparaissent comme les plus prometteurs en raison de leurs propriétés optiques remarquables : ils présentent une large bande d'émission autour de  $1,55\mu\text{m}$  et leurs susceptibilités non linéaires d'ordre trois ( $\chi^3$ ) sont en effet parmi les plus élevées jamais observées pour un verre oxyde (plus de cent fois celles des matériaux à base de silice). De plus, ces matériaux permettent le doublage de fréquence lorsqu'ils sont soit recuits à une température légèrement inférieure à la température de transition vitreuse puis refroidis à température ambiante, le tout sous l'action d'un champ électrique (technique de poling thermique), soit irradiés par un faisceau laser (technique de poling "tout optique").

L'origine de ces propriétés non linéaires exceptionnelles est généralement reliée à la présence d'une paire électronique libre ( $5s^2$ ) sur l'atome de tellure, dont l'activité stéréochimique serait intense. De plus, l'introduction par ajout au sein de la matrice vitreuse d'un autre oxyde de métal lourd fortement polarisable ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Tl}_2\text{O}$ ...) et/ou d'un élément possédant une couche électronique d vide ( $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{W}^{6+}$ ...) renforce ces propriétés.

Jusqu'à présent, les propriétés remarquables du dioxyde de tellure et des tellurites, qu'il soit à l'état cristallin ou vitreux, n'ont pas reçu d'explication claire en termes de physico-chimie de l'état solide.

Dans ce chapitre, nous présentons quelque système binaire et ternaire à base d'oxyde de tellure ainsi que leurs propriétés physique, thermique et optique.

## IV.2 Rappel sur les différentes variétés de $\text{TeO}_2$ .

Les variétés polymorphiques actuellement identifiées et caractérisées sur le plan structural sont :

### IV.2.1 La variété $\text{TeO}_2$ - $\alpha$ .

La structure de la paratellurite  $\text{TeO}_2$ - $\alpha$ , seule variété thermodynamiquement stable, a été résolue pour la première fois en 1949 par diffraction des rayons X [1] et fut ensuite affinée dans les études ultérieures [2, 3]. La dernière étude en date, menée par Thomas en 1988 [4], donne les positions atomiques affinées les plus justes.

Cette phase cristallise dans le système quadratique avec le groupe d'espace  $P41212$  (n°92),  $D_4^4$  et les paramètres de maille :  $a = b = 4,8082(3) \text{ \AA}$  et  $c = 7,612(1) \text{ \AA}$ . Elle est souvent décrite comme des enchaînements de disphénoïdes  $\text{TeO}_4$  (Figure 1)....

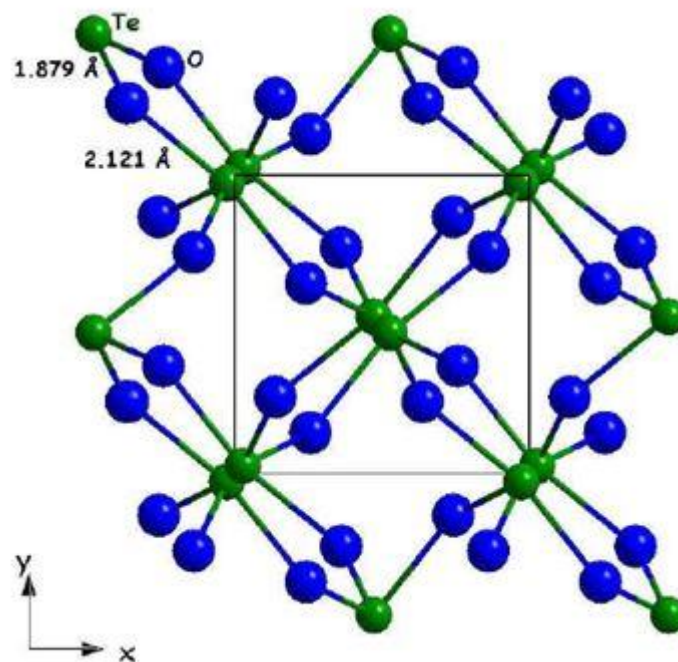


Figure 1. Projection de la structure de la paratellurite  $\text{TeO}_2$ - $\alpha$  selon le plan  $xOy$ .

Dans le disphénoïde représenté sur la Figure 2, les deux liaisons équatoriales sont plus courtes (1,879 Å) que les deux liaisons axiales (2,121 Å). Chaque atome d'oxygène est lié à deux atomes de tellure (par une liaison axiale et une liaison équatoriale).

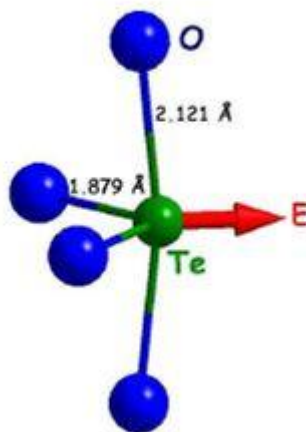


Figure 2. Représentation du disphénoïde  $\text{TeO}_4$  dans la structure de la paratellurite. La flèche indique la direction vers laquelle est dirigée la paire libre.

L'enchaînement des disphénoïdes liés par leurs sommets permet de décrire le réseau tridimensionnel de la phase paratellurite. Les atomes de tellure sont donc connectés les uns aux autres via des ponts Te-O-Te asymétriques.

Cette structure a été décrite plus rarement comme un réseau quasi-moléculaire d'entités  $\text{TeO}_2$  [4-6]. Il apparaît en effet que les liaisons équatoriales du disphénoïde correspondent à des liaisons chimiques proches de doubles liaisons [7]. Les liaisons axiales quant à elles doivent plutôt être considérées comme des interactions Te-O relativement fortes [8], qui permettent d'assurer la cohésion du réseau tridimensionnel.

#### IV.2.2 La phase tellurite $\text{TeO}_2$ - $\beta$ .

forme naturelle métastable du dioxyde de tellure, cristallise dans le système orthorhombique avec le groupe d'espace  $\text{Pbca}$  ( $n^\circ 61$ ),  $D_{2h} 15$ , et les paramètres de maille :  $a = 12,035(6)$  Å,  $b = 5,464(3)$  Å et  $c = 5,607(3)$  Å [9]. Cette structure peut également être décrite à partir du disphénoïde  $\text{TeO}_4$ . Cependant dans cette phase, les deux liaisons équatoriales (qui restent les plus courtes) et les deux liaisons axiales n'ont plus la même longueur. Les distances Te-O sont de 1,88 Å et 1,93 Å pour les liaisons équatoriales et de 2,07 Å et 2,20 Å pour les liaisons axiales.

### IV.2.3 La phase tellurite $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ .

La phase métastable  $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ , mise en évidence dans les laboratoire de l'Université de Limoges [10-13], cristallise dans un système orthorhombique avec le groupe d'espace et les paramètres de maille suivants :  $P212121$ ,  $a=4,898(3)\text{\AA}$ ,  $b=8,576(4)\text{\AA}$  et  $c=4,351(2)\text{\AA}$ . L'atome de tellure se trouve au centre d'une bipyramide trigonale très déformée, les deux liaisons équatoriales et les deux liaisons axiales sont très différentes ( $1,86\text{\AA}$  et  $1,94\text{\AA}$  et  $2,02\text{\AA}$  et  $2,20\text{\AA}$ ). Les entités géométriques  $\text{TeO}_4\text{E}$ , liées par leurs sommets forment un réseau tridimensionnel qui contient de larges tunnels pseudo-rectangulaires vers le centre desquels sont dirigées les paires libres E de l'atome de tellure (Figure 3) [14].

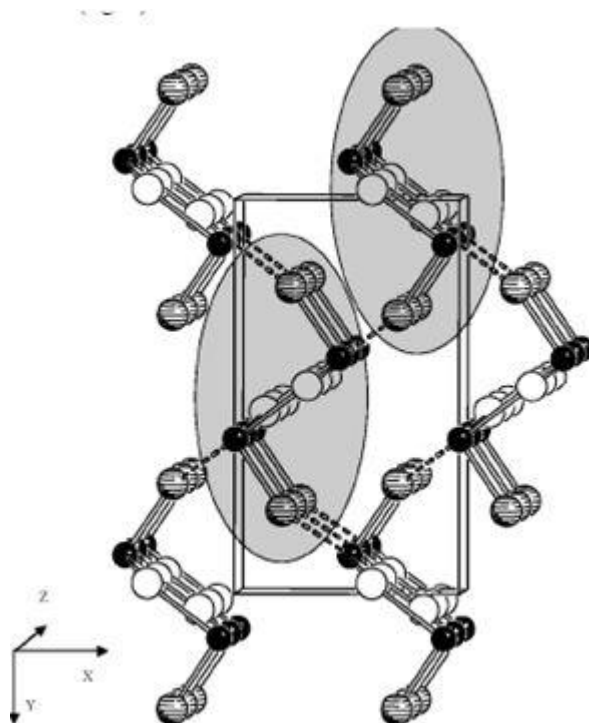


Figure 3. Représentation tridimensionnelle de la phase  $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$

### IV.2.4 La phase $\text{TeO}_2\text{-}\delta$ .

La phase cristallisée métastable  $\text{TeO}_2\text{-}\delta$  a été mise en évidence récemment lors d'études de cristallisation de verres riches en dioxyde de tellure dans les systèmes  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$  et  $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$  mais jamais à partir du verre pur de dioxyde de tellure [13]. L'étude structurale sur poudre a révélé qu'elle cristallise dans le système cubique avec un paramètre de maille  $a=5,691(1)\text{\AA}$  et  $Z=4$  motifs par maille.

Les caractéristiques cristallographiques de l'ensemble des variétés de  $\text{TeO}_2$  sont répertoriées dans le tableau 3.2 ci-après.

	Variété	Symétrie	Paramètres cristallins (Å)	Réf.
$\text{TeO}_2$	$\alpha$ paratellurite	Quadratique $P4_12_12$	$a = b = 4,8082$ (3) $c = 7,612$ (1)	[54]
	$\beta$ tellurite	Orthorhombique Pbca	$a = 12,035$ (6) $b = 5,464$ (3) $c = 5,607$ (3)	[55]
	Sous 19,8 kbars	Orthorhombique $P2_12_12_1$	$a = 4,6053$ (6) $b = 4,8557$ (6) $c = 7,5300$ (10)	[58]
	$\gamma$	Orthorhombique $P2_12_12_1$	$a = 4,898$ (3) $b = 8,576$ (4) $c = 4,351$ (2)	[56, 57]
	$\delta$	Cubique $Fm\bar{3}m$	$a = 5,691$ (1)	[56, 59]

Tableau 1. Données cristallographiques relatives aux diverses variétés polymorphiques de  $\text{TeO}_2$

### IV.3 Rappel sur les différentes coordinations du $\text{TeIV}$

L'atome de tellure  $\text{Te}^{\text{IV}}$  présente généralement trois types d'environnement : une bipyramide à base triangulaire  $\text{TeO}_4\text{E}$ , une pyramide à base triangulaire  $\text{TeO}_3\text{E}$  ou un polyèdre  $\text{TeO}_{3+1}\text{E}$ , amenant respectivement le tellure en coordinence 4, 3 ou 3+1.

Cette coordinence a été observée pour la première fois dans la paratellurite  $\text{TeO}_2 \alpha$  [15]. Cette variété  $\text{TeO}_2 \alpha$  a été affinée par Thomas[16]. Elle cristallise dans le système quadratique (groupe d'espace  $P4_12_12$ ) avec les paramètres de maille suivants :  $a = b = 4,8082(3)$  Å et  $c = 7,612(1)$  Å.

Le tellure est au centre d'une bipyramide trigonale  $\text{TeO}_4\text{E}$  avec deux atomes d'oxygène en position dite équatoriale et deux atomes d'oxygène en position dite axiale situés de part et

d'autre du plan équatorial. Le doublet électronique libre  $5s^2$  du tellure (E) occupe le troisième sommet équatorial.

Les deux liaisons équatoriales sont nettement plus courtes (1,878 Å) que les deux liaisons axiales (2,122 Å). De plus, les angles  $O_{eq} - Te - O_{eq}$  de l'ordre de  $100^\circ$  et  $O_{ax} - Te - O_{ax}$  de l'ordre de  $160^\circ$  sont inférieurs à ceux d'une bipyramide régulière, soit de  $120^\circ$  et  $180^\circ$  respectivement, rendant compte de la déformation angulaire due à l'existence du doublet électronique E. En effet, c'est l'activité stéréochimique de la paire libre (E) de chaque tellure qui, en repoussant deux des six atomes d'oxygène les plus proches, transforme l'octaèdre originel  $TeO_6$  en disphénoïde  $TeO_4$  et rompt de ce fait les liaisons par arêtes constitutives des chaînes de type rutile (le cation Ti se trouve au centre d'un octaèdre formé par six atomes d'oxygène), parallèles à l'axe quaternaire. Chaque oxygène étant commun à deux atomes de tellure, la paratellurite est constituée d'un enchaînement tridimensionnel d'entités  $TeO_4E$  liées par leurs sommets (Figure 4).

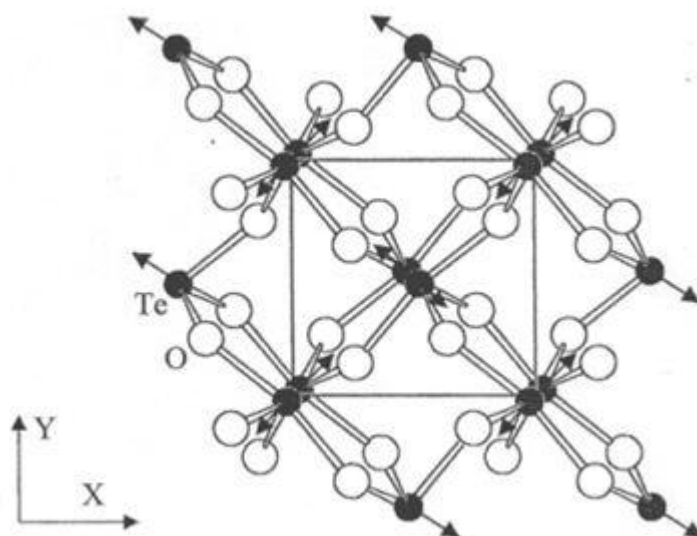


Figure 4. Le tellure, au sein d'un motif  $TeO_4E$ , est en coordinence 4.

### IV.3.1 TeIV en coordinence 3+1

La coordinence 3+1 est une coordinence intermédiaire entre les coordinences 4 et 3. Elle caractérise une nouvelle distribution des atomes d'oxygène autour de l'atome de tellure. Les deux atomes en position axiale – en coordinence 4 – ne sont plus symétriques par rapport au plan équatorial. En effet, une élongation d'une liaison  $Te - O_{ax}$  couplée au

raccourcissement de la liaison axiale opposée, déforme la bipyramide à base triangulaire (Figure 5). On parle alors d'entités  $\text{TeO}_{3+1}$ . La localisation de la paire électronique libre E dépend de la longueur des différentes liaisons Te – O. Un basculement de la paire libre peut être de ce fait possible, entraînant une augmentation progressive de son activité stéréochimique.

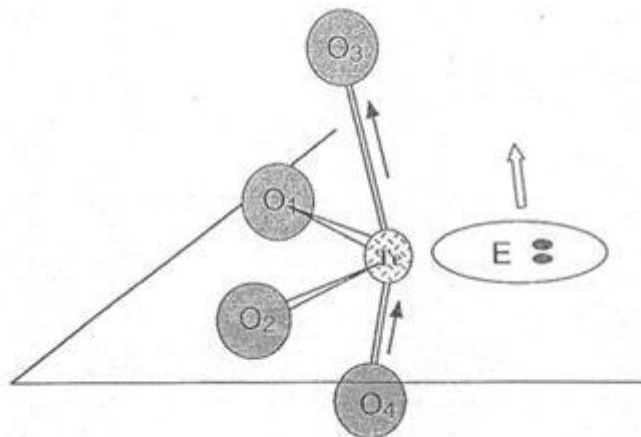


Figure 5. Représentation schématique du disphénoïde déformé  $\text{TeO}_{3+1}^E$

La variété métastable  $\text{TeO}_2 \gamma$  fait partie des composés présentant ce type de coordination 3+1. Cette variété a été mise en évidence au sein du laboratoire S.P.C.T.S par Blanchandin et al [17-20]. Elle est obtenue, plus ou moins bien cristallisée, au cours de la cristallisation entre  $300^\circ\text{C}$  et  $480^\circ\text{C}$  d'un verre pur de  $\text{TeO}_2$  ou riche en  $\text{TeO}_2$  contenant un pourcentage excédant rarement 20% d'ajout d'oxyde tel que  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{PbO}$  ...

$\text{TeO}_2 \gamma$  bien cristallisée, pratiquement pure (une faible quantité de  $\text{TeO}_2 \alpha$  a été détectée par diffraction des rayons X dans la poudre finale) a été obtenue en chauffant lentement jusqu'à  $440^\circ\text{C}$  puis en recuisant pendant 60 heures à cette température un échantillon vitreux contenant 5% en mole de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Cet échantillon a permis de réaliser une étude structurale sur poudre qui a montré que cette nouvelle phase cristallise dans le système orthorhombique selon le groupe d'espace  $\text{P2}_1\text{2}_1\text{2}_1$  avec les paramètres de maille suivants :  $a = 4,898(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 8,576(4) \text{ \AA}$  et  $c = 4,351(2) \text{ \AA}$  [18].

Plus récemment,  $\text{TeO}_2 \gamma$  bien cristallisée, pure (aucune autre variété tellurite n'a été détectée par diffraction des rayons X dans la poudre finale) a été obtenue en chauffant lentement jusqu'à  $320^\circ\text{C}$  puis en recuisant pendant 24 heures à cette température un échantillon vitreux contenant seulement 5% en mole de  $\text{PbO}$  [21].

L'environnement du tellure au sein de la variété métastable  $\text{TeO}_2 \gamma$  est représenté sur la Figure 6. Le tellure peut être considéré au centre d'un octaèdre très déformé dans lequel quatre atomes d'oxygène se situent à des distances comprises entre 1,86 et 2,20 Å et deux autres atomes d'oxygène à des distances plus grandes de 2,69 à 3,16 Å. Si ces deux atomes sont exclus, le polyèdre du tellure correspond alors à la traditionnelle bipyramide trigonale  $\text{TeO}_4\text{E}$  mais déformée, appelée encore bipyramide trigonale déformée  $\text{TeO}_{3+1}\text{E}$ , puisqu'une des deux liaisons axiales ( $\text{Te} - \text{O}(1)^1$ ) = 2,20 Å) est nettement plus longue que l'autre ( $\text{Te} - \text{O}(2)^1$ ) = 2,02 Å). Le troisième sommet équatorial est alors occupé par le doublet électronique E (Figure 7). Les entités  $\text{TeO}_{3+1}\text{E}$  liées par leurs sommets forment un réseau tridimensionnel visualisé sur la Figure 8. Ce réseau contient de larges tunnels pseudo rectangulaires vers le centre desquels sont dirigées les paires électroniques libres E du tellure. Ces entités  $\text{TeO}_{3+1}\text{E}$  liées par leurs sommets constituent des chaînes hélicoïdales infinies. Deux de ces chaînes se développant autour de l'axe  $2_1$  dans la direction Oz sont représentées sur la Figure 9.

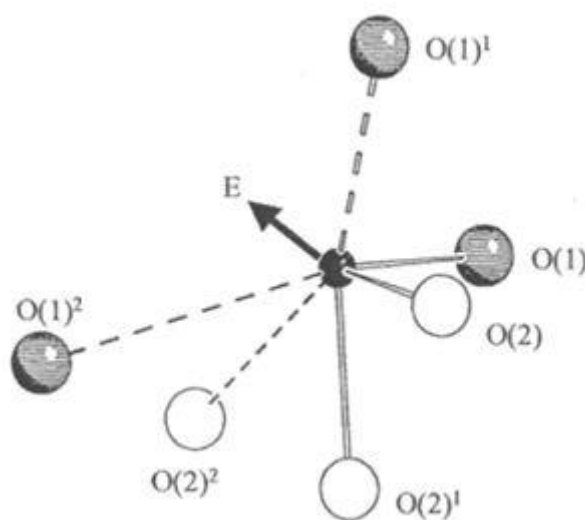


Figure 6. Environnement de l'atome de tellure dans  $\text{TeO}_2 \gamma$  (la flèche indique la direction de la paire libre E)



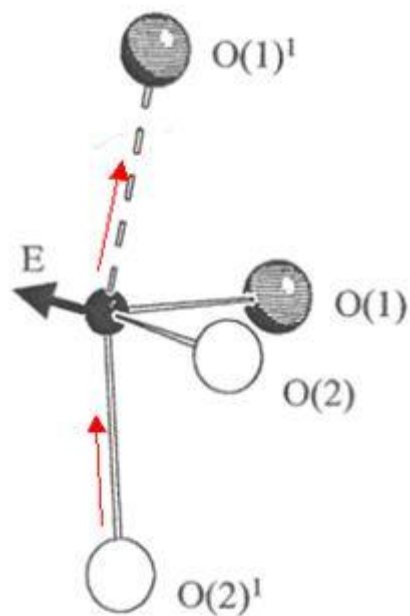


Figure 7. Représentation du polyèdre déformé de  $\text{TeO}_{3+1}\text{E}$  (la flèche indique la direction de la paire libre E)

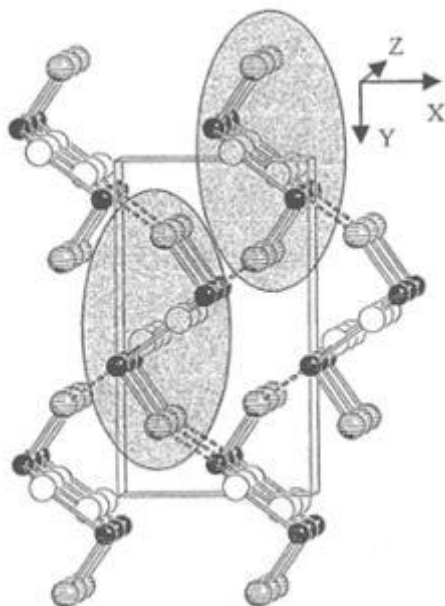


Figure 8. Représentation tridimensionnelle de l'enchaînement  $\text{TeO}_{3+1}\text{E}$  dans  $\text{TeO}_2 \gamma$

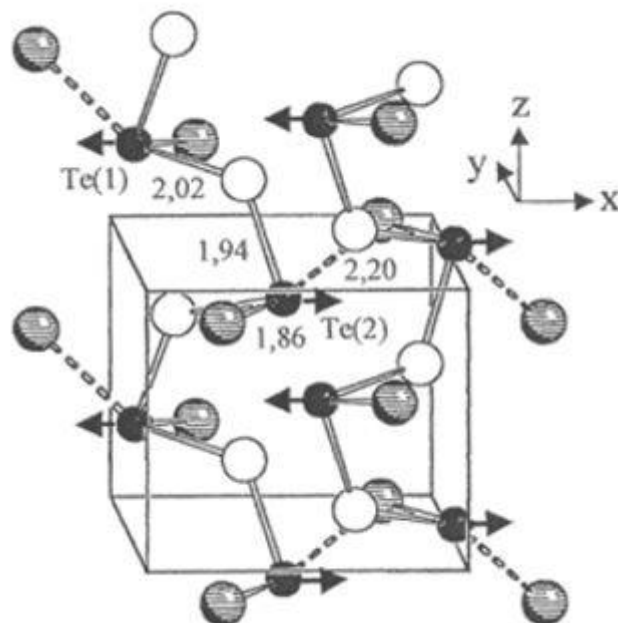


Figure 9. Représentation des deux chaînes correspondant aux parties grisées de la figure 8 dans  $\text{TeO}_2 \gamma$

L'étude comparative des structures de  $\text{TeO}_2 \gamma$  et  $\text{TeO}_2 \alpha$  révèle une certaine analogie dans leur constitution [18, 20]. Ces deux structures sont construites à partir d'entités quasi-similaires  $\text{TeO}_4\text{E}$  reliées entre elles par l'intermédiaire de ponts simples  $\text{Te} - \text{O}_{\text{ax}} - \text{Te}$ .  $\text{TeO}_2 \alpha$  contient cependant un seul type de pont simple essentiellement asymétrique (1,88 – 2,12 Å) constituant ainsi un réseau tridimensionnel régulier, alors que dans  $\text{TeO}_2 \gamma$ , les entités  $\text{TeO}_{3+1}\text{E}$  sont liées alternativement par des ponts relativement symétriques (1,94 – 2,02 Å) et des ponts asymétriques (1,86 – 2,20 Å), formant ainsi un réseau beaucoup moins régulier au sein duquel des pseudo-chaînes hélicoïdales peuvent être individualisées.

### IV.3.2 TeIV en coordinence 3.

Le tellure est considéré en coordinence 3 lorsqu'une distance  $\text{Te} - \text{O}_{\text{ax}}$  s'allonge et devient suffisamment grande pour que son interaction avec le tellure soit négligeable. Le groupement  $\text{TeO}_3\text{E}$  peut alors être décrit comme une pyramide à base triangulaire dont le sommet est occupé par l'atome de tellure, la base triangulaire contenant les atomes d'oxygène. La paire électronique libre E est dirigée perpendiculairement et à l'opposé de la base triangulaire (Figure 10).

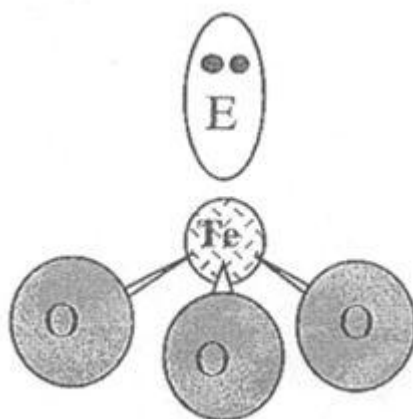


Figure 10. Représentation schématique de la pyramide trigonale  $\text{TeO}_3\text{E}$

Ce type de coordinence est rencontré dans différentes phases cristallisées telles que  $\text{Tl}_2\text{TeO}_3$ ,  $\text{PbTeO}_3$  et  $\text{BaTeO}_3$ .  $\text{Tl}_2\text{TeO}_3$  sera considérée comme phase de référence pour l'environnement pyramidal du tellure lors de l'étude structurale par spectroscopie d'absorption des rayons X et plus particulièrement par XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure) dans le chapitre IV. De symétrie orthorhombique et de groupe d'espace  $\text{Pbn}$ , la phase  $\text{Tl}_2\text{TeO}_3$  présente un empilement régulier de groupements pyramidaux isolés  $\text{TeO}_3$  [22, 23]. L'atome de tellure étant de coordinence 3, les distances  $\text{Te} - \text{O}$  au sein de l'entité  $\text{TeO}_3$  sont de 1,87 Å, 1,87 Å et 1,88 Å [24].

#### IV. 4 Synthèse des verres.

##### IV.4.1 Produits de départ.

Les produits de départ sont commerciaux mise à part l'oxybromure de lanthane qui a été produit au laboratoire de l'Université Rennes1. Les produits utilisés sont mentionnés au tableau 2.

Produits	origine	Qualité (%)
$\text{TeO}_2$	Alfa Aesar	99.99
$\text{LaOBr}$	laboratoire	-
$\text{NbCl}_5$	Prolabo	99
$\text{BiCl}_3$	Aldrich	>98
$\text{SrO}$	Fluka	>98
$\text{PbCl}_2$	Aldrich	>98
$\text{SrCl}_2$	Alfa Aesar	99+
$\text{AlCl}_3$	Prolabo	99

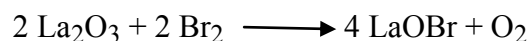
Tableau2. Produits de départ.

#### IV. 4. 2 Préparation de l'oxybromure de lanthane- LaOBr-

L'oxybromure de lanthane est préparé au sein des laboratoires de l'université Rennes1. Le processus d'obtention du LaOBr est illustre par les étapes suivantes :

##### A) Principe.

Les vapeurs de brome réagissent 450° C avec l'oxyde de lanthane  $\text{La}_2\text{O}_3$  pour donner l'oxybromure LaOBr suivant la réaction :



##### B) Appareil.

Le processus d'élaboration de LaOBr est illustré sur la Figure 11.

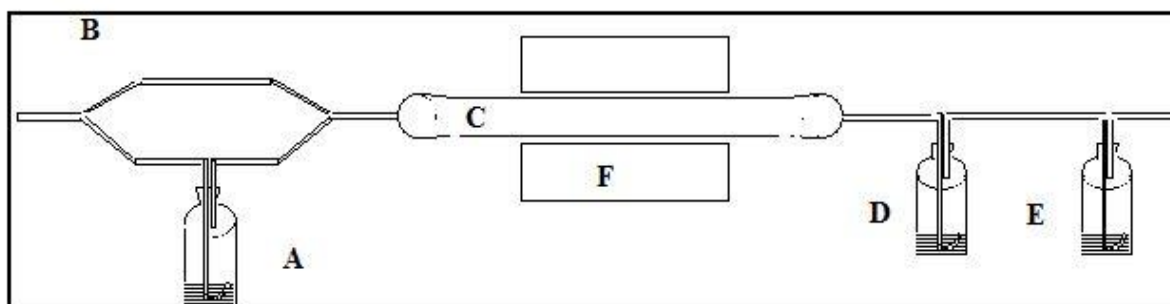


Figure 11. Cycle d'élaboration de LaOBr.

Un flacon A contient un peu de brome liquide. Une dérivation B permet d'envoyer directement l'azote dans le four. Le tube à réaction C placé dans le four F est suivi par deux laveurs : D contenant de la potasse diluée et E de la potasse concentrée. Les rodages sont enduits de graisse ; les conduits de polythène qui sont légèrement attaqués seront vérifiés et éventuellement remplacés avant chaque manipulation.

##### C) Mode opératoire.

- 1°) Prendre une nacelle en silice, la peser vide.
- 2°) Mettre environ 1,2 g de  $\text{La}_2\text{O}_3$  bien étalé sur tout le fond de la nacelle. Peser.
- 3°) Placer la nacelle dans le tube réactionnel. Maintenir la température à 450° C pendant trois heures, sous courant de brome.

4°) Laisser refroidir sous courant de brome, puis purger sous azote avant d'ouvrir le tube réactionnel. Peser la nacelle après réaction.

#### IV. 4. 3 Choix du creuset.

Le choix du creuset dépend aussi bien de la composition du verre à savoir la température de fusion du mélange et le temps de fusion, mais également de la réactivité des produits de départ avec le creuset lui-même. Les dimensions du creuset ont un impact sur les échanges du bain fondu avec l'atmosphère. A fin de choisir notre creuset de travail, nous avons réalisé deux fusions : une dans un creuset en alumine et l'autre avec un creuset en silice.

Une analyse par microscope électronique à balayage (EDS) a été effectuée au niveau des échantillons préparés. Les tableaux 3 et 4 montrent la composition chimique des verres, les Figure 12 et Figure 13 présentent les spectres des compositions chimiques de l'échantillon  $90\text{TeO}_2-10\text{LaOBr}$  en creuset d'alumine et silice respectivement. Nous avons constaté qu'il n'y a pas une grande contamination de l'échantillon par la silice, ce qui nous a ramené à choisir de travailler avec ce dernier (silice).

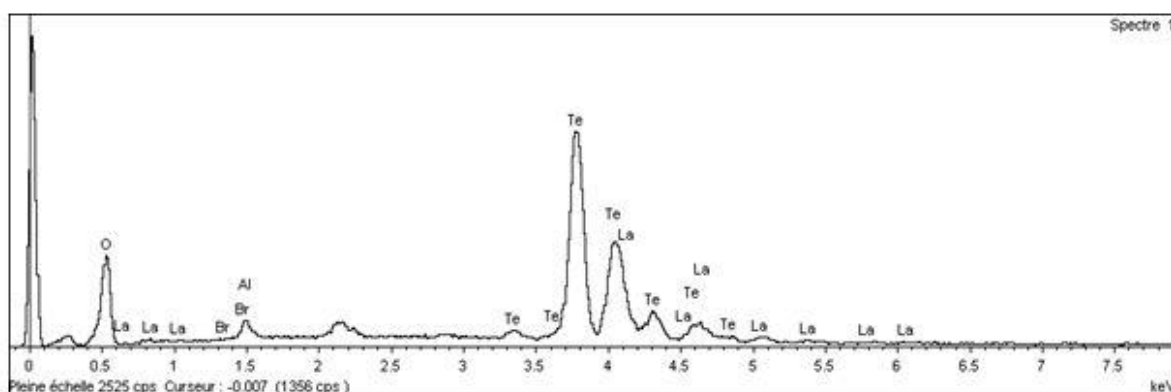


Figure 12. Spectres de la composition chimique de l'échantillon  $90\text{TeO}_2-10\text{LaOBr}$  (creuset en alumine)

Elément	%Masse	%Atomique
O K	13.01	52.47
Al K	2.03	4.86
Br L	0.10	0.08
Te L	77.26	39.07
La L	7.60	3.53
Totaux	100.00	

Tableau3. Analyse chimique de l'échantillon  $90\text{TeO}_2-10\text{LaOBr}$  (creuset en alumine).

Elément	%Masse	%Atomique
O K	15.76	59.60
Si K	0.04	0.08
Br L	2.45	1.86
Te L	74.12	35.14
La L	7.62	3.32
Totaux	100.00	

Tableau4. Analyse chimique de l'échantillon 90TeO<sub>2</sub>-10LaOBr (creuset en silice).

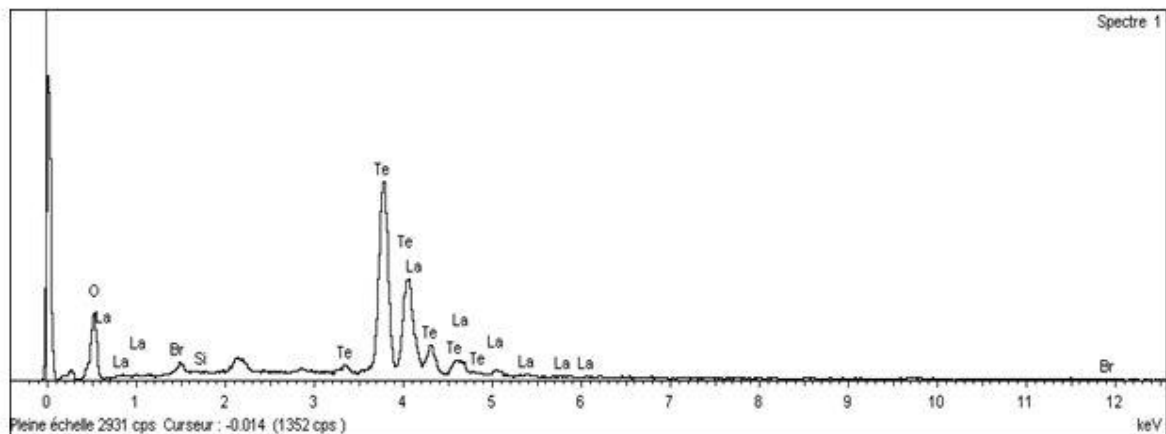


Figure 13. Spectres de la composition chimique de l'échantillon 90TeO<sub>2</sub>-10LaOBr ( creuset en silice)

## IV. 5 Résultats.

### IV. 5. 1 Systèmes binaire.

#### 1) Verre TeO<sub>2</sub>-LaOBr.

L'ajout de l'oxybromure de lanthane à l'oxyde de tellure est illustré par la Figure 14. Elle montre une zone rétrécie par rapport au verre TeO<sub>2</sub>-BiOCl. La courbe de DSC du verre 90TeO<sub>2</sub>-10LaOBr est représentée dans la Figure 15. Les températures caractéristiques sont indiquées dans le tableau 5.

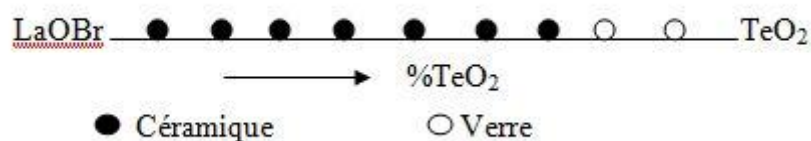
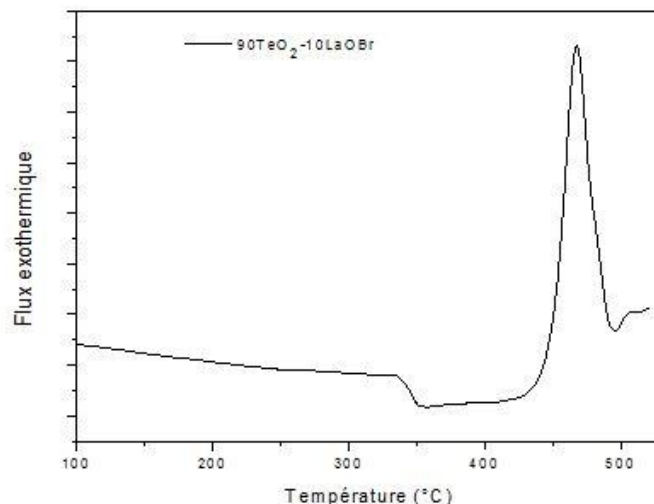


Figure 14. Domaine vitreux du système (100-x)TeO<sub>2</sub>-xLaOBr.

Figure 15. Courbe d'analyse thermique du verre 90TeO<sub>2</sub>-10LaOBr

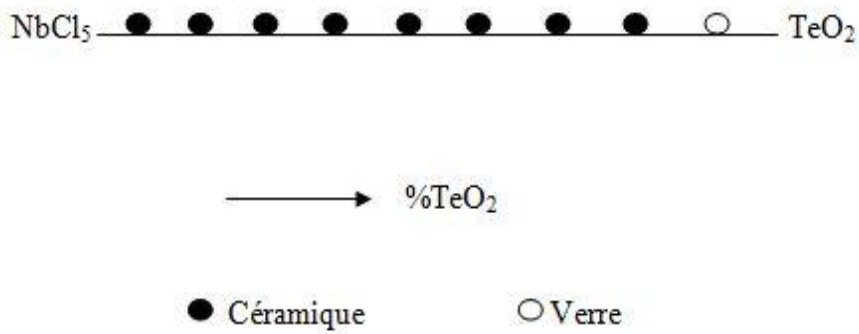
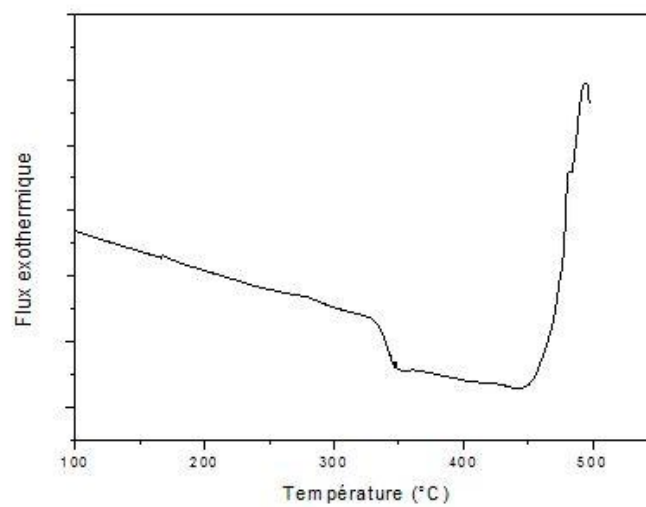
verre	T <sub>g</sub>	T <sub>x</sub>	T <sub>p</sub>	T <sub>x</sub> -T <sub>g</sub>
90TeO <sub>2</sub> -10LaOBr	322	425	451	103
80TeO <sub>2</sub> -20LaOBr	370	-	-	-

Tableau 5. Caractéristiques thermiques des verres (100-x)TeO<sub>2</sub>-xLaOBr.

## 2) Verre TeO<sub>2</sub>-NbCl<sub>5</sub>.

Les deux éléments Te et Nb ont fait l'objet d'étude de plusieurs recherches pour leurs propriétés optique non linéaires [25, 26]. l'existence d'un doublet non engagé 5S<sup>2</sup> dans la configuration électronique de Te<sup>4+</sup> d'une part, la configuration d0 du cation Nb<sup>5+</sup> d'autre part, peuvent expliquer les fortes non linéarités Kerr que présentent les verres contenant ces deux types d'entités [27].

Le chlorure de niobium a été ajouté à l'oxyde de tellure et nous avons trouvé un seul point vitreux de couleur orange (Figure 16). La Figure 17 représente la courbe DSC du verre 90TeO<sub>2</sub>-10NbCl<sub>5</sub>. Les caractéristiques thermiques sont mentionnées au tableau 6. Le facteur de stabilité est grand ce qui traduit la bonne résistance de ce verre à la dévitrification.

Figure 16. Domaine vitreux du système  $\text{TeO}_2\text{-NbCl}_5$ Figure 17. Courbe d'analyse thermique du verre  $90\text{TeO}_2\text{-}10\text{NbCl}_5$ .

verre	Tg (°C)	Tx (°C)	Tp (°C)	Tx-Tg	d (g/cm <sup>3</sup> )
$90\text{TeO}_2\text{-}10\text{NbCl}_5$	332	480	-	147	5,32

Tableau 6. Caractéristiques thermiques des verres  $(100\text{-}x)\text{TeO}_2\text{-}10\text{NbCl}_5$ .

### 3) Binaire $\text{TeO}_2\text{-BiOCl}$ .

Le chlorure de bismuth  $\text{BiCl}_3$  qui, du fait de l'exposition à l'humidité, a évolué pour former l'oxychlorure de bismuth «  $\text{BiOCl}$  », a été associé à l'oxyde  $\text{TeO}_2$ . Le domaine vitreux est représenté dans la Figure 18. Les verres sont de couleur jaune clair. La figure 19 représente les courbes DSC caractéristiques thermiques du système  $(100\text{-}x)\text{TeO}_2\text{-}x\text{BiOCl}$ .



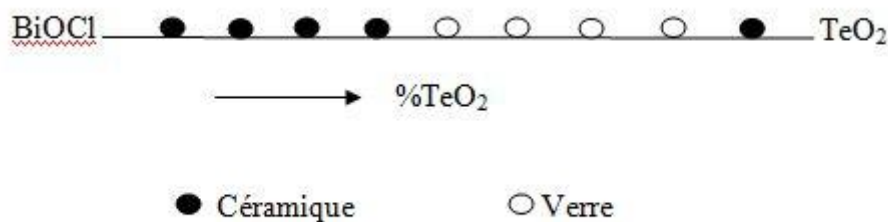


Figure 18. Domaine vitreux du système  $(100-x)\text{TeO}_2-x\text{BiOCl}$ .

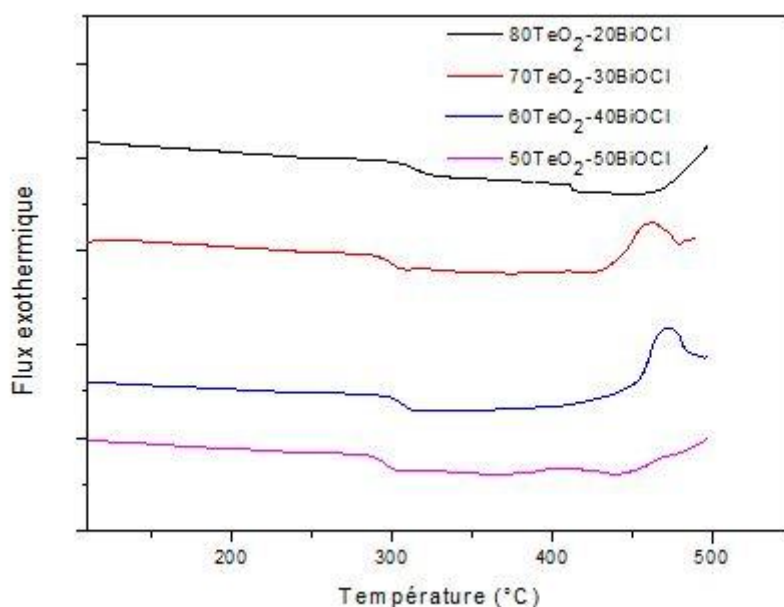


Figure 19. Courbe d'analyse thermique des verres  $(100-x)\text{TeO}_2-x\text{BiOCl}$ .

Dans ce système vitreux  $\text{TeO}_2\text{-BiOCl}$ , on peut observer que la substitution progressive de  $\text{TeO}_2$  par  $\text{BiOCl}$  de 0,2 à 0,5, provoque une légère diminution de la rigidité du réseau de verre. D'une part, l'addition du  $\text{BiOCl}$  dans le  $\text{TeO}_2$  diminue la concentration de la liaison  $\text{Te-O}$ ; en outre, le  $\text{Cl}^-$  peut entrer dans le réseau  $\text{TeO}_4$  par substitution de  $\text{O}^{2-}$  et ouvre la liaison d'oxygène du  $\text{Te-O-Te}$ , ce qui diminue la rigidité du réseau  $\text{TeO}_4$ . C'est ce que traduit par la diminution de la  $T_g$  [28] (tableau 7).

Verres	Tg (°C)	Tx (°C)	Tp (°C)	Tx-Tg	d (g/cm <sup>3</sup> )
80TeO <sub>2</sub> -20BiOCl	303	463	-	-	5,391
70TeO <sub>2</sub> -30BiOCl	297	445	473	147	5,521
60TeO <sub>2</sub> -40BiOCl	291	430	462	138	5,666
50TeO <sub>2</sub> -50BiOCl	285	386	-	-	5,758

Tableau 7. Caractéristiques thermiques du système (100-x)TeO<sub>2</sub>-xBiOCl.

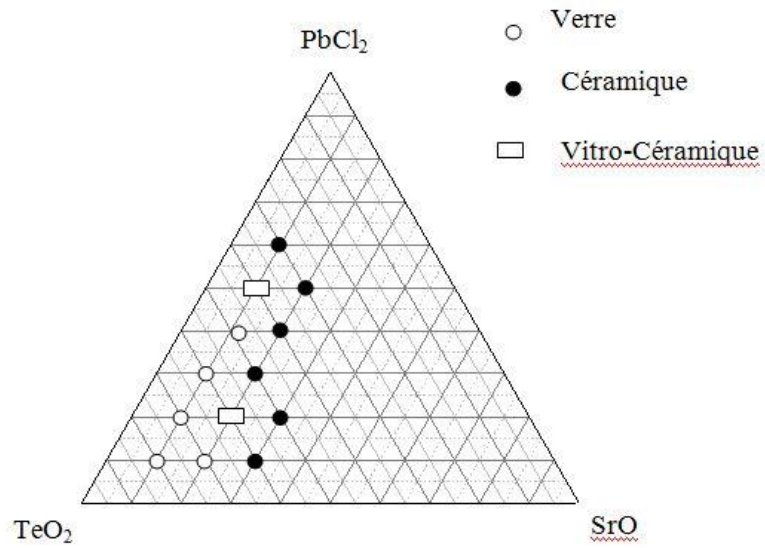
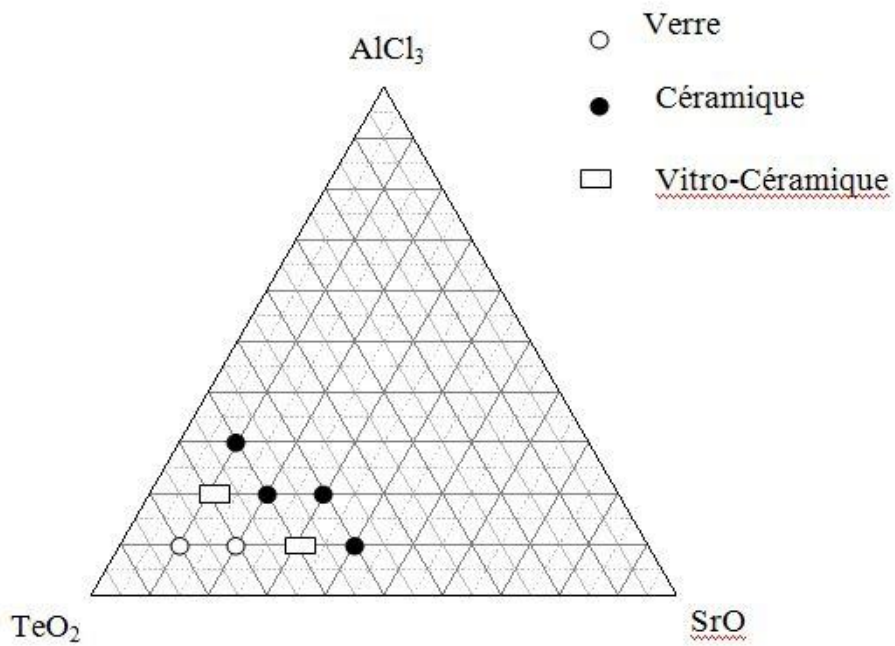
#### IV. 5. 2 Systèmes ternaire.

Dans la recherche de nouveaux systèmes vitreux à base d'oxyde de tellure, on a introduit des chlorures ainsi que des oxydes. Les figures Figure 21, Figure 22 et 22 représentent les domaines vitreux des systèmes : TeO<sub>2</sub>-SrO-PbCl<sub>2</sub>, TeO<sub>2</sub>-SrO-AlCl<sub>3</sub> et TeO<sub>2</sub>-SrCl<sub>2</sub>-NbCl<sub>5</sub>. La substitution du PbCl<sub>2</sub> par AlCl<sub>3</sub> provoque une diminution du domaine vitreux. Cette situation est due à la diminution de la concentration d'un agent vitrifiant à savoir le chlorure de plomb.

Les caractéristiques thermiques de quelques verres des systèmes élaborés sont rapportées dans le tableau 8.

verres	Tg (°C)	Tx (°C)	Tp (°C)	Tx-Tg
80TeO <sub>2</sub> -10SrO-10PbCl <sub>2</sub>	288	404	-	-
70TeO <sub>2</sub> -10SrO-20PbCl <sub>2</sub>	307	450	484	142
80TeO <sub>2</sub> -10SrCl <sub>2</sub> -10NbCl <sub>5</sub>	312	346	361	34
80TeO <sub>2</sub> -10SrO-10AlCl <sub>3</sub>	338	467	482	129

Tableau 8. Caractéristiques thermiques des systèmes ternaires.

Figure 20. Domaine vitreux du système  $\text{TeO}_2\text{-SrCl}_2\text{-PbCl}_2$ .Figure 21. Domaine vitreux du système  $\text{TeO}_2\text{-SrO-AlCl}_3$ .

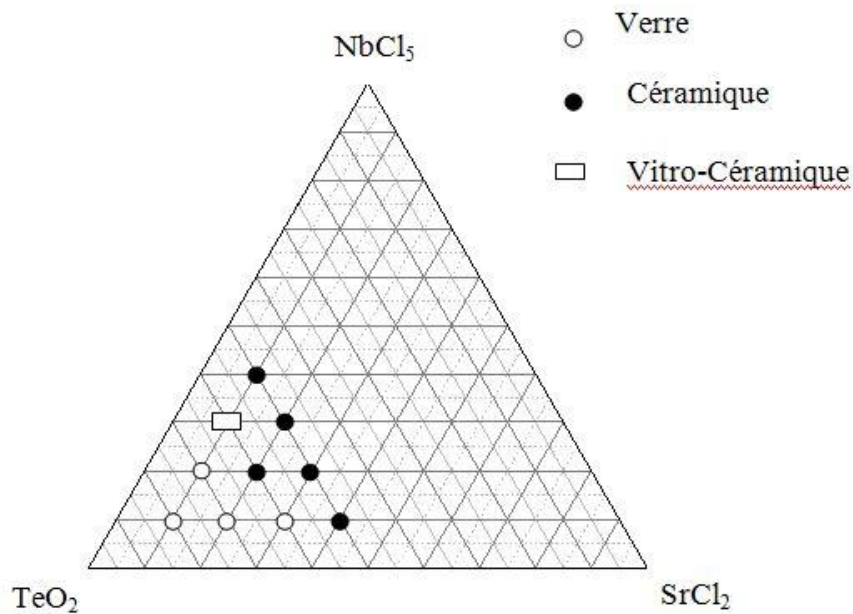


Figure 22. Domaine vitreux du système  $\text{TeO}_2\text{-SrCl}_2\text{-NbCl}_5$ .

#### IV.6 Conclusion.

Les verres d'oxyde de tellure présentent des propriétés particulières, à savoir un indice de réfraction élevé, de basses températures caractéristiques et une haute susceptibilité non linéaire d'ordre trois.

Ce travail a porté sur la synthèse de nouveaux verres à base d'oxyde de tellure que ce soit dans des systèmes binaires ou ternaires. Des analyses thermiques de quelques verres ont montré une bonne stabilité de ces derniers.

Compte tenu de leur stabilité et de leur large domaine de transparence, ces verres de composition originale constituent une matrice d'accueil prometteuse pour des lanthanides afin de réaliser des composants optiques actifs.

#### IV.7 Bibliographie.

1. B., S.B.a.B., Crystal structure of tellurium dioxide. Collection of Czechoslovak Chemical Communications, 1949. 116: p. 595-607.
2. Leciejewicz J., The crystal structure of tellurium dioxide. A redetermination by neutron diffraction. Zeitschrift für Kristallographie, 1961. 116: p. 345-353.

3. O., L., Refinement of the structure of tellurium dioxide. *Acta Chemica Scandinavica*, 1968. 22(3): p. p.977-982.
4. P.A., T., The crystal structure and absolute optical chirality of paratellurite,  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub>. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 1988. 21(25): p. p.4611-4627.
5. Lemos V., C.F., and Cardona M., Atomic motions corresponding to zone center phonons in paratellurite. *Physics Status Solidi B*, 1978. 88: p. P. 199.
6. Mirgorodsky A.P., M.-M.T., Champarnaud J.C., Thomas P., and Frit B., Dynamics and structure of TeO<sub>2</sub> polymorphs : model treatment of paratellurite and tellurite; Raman scattering evidence for new  $\alpha$  and  $\beta$ -phases. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2000. 61: p. P. 501-509.
7. Yakovlev D.S., M.A.P., Tulub A.V., and Shchegolev B.F., Nonempirical calculation of linear and nonlinear polarizability of TeO<sub>2</sub>-based molecular clusters and piezoelectric properties of crystalline tellurium oxide. *Physical and Spectroscopy*, 2002. 92(3): p. p.493-498.
8. Noguera O., 2003, Thèse de l' Université de Limoges.
9. H., B., Verfeinerung der Kristallstruktur von tellurit, dem rhombischen TeO<sub>2</sub>. *Zeitschrift für Kristallographie*, 1967. 124: p. p.228-237.
10. Blanchandin, S., P. Marchet, P. Thomas, J.C. Champarnaud-Mesjard, B. Frit, and A. Chagraoui, New investigations within the TeO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> system: phase equilibrium diagram and glass crystallization. *Journal of Materials Science*, 1999. 34(17): p. p.4285-4292.
11. Champarnaud-Mesjard, J.-C., S. Blanchandin, P. Thomas, A.P. Mirgorodsky, T. Merle-Mejean, and B. Frit, Crystal structure, Raman spectrum and lattice dynamics of a new metastable form of tellurium dioxide :  $\gamma$ -TeO<sub>2</sub>. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2000. 61: p. p.1499-1507.
12. Blanchandin, S., P. Thomas, P. Marchet, J.C. Champarnaud-Mesjard, and B. Frit, Equilibrium and non equilibrium phase diagram within the TeO<sub>2</sub> rich part of TeO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system. *Journal of Materials Chemistry*, 1999. 9: p. p1785-1788.
13. Blanchandin, S., 2000, p. 150, Editor thèse de l'Université de Limoges.
14. NOGUERA, O., 2003, thèse de l'universite de Limoges.
15. Lindqvist, O., *Act. Chem. Scand.*, 1968. 22: p. 977-982.
16. Thomas, P.A., *J. of Phys. C : Solid State Phys.*, 1988. 21: p. 4611-4627.
17. S. Blanchandin, P.M., P. Thomas, J.C. Champarnaud-Mesjard, B. Frit, A. Chagraoui, *J. Mater. Sci.*, 1999. 34: p. 4285-4292.

18. J.-C. Champarnaud-Mesjard, S.B., P. Thomas, T. Merle-Mejean, B. Frit, *J. Phys. Chem. Solids*, 2000. 61: p. 1499-1507.
19. S. Blanchandin, P.T., P. Marchet, J.C. Champarnaud-Mesjard, B. Frit, *J. of Mat. Chem.*, 1999. 9: p. 1785-1788.
20. Blanchandin, S., 2000, Thèse Université de Limoges.
21. Dutreilh-Colas, M., 2001, Thèse Université de Limoges.
22. B. Frit, R.P., *Rev. Chim. Min.*, 1977. t14: p. 300-310.
23. B. Frit, D.M., P. Thomas, J.-C. Champarnaud-Mesjard, , *Z. Kristall.*, 1999. 214: p. 439-440.
24. LASBRUGNAS, C., 2004, thèse de l'universite de Limoges.
25. Lines M. E. & al, *Phy. Rev.*, 1991. n°14: p. 11978.
26. Vogel E.M & al, *J Non-Cryst Solids.*, 1989. 107: p. 244.
27. Hoon et al, *proceed. Internat. conf. of science and technology of new glasses Tokyo.* 1991.
28. Guonian Wang, J.Z., Shixun Dai, Lei Wen, Jianhu Yang, Zhonghong Jiang, *Journal of Molecular Structure*, 2005. 750: p. 1-6.