ETUDE STRUCTURALE DES VERRES ALUMINOFLUOROBERYLLES

Jean-Jacques Videau, Josik Portier, B. Piriou

► To cite this version:

Jean-Jacques Videau, Josik Portier, B. Piriou. ETUDE STRUCTURALE DES VERRES ALUMINOFLUOROBERYLLES. Journal de Physique Colloques, 1982, 43 (C9), pp.C9-223-C9-229. 10.1051/jphyscol:1982940 . jpa-00222469

HAL Id: jpa-00222469

<https://hal.science/jpa-00222469>

Submitted on 1 Jan 1982

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.

ETUDE STRUCTURALE DES VERRES ALUMINOFLUOROBERYLLES

J.J. Videau*, J. Portier* et B. Piriou**.

*Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, 351 cours de la Libération, 33405 Talence Cedex, France

**Laboratoire des Eléments de Transition dans les Solides du CNRS, 1, place A. Briand, 92190 Meudon-Bellevue, France

Résumé. - Des verres aluminofluorobéryllés (ABF) ont été obtenus dans le système quaternaire $\text{BaF}_2\text{-CaF}_2\text{-AlF}_3\text{-BeF}_2$. Leur structure a été étudiée par RPE, FLN et par spectroscopie Raman. Dans ces verres trois types de groupements formateurs sont présents : (AlF_6) , (AlF_4) et (BeF_4) . Des chaînes $(\text{AlF}_5)_n$ sont pontées par des tétraèdres (BeF_4) et (AlF_4) en faible quantité. Les tétraèdres (BeF_4) sont présents sous forme d'espèces plus ou moins polymérisées $(\text{Be}_n\text{F}_{3n+1})^{(n+1)-}$. Ces verres doivent être distingués des matériaux riches en $\text{BeF}_2(\text{BF})$ dont le réseau formateur homologue de celui de la silice vitreuse est constitué de tétraèdres (BeF_4) liés par leurs sommets.

Abstract. - Aluminium fluoroberyllate glasses (ABF) obtained in the vitreous state from the quaternary system $\text{BaF}_2\text{-CaF}_2\text{-AlF}_3\text{-BeF}_2$ have been studied by EPR, FLN and by Raman spectroscopy. In these glasses, three types of network forming groups are present : (AlF_6) , (AlF_4) and (BeF_4) . $(\text{AlF}_5)_n$ chains are cross-linked with (AlF_4) in small amount and with (BeF_4) tetrahedra. These fluoroberyllate tetrahedra are present as a more or less polymerised species $(\text{Be}_n\text{F}_{3n+1})^{(n+1)-}$. These ABF glasses must be distinguished from those rich in BeF_4 groups. The network of fluoroberyllate glasses is constituted of corner-linked (BeF_4) tetrahedra.

1. Introduction. - Des études récentes nous ont permis de mettre en évidence de nouveaux verres aluminofluorobéryllés désignés sous le terme "verre ABF". Les études optiques de ces verres dopés au néodyme ont montré qu'ils possédaient des caractéristiques optiques supérieures aux matrices vitreuses fluorobéryllées (BF) antérieurement étudiées (1). En conséquence, ces verres riches en fluorure d'aluminium pouvaient posséder une structure différente de celle des verres fluorobéryllés classiques. Il nous a donc paru intéressant d'en entreprendre l'étude structurale en nous appuyant sur des techniques telles que la RPE, la "Fluorescence Line Narrowing" (FLN) couplée à la spectroscopie résolue dans le temps (S.R.T.) et la diffusion Raman, méthode très appropriée pour mettre en évidence les divers motifs structuraux constituant ce type de matériaux.

2. Synthèse et domaine vitreux. - Des mélanges de $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$, AlF_3 , CaF_2 et BaF_2 ont été préparés. Après décomposition de $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ le mélange est porté à la fusion, homogénéisé puis soit coulé dans des moules de laiton préchauffés, soit trempé à l'eau. Dans le premier cas les pièces de verres sont recuites puis refroidies très lentement.

L'étude du domaine vitreux dans le système quaternaire $\text{BaF}_2\text{-CaF}_2\text{-AlF}_3\text{-BeF}_2$ est donnée à la figure 1 sous la forme de cinq coupes (a, b, c, d, e) à l'échelle du tétraèdre régulier pour cinq différentes teneurs en BeF_2 . Les plus vastes domaines (traits pleins) correspondent aux limites de vitrification observées lorsque le verre est préparé par trempé à l'eau. Les domaines plus restreints inclus dans les précédents (traits pointillés) correspondent à des échantillons élaborés par coulée en moule préchauffé. On remarque que la surface occupée par ces derniers passe par une valeur maximale pour un taux de BeF_2 de 30 mole % environ.

Fig. 1 - Domaines vitreux dans le système quaternaire $\text{BaF}_2\text{-CaF}_2\text{-AlF}_3\text{-BeF}_2$ pour cinq coupes différentes, parallèles au plan de base $\text{BaF}_2\text{-CaF}_2\text{-AlF}_3$. Les domaines indiqués sont relatifs soit à une trempe à l'eau (traits pleins), soit à une coulée en moule préchauffé (pointillés).

3. RPE. - L'étude par RPE a porté sur le verre de formule $\text{Ba}_{15}\text{Ca}_{28}\text{Al}_{30}\text{Be}_{27}\text{F}_{230}$ à concentration variable de Mn^{2+} (0,15 mole %, 0,50 mole %, 1 mole %) introduit sous forme de MnF_2 .

3.1. Résultats expérimentaux. - La figure 2 représente les spectres obtenus à partir d'un appareil BRUKER ER 200 tt fonctionnant en bandes X (9,75 GHz) à température ambiante pour les trois compositions étudiées.

Fig. 2 - Spectres RPE de verres ABF dopés à MnF_2
a - 1 mole %
b - 0,5 mole %
c et c' - 0,15 mole %

Pour une concentration molaire de 1% le spectre est constitué d'un massif relativement mal résolu. Il correspond à la superposition de raies hyperfines ; l'élargissement de celles-ci étant due à une contribution dipolaire (interaction entre ions manganèse). Le centre du spectre correspond à une valeur de g très proche de 2,00. Pour un dopage de 0,5 mole % le spectre centré sur $g \approx 2,00$ est partiellement résolu et il y a apparition des 6 raies de la structure hyperfine. Le calcul donne une valeur de A (paramètre de couplage hyperfin) ≈ 97 G. Dans la portion du spectre obtenue pour des champs plus faibles, on remarque un massif dont le maximum est situé vers une valeur de $g_{\text{eff}} \approx 3,6$. Pour la concentration la plus

faible en manganèse (0,15 mole %), une meilleure résolution est obtenue pour le spectre centré sur $g = 2$. La valeur de A varie peu : 98 G. Dans la partie du spectre à champ faible on constate l'apparition d'une raie centrée sur $g_{\text{eff}} = 4,28$, large de 70 G environ et non résolue (pas de structure hyperfine).

3.2. Interprétation et discussion. - Le spectre centré sur $g = 2$ correspond à celui d'un ion Mn^{2+} dans un site dont les termes D et E de l'hamiltonien sont traités comme perturbation de l'interaction Zeeman. Son importance montre que la majeure partie des ions Mn^{2+} introduits adoptent une symétrie cubique. En comparant les rayons ioniques de Ca^{2+} , Mn^{2+} et Al^{3+} et en tenant compte de la valeur importante de A qui dénote une forte ionicité de la liaison avec les ligandes, on serait tenté de penser que les ions Mn^{2+} se substitueraient en majorité aux ions Ca^{2+} . Les valeurs de g_{eff} correspondant à des champs plus faibles indiquent que leur faible quantité d'ions Mn^{2+} se placent dans d'autres sites relativement distordus. $g_{\text{eff}} = 4,28$ révèle pour ceux-ci une forte distortion rhombique (C_{2v}) correspondant à une valeur importante de E ($D = 0$) (2, 3). Le massif correspondant à $g = 3,6$ provient de la distribution aléatoire des ions Mn^{2+} dans des sites C_{2v} comme l'avaient déjà observé GRISCOM D.C. et al dans les verres boratés (3).

4. FLN et spectroscopie résolue dans le temps. - L'étude par FLN et SRT, effectuée à 20 K, a porté sur le verre de composition $\text{Ba}_{15}\text{Ca}_{27}\text{Al}_{35}\text{Be}_{25}\text{F}_{235}$. Il est dopé avec 1 mole % de EuF_3 . Le dispositif expérimental est identique à celui qui a été utilisé lors d'études précédentes (4).

4.1. Résultats expérimentaux. - Les excitations sélectives d'énergie croissante ont été faites dans la bande d'absorption relative à la transition dipolaire électrique $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$.

Nous avons enregistré les spectres d'émission qui en résultaient pour les transitions non résonnantes $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ et $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (fig. 3). La courbe (b) fait apparaître une bande étroite vers 5900 Å, composée de trois raies fines correspondant à la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, ainsi qu'une bande non résolue, centrée à 6150 Å, relative à la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Au fur et à mesure que l'énergie d'excitation s'élève, les raies de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ deviennent plus intenses tout en restant

Fig. 4 - Spectres d'émission de Eu^{3+} , pour le verre ABF à 20 K, résolus dans le temps pour une excitation unique ($\lambda_{\text{exc.}} = 5778 \text{ Å}$).

Fig. 3 - Spectres d'émission de Eu^{3+} pour le verre ABF, étudié à 20 K ($t = 0,5 \text{ ms}$), en fonction de la longueur d'onde d'excitation sélective dans la bande d'absorption $^7F_0 \rightarrow ^5D_0$.

équidistantes. Au delà de l'excitation à 5777 Å (d), les deux composantes de plus faible énergie s'élargissent en présentant des épaulements de plus en plus marqués. La composante de plus forte énergie diminue légèrement d'intensité, mais reste fine. La bande correspondant à la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ subit également une évolution en fonction de la longueur d'onde d'excitation. Cependant, les variations observées sont moins caractéristiques que pour la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$. L'enregistrement des spectres d'émission, pour une énergie d'excitation constante ($\lambda_{exc} = 5778$ Å) a été effectué à intervalles de temps variables (fig. 4). Ces spectres ne laissent apparaître aucune variation sensible de la position des trois raies relatives à la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$. On constate cependant, une évolution de l'intensité de celles-ci en fonction de la durée de l'observation. Le profil des raies situées entre 5900 et 5950 Å s'affine, tandis que celui à 5860 Å ne subit aucune modification.

4.2. Interprétation et discussion. - La présence simultanément de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ et de trois composantes STARK pour la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ permet de situer l'ion Eu^{3+} dans un site de symétrie C_{2v} . L'évolution du profil, de la résolution de ces composantes ainsi que de leurs éclatements en fonction de l'énergie d'excitation croissante laisse supposer que nous sommes en présence d'un passage progressif d'une famille de sites homogènes (site I) de symétrie C_{2v} à une autre famille possédant une plus large distribution (sites II), de même symétrie mais avec forte distortion.

La taille de l'ion Eu^{3+} est très voisine de celle de l'ion Ca^{2+} , mais beaucoup plus petite que celle de l'ion Ba^{2+} . Il est donc possible que les deux familles de sites, I et II, proviennent respectivement de la substitution d'ions Ca^{2+} et d'ions Ba^{2+} par les ions Eu^{3+} . Cette hypothèse pourrait être renforcée par le fait que dans la bande inhomogène $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, l'émission des ions Eu^{3+} dans les sites I s'effectue à une énergie plus faible que celle des sites II: la liaison Ca-F est effectivement moins ionique que la liaison Ba-F. Ces positions correspondent d'ailleurs à celles déterminées par P. VALON et al dans $\text{BaCaLu}_2\text{F}_{10}$ où les ions Eu^{3+} occupent simultanément aussi les sites de calcium et du baryum (5).

L'étude de l'émission résolue dans le temps pour une excitation commune des deux espèces de sites met en évidence un transfert d'énergie non radiatif entre les deux familles de sites (fig. 4). Nous n'observons en effet aucun déplacement de la position des composantes STARK. De plus, celles-ci s'homogénéisent pour des observations à des temps longs. Ce transfert semble d'effectuer des sites les plus ioniques (sites II) vers les plus covalents (sites I). Il est très important, car nous n'observons qu'une très faible émission pour les ions Eu^{3+} en sites II.

5. Diffusion Raman. - L'étude a été entreprise sur les quatre compositions de verres regroupées sur le tableau I (6).

N°	Compositions	Al/Be
1	$\text{Ba}_{15}\text{Ca}_{25}\text{Al}_{40}\text{Be}_{20}\text{F}_{240}$	1
2	$\text{Ba}_{15}\text{Ca}_{25}\text{Al}_{30}\text{Be}_{30}\text{F}_{230}$	1
3	$\text{Ba}_{15}\text{Ca}_{20}\text{Al}_{25}\text{Be}_{40}\text{F}_{225}$	0,62
4	$\text{Ba}_{11}\text{Ca}_{20}\text{Al}_{23}\text{Be}_{46}\text{F}_{223}$	0,5

Tableau I - Composition des verres ABF étudiés.

5.1. Résultats expérimentaux. - Les spectres correspondant aux polarisations parallèle et croisée sont représentés sur la figure 5. La présence de BeF_2 se manifeste par une bande totalement polarisée dont l'intensité et la fréquence croît et décroît respectivement avec sa teneur (505 cm^{-1} , 495 cm^{-1} , 495 cm^{-1} , 490 cm^{-1} pour les verres 1, 2, 3, 4). Sur les flancs de cette large bande on note la présence de deux épaulements totalement polarisés à 620 et 560 cm^{-1} .

Fig. 5 - Spectres de diffusion Raman des verres ABF 1-4. Partie supérieure spectre VV, partie inférieure spectre VH
* raies parasites (plasma laser).

5.2. Interprétation et discussion. - Par comparaison avec la cryolithe (7) et les bains fondus d'alumino-fluorure (8), l'épaulement à 560 cm^{-1} provient du mode totalement symétrique $\nu_1(\text{AlF}_6^{3-})$. L'étude précédente de verres alumino-fluorés (9) renforcée par la nature acide du milieu des verres ABF nous ont permis d'attribuer l'épaulement à 620 cm^{-1} à $\nu_1(\text{AlF}_4^-)$.

Les travaux sur des verres multicomposants riches en BeF_2 (10, 11), des bains fondus fluorobéryllés (12, 13) et les calculs de dynamique moléculaire ont permis d'admettre que d'une part les modes $\nu_1(A_1)$ et $\nu_3(A_1)$ des mono et dimères béryllés dominent toujours dans les spectres Raman, d'autre part, que la fréquence du mode décroît avec la polymérisation (tableau II). Nous avons donc pu attribuer la bande

Modes(cm^{-1})	NaF-LiF- BeF_2		Phases cristal-
	Verre	Fonte	lisées
$\nu_1(\text{BeF}_4)^{2-}$	565 ^b	547 ^a 550 ^b	560 ^a
$\nu_3(\text{Be}_2\text{F}_7)^{3-}$	530 ^b	522 ^b	520 ^b

Tableau II - Fréquence du mode A_1 le plus actif en diffusion Raman des espèces BeF_4^{2-} et $\text{Be}_2\text{F}_7^{3-}$ dans diverses phases fluorobéryllées

^a d'après QUIST et al (12)

^b d'après TOTH et al (13)

Figure 6 - Relations entre les fréquences de vibrations Be-F du mode symétrique le plus actif en diffusion Raman et le rapport atomique F/Be pour divers composés fluorobéryllés

• bains fondus LiF-BeF_2 (12, 13)
o entités libres $(\text{BeF}_4)^{2-}$ - $(\text{Be}_2\text{F}_7)^{3-}$ - $(\text{Be}_3\text{F}_{10})^{4-}$ (13)
Δ verres NaF-LiF-BeF_2 (13)
+ verre BeF_2 (10, 14).

voisine de 500 cm^{-1} à des arrangements autour du béryllium et de plus mesurer le degré moyen de polymérisation dans les verres ABF grâce à la courbe de la figure 6. Si on néglige l'interaction avec les groupements aluminofluorés (peu de liaisons Al-F-Be) on peut en déduire la présence de polymères $\text{Be}:(\text{Be}_n\text{F}_{3n+1})^{(2+n)-}$. La valeur moyenne de l'indice n serait voisine de 10 (tableau III, 3ème colonne). Dans ces conditions, compte tenu des atomes de fluor restant pour la coordination de l'aluminium, on peut également exclure l'existence d'un réseau tridimensionnel d'octaèdres (AlF_3) (tableau III, 4ème colonne).

Verre	Fluor total F/Be	F/Al	Fluor distribué F/Be*	F/Al*
1	12	6	3,25	4,4
2	7,7	7,7	3,1	4,6
3	5,6	9	3,1	4,0
4	4,85	9,70	3,05	3,6
Verre AF(9)	-	6	-	6
Verre FB(11)	3,7	18,3	-	6

Tableau III - Evolution des compositions des verres ABF

* Valeurs limites en l'absence de liaisons mixtes Al-F-Be (voir texte).

En fait la présence d'aluminium tétracoordonné et très vraisemblablement l'existence des liaisons mixtes Al-F-Be ne peuvent qu'accroître ces rapports qui deviennent alors compatibles avec l'existence d'enchainements d'octaèdres. On notera l'existence d'une faible bande polarisée (spectre n° 2) vers 1000 cm^{-1} qui pourrait être attribuée à l'ion Be_2F_7^- (13).

6. Hypothèse structurale. - Sur la base de nos études spectroscopiques, il est possible de formuler des hypothèses sur l'arrangement de ces divers polyèdres. Les tétraèdres BeF_4 s'associeraient par leurs sommets pour donner naissance, pour l'essentiel, à des chaînes $(\text{Be}_{1+n}\text{F}_{4+3n})^{(2+n)-}$. En principe, n serait au moins égal à 5 (n moyen ~ 10). Il existerait cependant, en nombre limité, des entités plus courtes, constituées en général de deux tétraèdres $[\text{Be}_2\text{F}_7]$. Par analogie avec les hypothèses formulées lors de l'étude des verres fluoroaluminés (9), il est probable que l'aluminium forme également des chaînes d'octaèdres $(\text{Al}_{1+n}\text{F}_{6+5n})^{(3+2n)-}$. Dans ces conditions, il est possible que les tétraèdres (AlF_4) assurent l'interconnexion des deux types de chaînes - fluorobéryllées et fluoroaluminées - qui se développeraient ainsi tridimensionnellement.

Le calcium (environnement octaédrique déformé) et le baryum (coordination au moins supérieure à 8) seraient situés hors de ce squelette "formateur". Le calcium se placerait dans des sites préférentiels, bien isolés les uns des autres, comme le montre l'étude spectroscopique. Le baryum, bien que distribué de façon plus aléatoire que le calcium, serait relativement proche de ce dernier, comme le laissent supposer les transferts d'énergie qui s'effectuent entre ces deux sites.

Ces verres sont donc très différents des matériaux vitreux riches en fluorure de béryllium dont le réseau est formé tridimensionnellement des tétraèdres, mettant en commun la plupart de leurs sommets. Une telle conclusion est confirmée par les observations suivantes :

- dans les verres de type ABF, comme ceux que nous avons étudiés, le rapport Al/Be doit être supérieur à 0,5 environ pour que ces verres puissent se former

- en revanche, dans les verres BF classiques (fluorobéryllés), ce rapport doit être inférieur à 0,5 environ. Pour les premiers de ces matériaux ($\text{Al/Be} > 0,5$) si on ajoute au liquide en fusion un excès de fluorure de béryllium, on constate l'apparition de phases cristallisées. Ce phénomène se produit au contraire pour les seconds ($\text{Al/Be} < 0,5$) lorsque l'on ajoute un excès de fluorure d'aluminium. Il y a donc incompatibilité entre les deux types de matériaux, dont les structures sont nécessairement différentes.

Remerciements :

Les auteurs remercient MM. BLANZAT, BARTHOU et DANCE pour leur coopération durant les mesures spectroscopiques et les fructueuses discussions.

RÉFÉRENCES

- (1) VIDEAU J.J., FAVA J., FOUASSIER F. et HAGENMULLER P., Mat. Res. Bull., 14 (1979) 499.
- (2) LOVERIDGE D. et PARKE S., Phys. Chem. of Glasses, 12(1971) 19.
- (3) GRISCOM D.L. et GRISCOM R.E., J. Chem. Phys., 47(1967) 2711.
- (4) VIDEAU J.J., PORTIER J. BLANZAT B et BARTHOU C., Mat. Res. Bull., 14(1979)1225.
- (5) VALON P. GACON J.C., VEDRINE A. et BOULON G., J. Solid State Chem., 21 (1977) 357.
- (6) PIRIOU B., VIDEAU J.J. et PORTIER J., J. Non Cryst. Solids, 46 (1981) 105.
- (7) WICKOFF A.W.G., Cryst. Struct., 3 (1965) 382.
- (8) GILBERT B. et MAMANTOV G. J. Chem. Phys., 62 (1975) 950.
- (9) VIDEAU J.J., PORTIER J. et PIRIOU B., Rev. Chim. Min. 16 (1979) 393.
- (10) WALRAFEN G.E. et STOLEN R.H., Sol. St. Commun., 21 (1977) 417.
- (11) LAYNE C.B. et WEBER M.J., Phys. Rev., 16B (1977) 3259.
- (12) QUIST S. BATES J.B. et BOYD G.E., J. Phys. Chem., 76 (1972) 7819.
- (13) TOTH C.M., BATES J.B. et BOYD G.E., J. Phys. Chem., 77 (1973) 216.
- (14) BATES J.B., J. Chem. Phys. 56 (1972) 1910.