



Environnement structural du chrome dans les verres.

Olivier Villain

E.D. Physique et Chimie des Matériaux

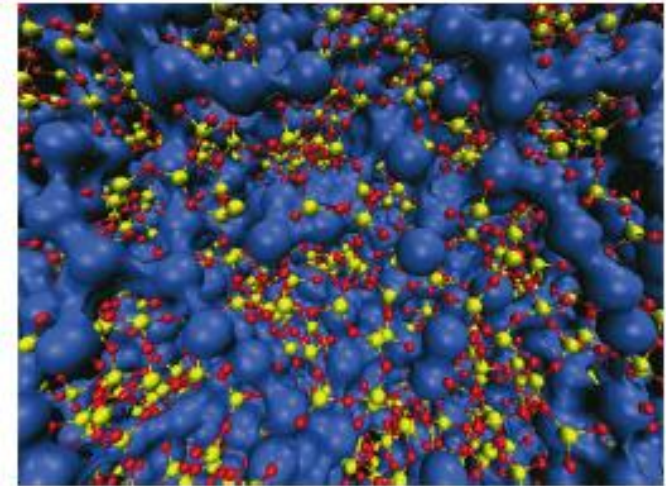
Le verre : définition et structure

- Définition : solide amorphe montrant une transition vitreuse.

- Ordre à courte et moyenne distance
- Pas d'ordre à longue distance

Les cations des verres d'oxydes jouent le rôle de :

- formateurs de réseau : Si, B, P...
- modificateurs/compensateurs : Na, Ca...
- intermédiaires : Al, éléments de transition (**Cr**)...



Simulation par dynamique moléculaire d'un verre
 $25\text{Na}_2\text{O}-75\text{SiO}_2$.

Meyer et al. PRL 93,2 (2004)



Le chrome dans les verres

- Un dopant largement utilisé dans les verres silicatés, comme agent colorant ($\chi\rho\omega\mu\alpha$ = « **Chrome** » = **couleur** !)



Cr^{III}: coloration verte

Cr^{VI}: coloration jaune



Cr^{II}: coloration bleue



- Présente des propriétés de luminescence : **Cr^{III}** et Cr^{IV}
- Agent nucléant : **Cr^{III}** (vitrocéramiques)



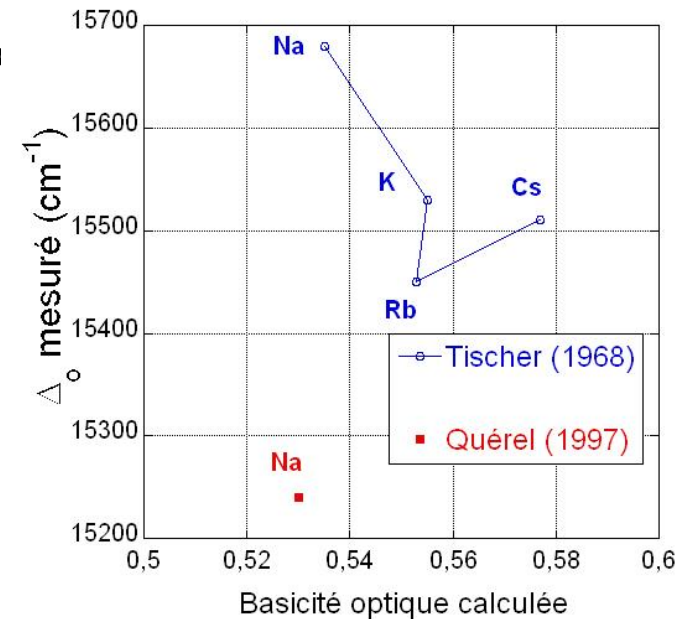
Cr^{III} : le plus utilisé ; étudié ici

Environnement structural du chrome (III) dans les verres : les questions

- distance Cr-O ? *Hollis et al.* : $\sim 1,6 \text{ \AA}$
Choi et al. : $1,96 \text{ \AA}$
- effet de la composition du verre sur le Cr ?



même $[\text{Cr}^{\text{III}}]$; verre différent



- possibilité de déterminer la **dilatation du site** du Cr. Comparaison à la dilatation macroscopique ?

Le chrome (III) dans les verres

• Si la structure électronique (Δo , B) du Cr^{III} dépend totalement de la structure générale du verre.



La structure électronique du Cr permettra de **remonter à la structure du verre** (sonde).

• Si le Cr « fait » son site, sa structure électronique est indépendante de la structure du verre.



Il sera possible de **caractériser le site du Cr** dans les verres.

• Combinaison de ces deux situations ?

structure locale autour du Cr  **structure du verre**



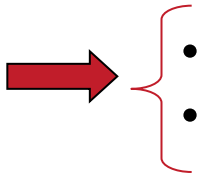
propriétés macroscopiques
(dilatation, couleur)



Le chrome (III) dans les verres

Modification de la structure locale autour du Cr^{III} sous l'effet de :

- la nature des cations modificateurs : Na, Ca, Na+Ca...
- la nature des formateurs : Si, B.
- la température



- spectroscopie d'absorption X
- spectroscopie d'absorption optique

Lien entre structure locale et propriétés macroscopiques
(couleur, dilatation)

Contexte et problématique

Verres silicatés

Verres boratés

Evolution avec la température

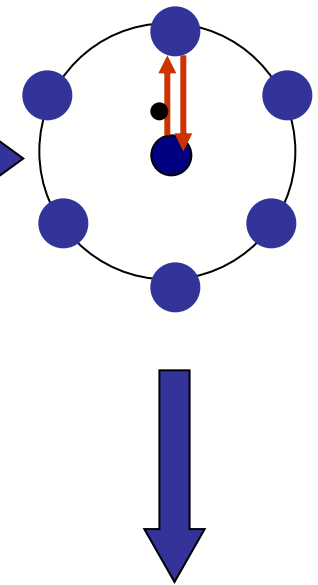
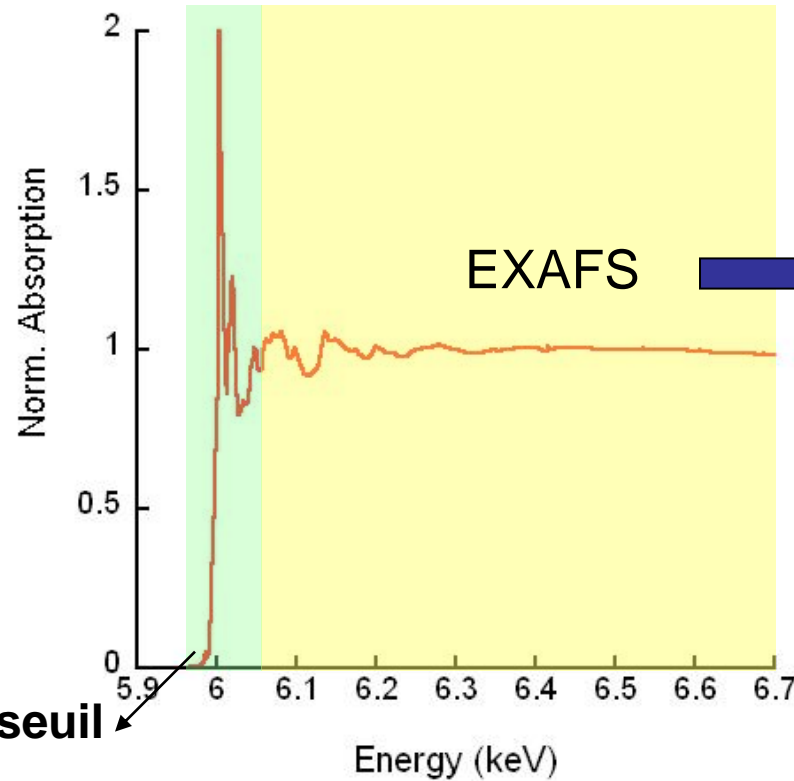
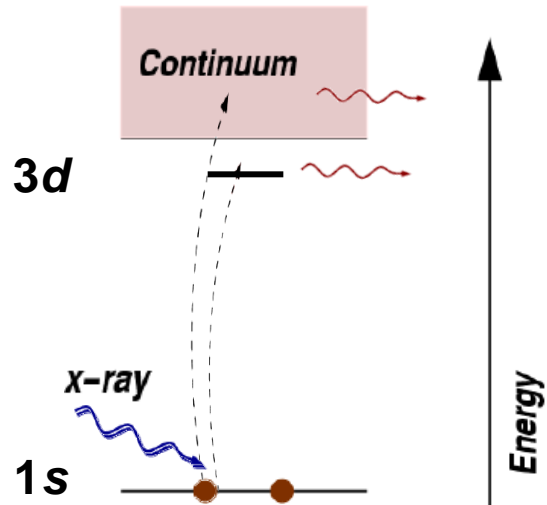
Conclusion et perspectives

Etude du verre $25\text{Na}_2\text{O}-75\text{SiO}_2-0,04\text{Cr}_2\text{O}_3$

- Un verre **représentatif** de la famille des verres silicatés.
- Une composition **simple** : un seul formateur (Si) et un seul modificateur (Na)
- **Informations** disponibles **sur la structure** de ce verre ; simulations numériques.
- Comparaison possible avec des **études antérieures sur le Cr** dans ce verre
- **Taux de Cr** très inférieur à la limite de solubilité.

Spectroscopie d'absorption X

XANES



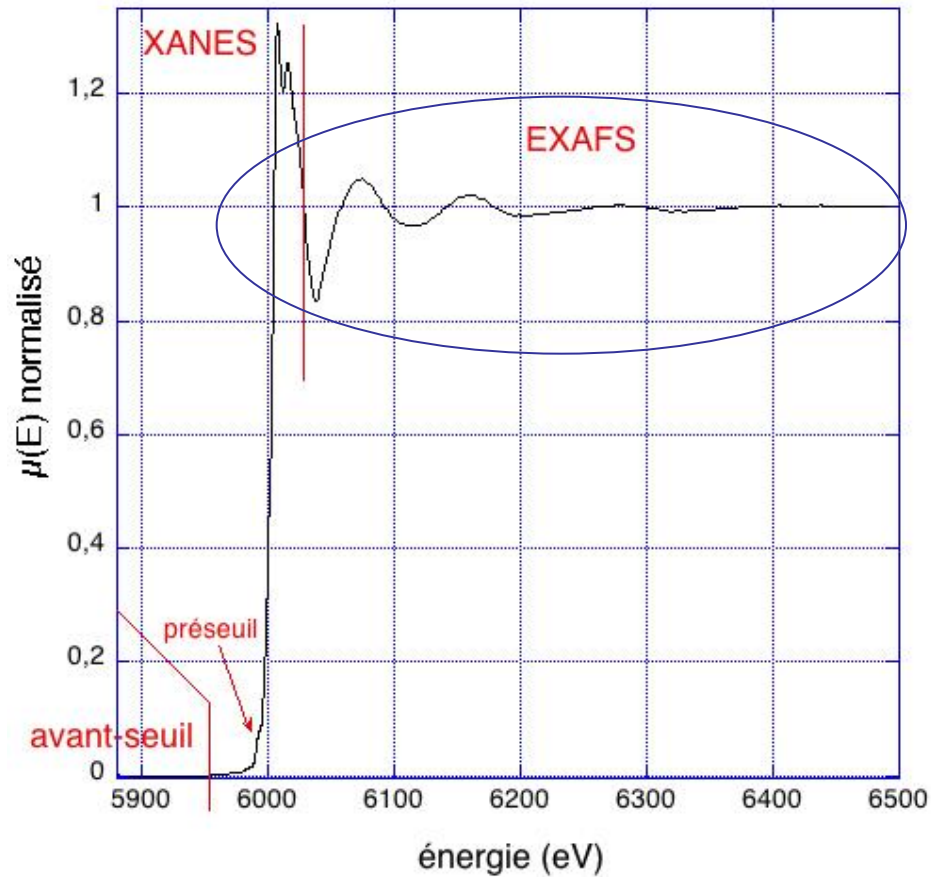
états d'oxydation ($\text{Cr}^{\text{III}}/\text{Cr}^{\text{VI}}$)

Villain et al., *J. Amer. Ceram. Soc.*,
90[11] (2007)

- distances interatomiques
- nombre et nature des voisins
- désordre radial

sélectivité chimique

Etude par EXAFS de la structure locale autour du Cr^{III} dans le verre 25Na₂O-75SiO₂

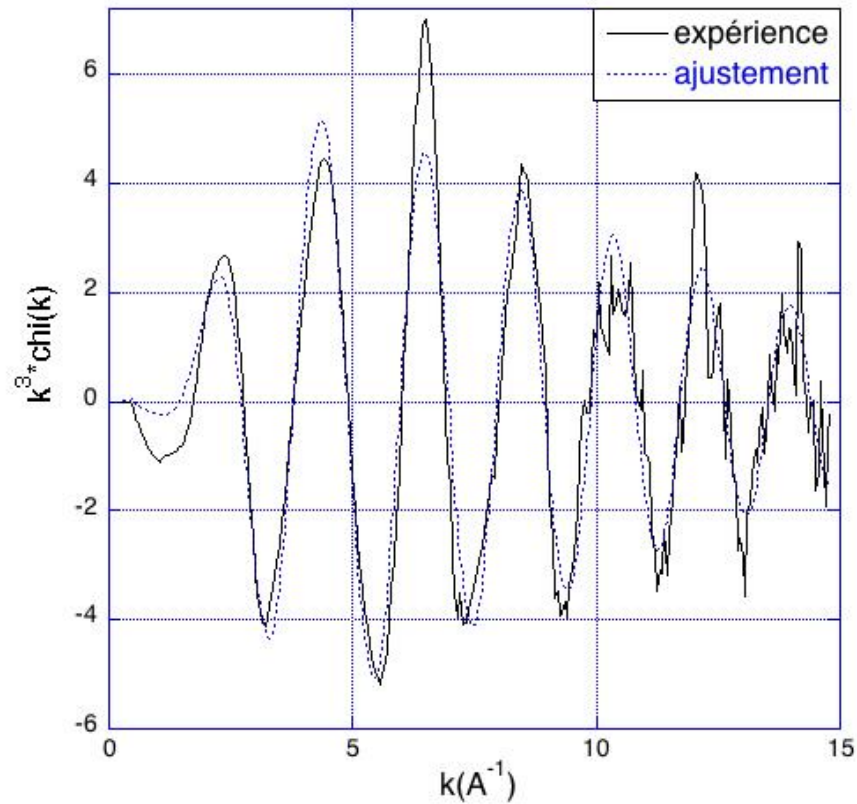
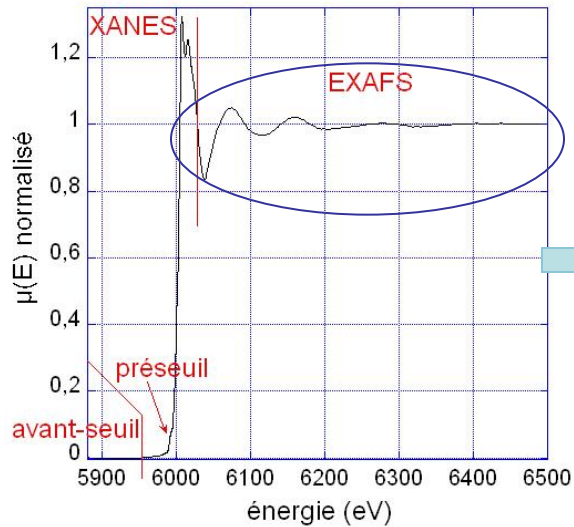


European Synchrotron
Radiation Facility
(Grenoble, France)

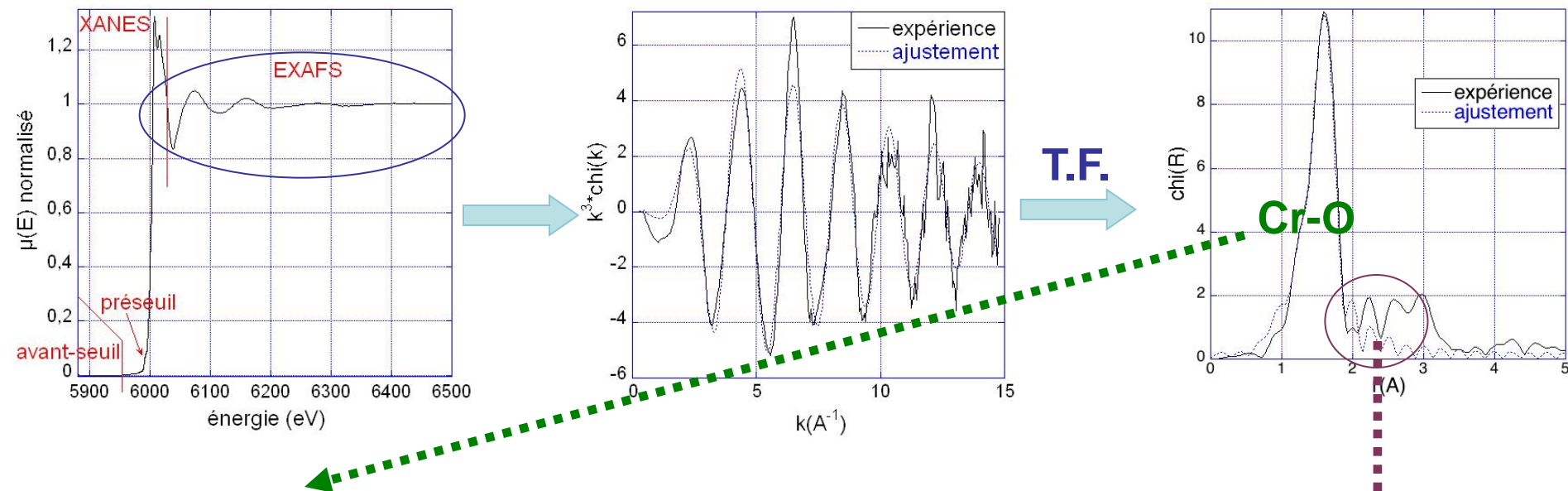


ligne BM30b / FAME

Etude par EXAFS de la structure locale autour du Cr^{III} dans un verre 25Na₂O-75SiO₂



Etude par EXAFS de la structure locale autour du Cr^{III} dans un verre 25Na₂O-75SiO₂



1^{ère} couche, 3 types d'informations :

- **distance Cr-O** : 1,99+/-0,01 \AA
- **nombre de coordination** : 6
- **désordre radial** : facteur de Debye-Waller $\sigma = 0.006 \text{\AA}$ (> à réf. crist. : 0,004 \AA)

Nature des **2^{nds} voisins** ?

Aucun ajustement n'a été possible (Cr, Na, Si, diffusion multiple sur les O).

Spectroscopie d'absorption optique du Cr^{III} dans un verre 25Na₂O-75SiO₂

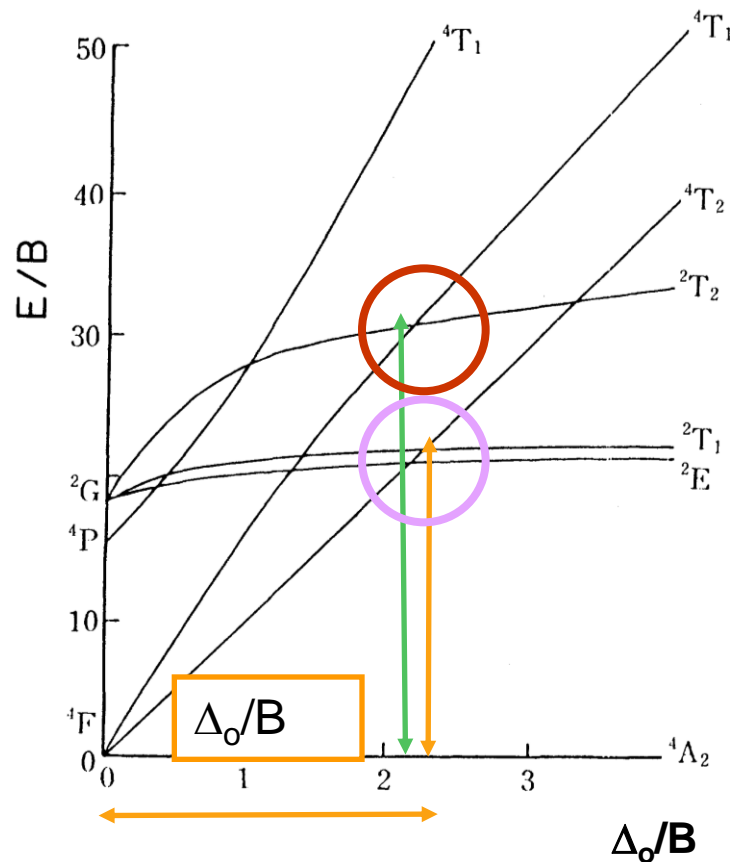
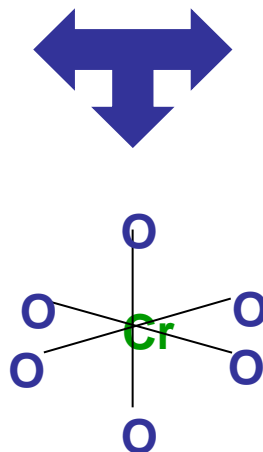
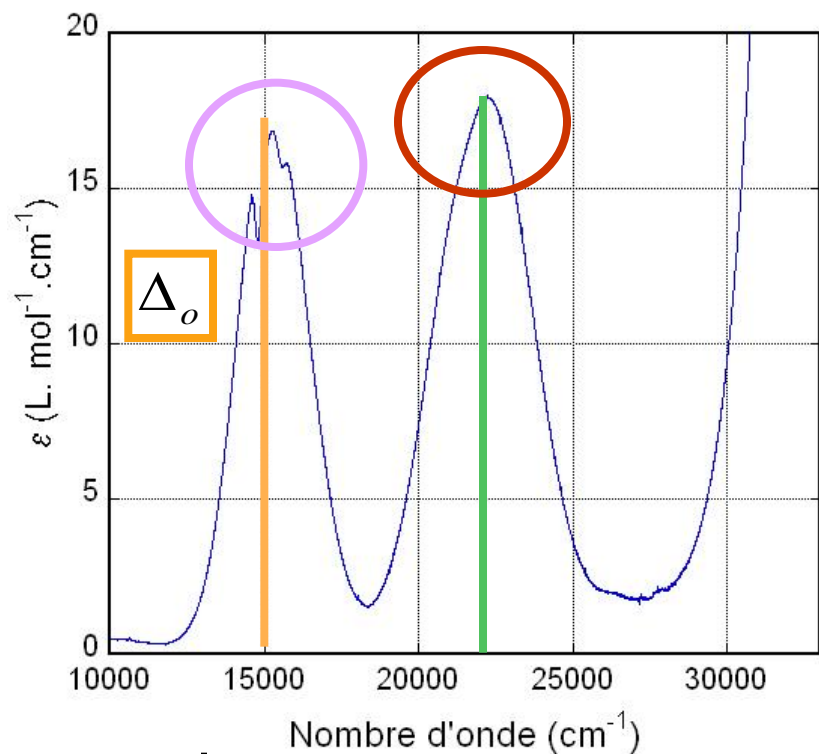
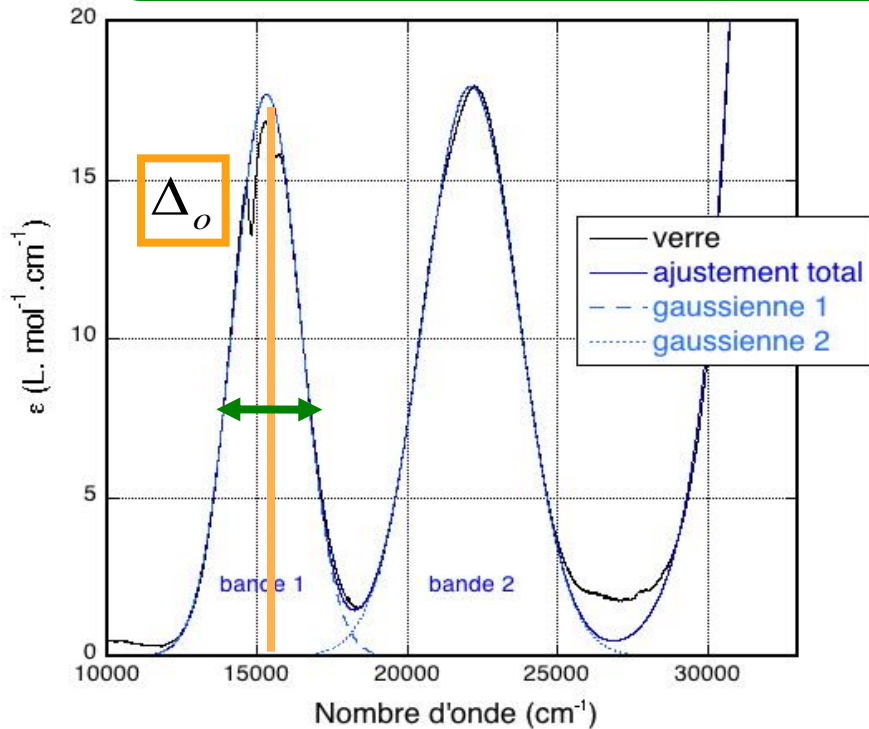


Diagramme de Tanabe-Sugano pour un ion d^3 en symétrie Oh (d'après Yamaga et al. 1991)



26Na₂O-74SiO₂-0,04Cr₂O₃

Paramètres spectroscopiques (absorption optique)



- Intensité du champ cristallin Δ_o : liée à la distance Cr-O, la charge du ligand, l'extension des orbitales 3d.

$$\Delta_o \text{ verre} = 15350 \pm 50 \text{ cm}^{-1}$$

$$< \Delta_o \text{ cristaux } (\sim 16000 \text{ à } 18\,000 \text{ cm}^{-1})$$

cohérent avec les résultats de l'EXAFS :

$$d_{\text{Cr-O}} (\text{verre}) \geq d_{\text{Cr-O}} \text{ cristaux}$$

$$(1,99 \text{ \AA})$$

$$(\sim 1,95 \text{ à } 1,99 \text{ \AA})$$

- Largeur de bande : liée au désordre (distribution et distorsion du site du Cr)

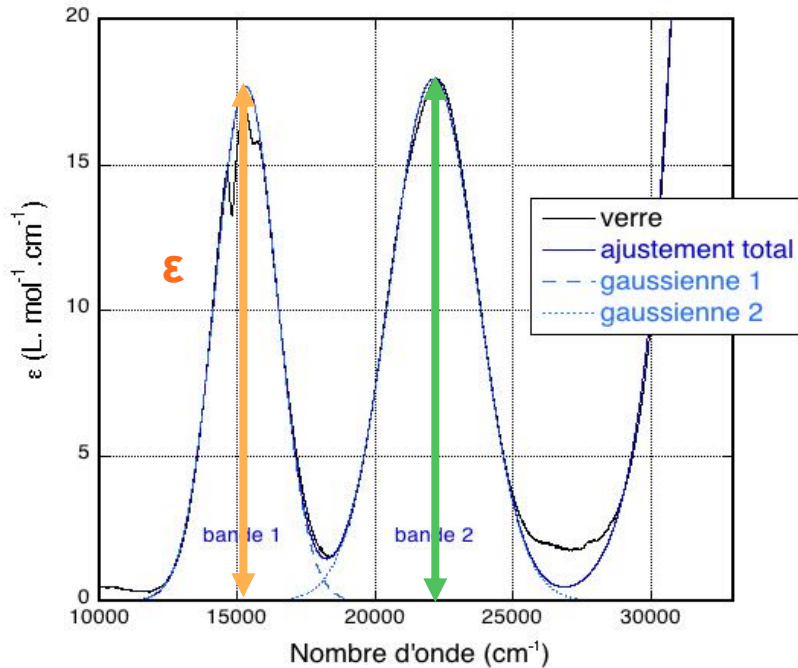
$$L = 2670 \pm 50 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{cristaux avec site régulier : } \sim 2550 \text{ cm}^{-1}$$



site octaédrique peu distordu, peu distribué

Paramètres spectroscopiques (absorption optique)



- Intensité des bandes : distorsion du site, aux couplages vibroniques, magnétiques...

$$\epsilon = 17,7 \pm 0,5 \text{ L}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

cristaux à site ~ régulier : ~ 10

cristaux à site distordu : ~ 20 à 50



site peu distordu

- Position relative des deux bandes : covalence (paramètre de Racah B)

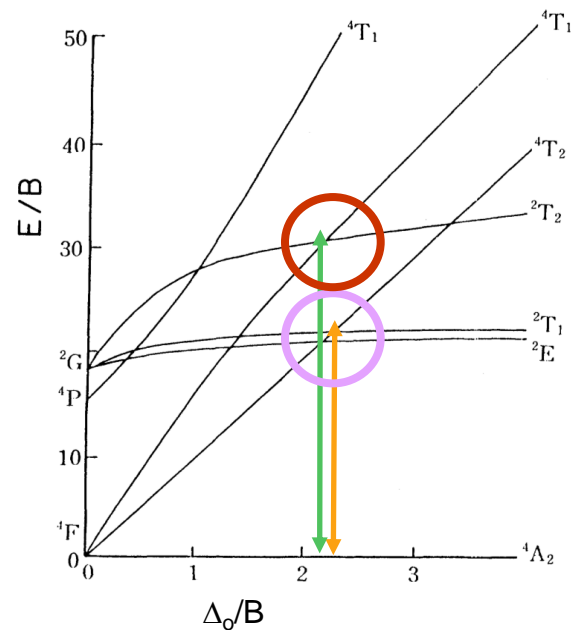
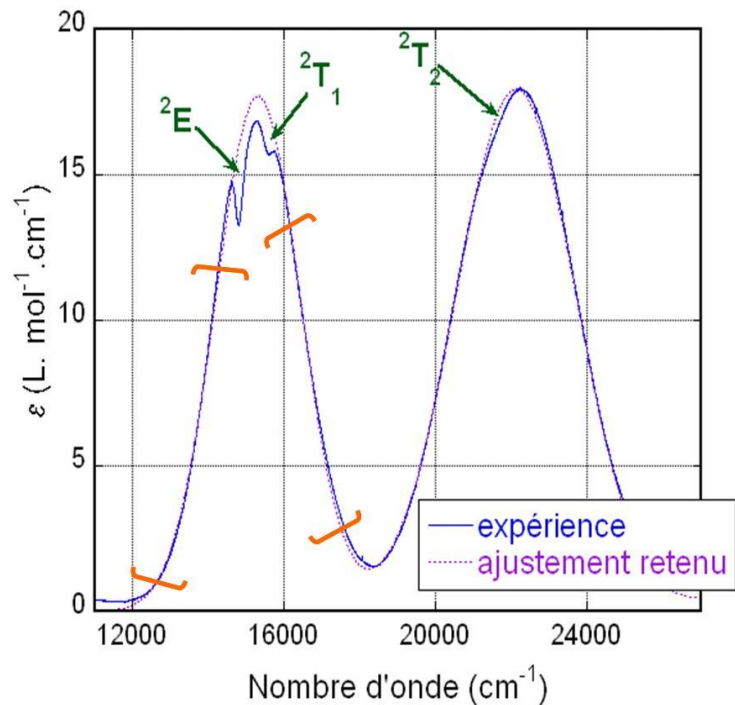
$$B = 710 \pm 10 \text{ cm}^{-1} \quad \longleftrightarrow \quad B/B_0 = 77\%$$

$$B > B_{\text{cristaux}} \text{ (470 à 710 cm}^{-1}\text{)}$$

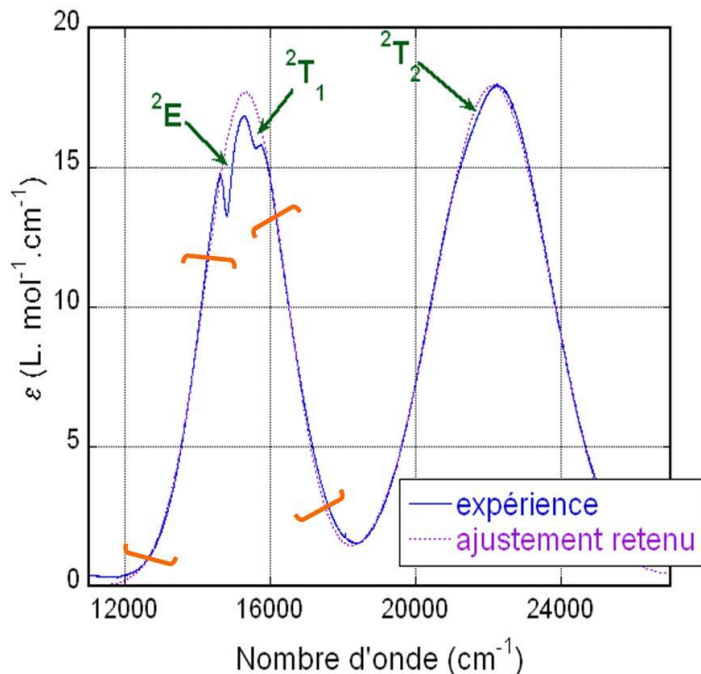


liaison moins covalente que dans les cristaux

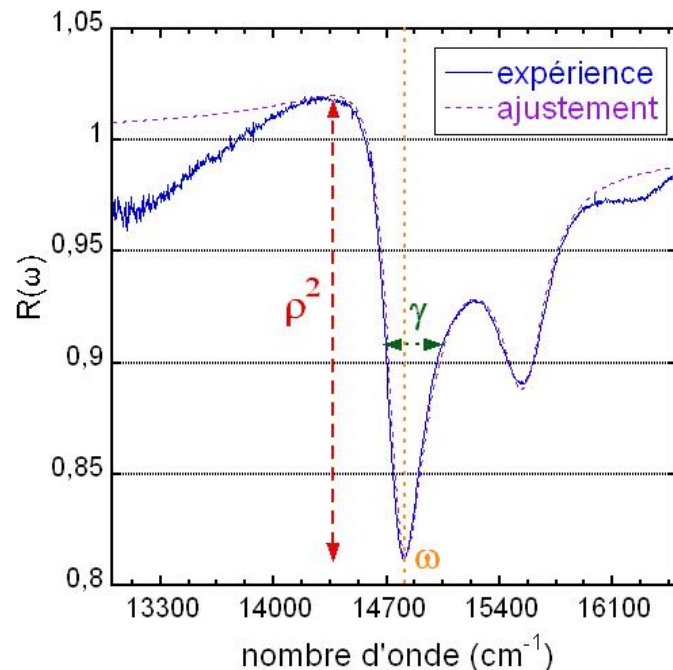
« Dips » d'interférence : détermination de leur amplitude



« Dips » d'interférence : détermination de leur amplitude



Écart avec la gaussienne



D'après *Lempicki et al., 1981* : $R(\omega) = 1 + \sum_{i=1,2} \rho_i^2 \frac{q_i^2 + 2q_i \varepsilon_i - 1}{1 + \varepsilon_i^2}$ $\varepsilon_i = \frac{\omega - \omega_i}{\gamma_i}$

(« structures de Fano »)

$\rho_{\text{verre}} = 0,18$
 $\rho_{\text{cristaux}} \sim 0,08$



Couplage S-O plus important ?
 Effet du désordre ?

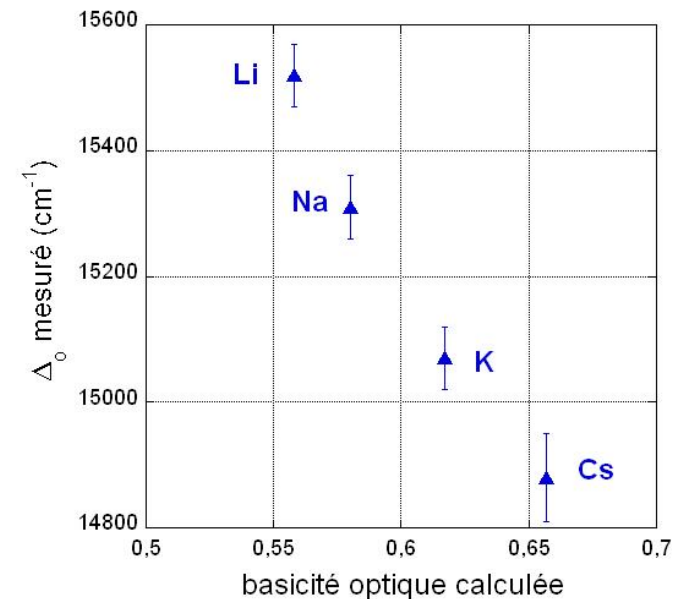
Effet de la nature de l'alcalin dans le verre

Effet de la nature de l'alcalin (26 % de X_2O , avec $X = Li, Na, K, Cs$) :

- pas de variation des spectres d'absorption X
- forte évolution des spectres d'absorption optique :
diminutions importantes de Δ_o, B et de l'intensité ρ des dips

Essai d'interprétation : basicité optique

- représente la disponibilité électronique des O du verre
- liée à la dépolymérisation du verre
- prédictible

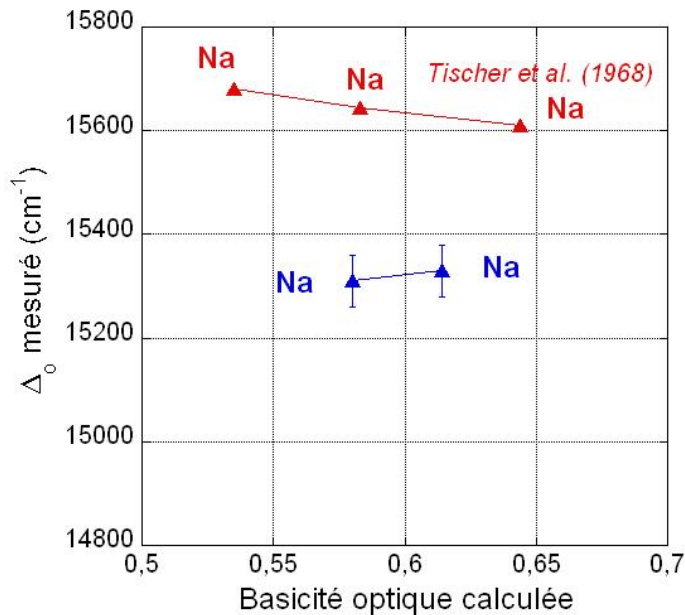


Δ_o semble diminuer quand la basicité optique augmente

Effet de la concentration de l'alcalin dans le verre

- Effet de la concentration (26 et 33% Na₂O)

➡ pas de variation de Δ_o , B et de l'intensité des dips.



➡ Pas de relation univoque entre Δ_o et basicité.

La basicité est un concept :

- global, qui traduit une valeur moyenne,
- établi à partir d'un cation sonde (Pb²⁺, ...) ; de localisation différente de celle de Cr^{III} ?

La basicité optique n'est pas pertinente pour le Cr

➡ Comment expliquer l'évolution de Δ_o ?

Interprétation de l'effet de l'alcalin à travers le concept de force de champ

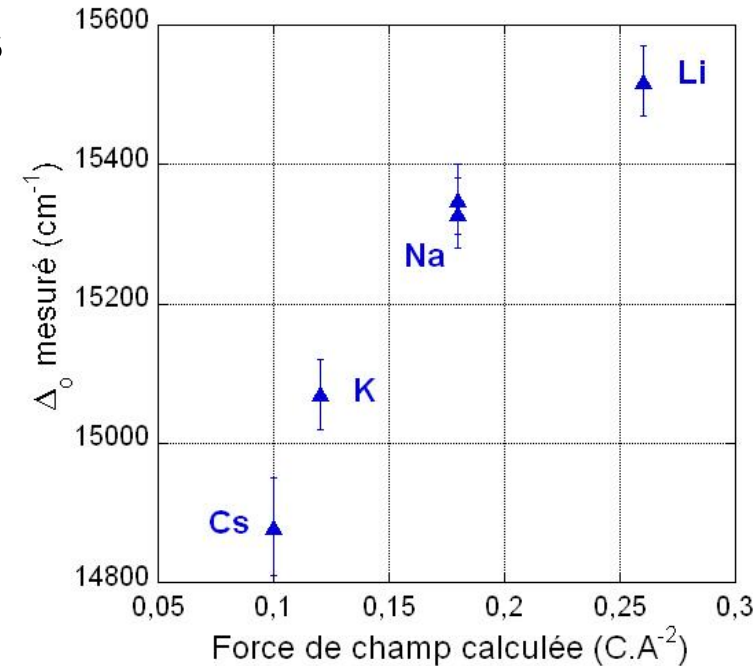
- **Force de champ** des cations modificateurs

$$\frac{Z}{r_{M-O}^2}$$

charge du modificateur M

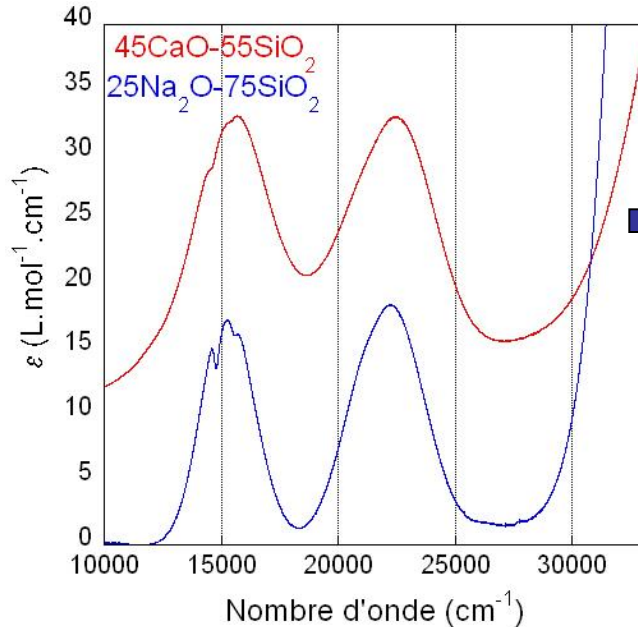
distance M-oxygène

- Concept **plus local** que la basicité :
 - traduit l'influence de la nature des modificateurs sur les O non pontants
 - indépendant de la dépolymérisation du verre



Δ₀ semble augmenter quand la force de champ augmente

Remplacement de Na par Ca : effet sur les propriétés de spectroscopie optique



- Augmentation de Δ_o : ~ 200 cm⁻¹
- Élargissement des bandes : 30% → augmentation du désordre (principalement angulaire)
- Diminution de l'intensité ρ des dips : 60%

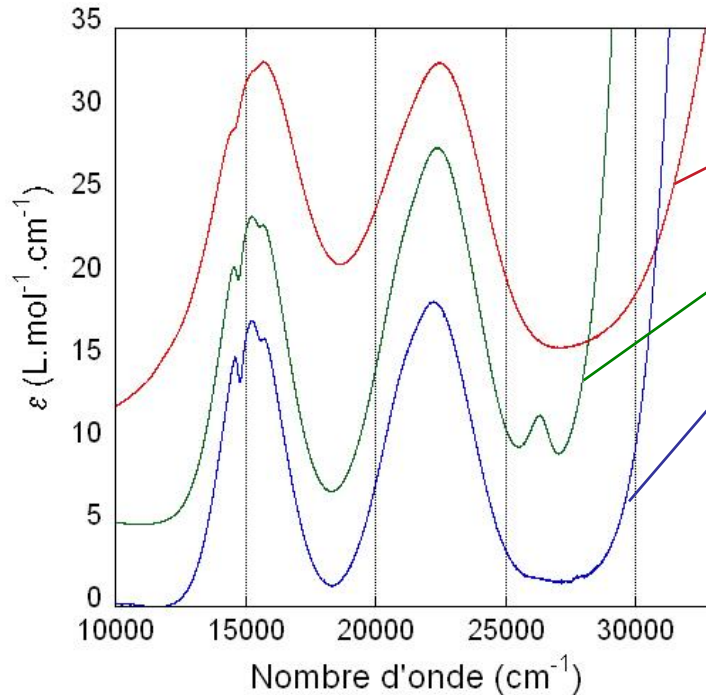
Verres : ρ diminue et largeur augmente

➔ Désaccord avec l'interprétation commune (verre/cristaux).

Semble **reproduit par un modèle** (avec C. Reber, mai-juin 09, en cours)

➔ La valeur importante de ρ dans les verres ne peut pas être expliquée seulement par le désordre !

Verre ternaire : préférence pour Na par rapport à Ca



	$\Delta_o(\text{cm}^{-1})$	$L(\text{cm}^{-1})$	ρ_1
45CaO-55SiO ₂	15 530 ±50	3 930 ±70	0,063
14Na ₂ O-12CaO-74SiO ₂	15 320 ±50	2 780 ±50	0,14
25Na ₂ O-75SiO ₂	15 350 ±50	2 670 ±50	0,18



Effet de Na > Ca

- 14Na₂O-12CaO-74SiO₂ présente des propriétés spectroscopiques (Δ_o , largeur, dips) similaires à celles de 25Na₂O-75SiO₂
- Résultats similaires pour d'autres paires de cations (Li-Ca, Li-Mg, K-Ca, K-Mg)

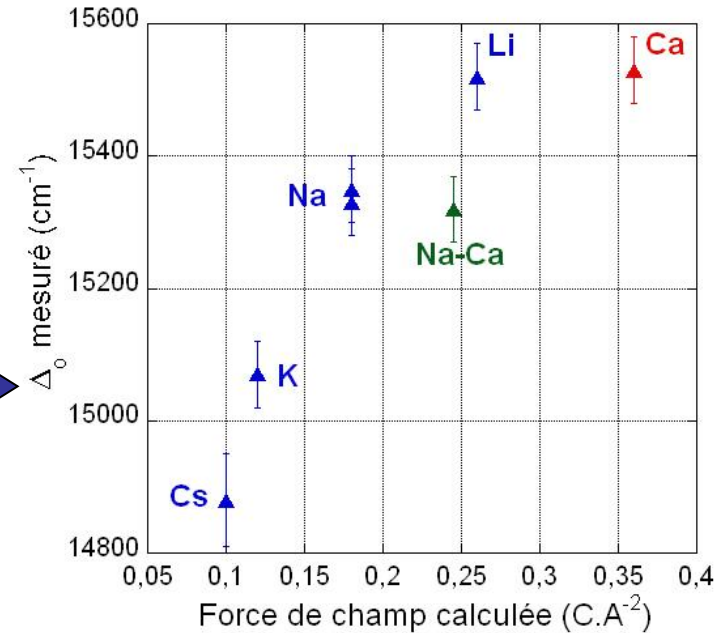
→ Cr³⁺ est sensible à la nature des cations. « Préférence » pour les alcalins par rapport aux alcalino-terreux.

Environnement structural du chrome dans les verres silicatés

Les résultats sur le verre ternaire :

- confirment que le concept de basicité optique du verre est **insuffisant**

- montrent que le concept de force de champ est également **insuffisant !**



En présence de Na, le **Cr ne « voit » pas le Ca.**

Or, la RMN indique que le Na et le Ca sont mélangés dans le verre.



Le Cr est réparti de manière non aléatoire dans le verre.

Environnement structural du chrome dans les verres silicatés : cas de $14\text{Na}_2\text{O}-12\text{CaO}-74\text{SiO}_2$

Modèle empirique de valence de liaison (s)

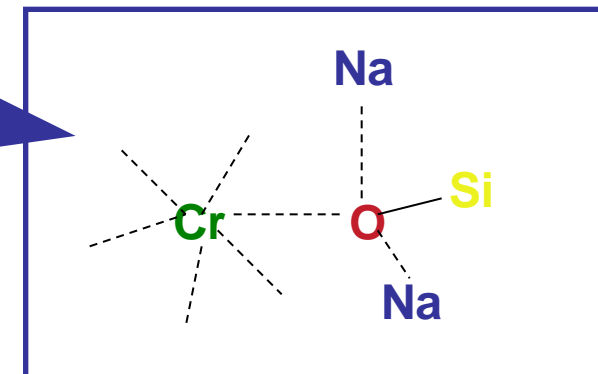
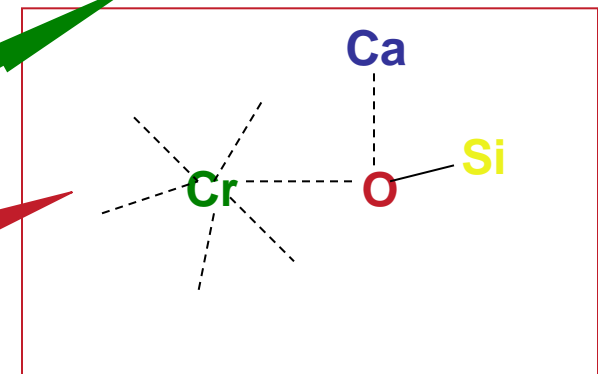
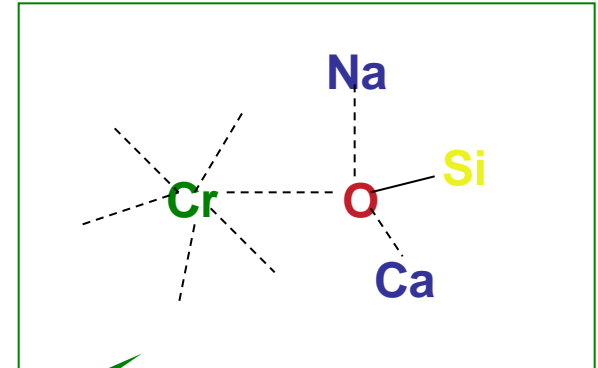
(Brese et O'Keeffe 1991)

Compensation des charges de l'oxygène non pontant (ONP) en fonction de la nature de ses voisins (Na et/ou Ca) ?

s(Na-O)	s(Ca-O)	s(Si-O)	s(Cr-O)
0,21	0,35	1,1	0,49

doit approcher 2,00

Voisins de l'ONP	Valence de liaison totale de l'ONP
1 Ca^{2+} + 1 Na^+	2,15
1 Ca^{2+}	1,94
2 Na^+	2,01



Environnement le plus probable :
Na autour des ONP

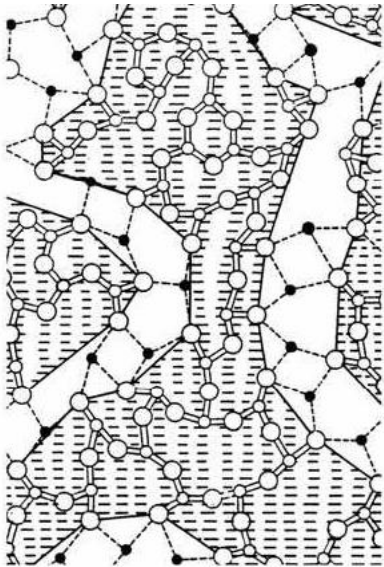


Cr « préfère » Na

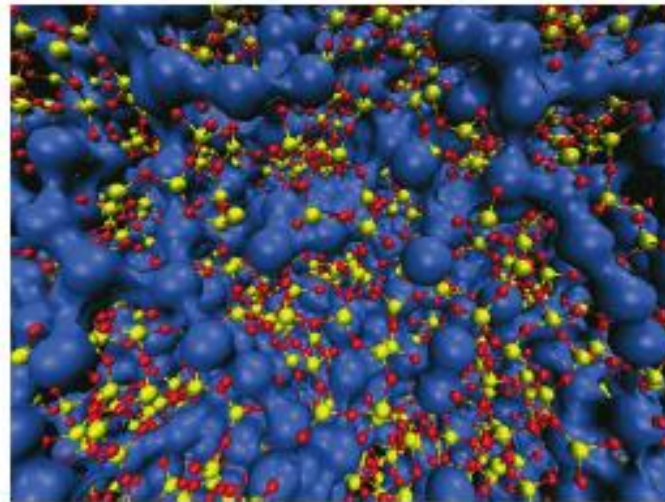
Structure des verres silicatés

Modèle du réseau aléatoire modifié (Greaves 1985)

Cohérent avec des observations expérimentales (EXAFS, diffusion de n et de RX, AFM) et des simulations numériques.



Représentation du réseau aléatoire modifié, *Greaves et Sen, 2007*)



Simulation (DM) d'un verre $25\text{Na}_2\text{O}-75\text{SiO}_2$. *Meyer et al. PRL 93,2 (2004)*

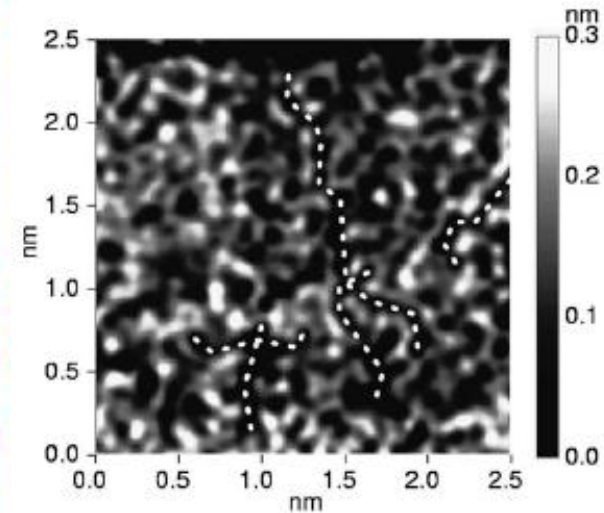


Image AFM d'un verre $26\text{Na}_2\text{O}-74\text{SiO}_2$. *Fischer et al. JNCS 345/6 (2004)*

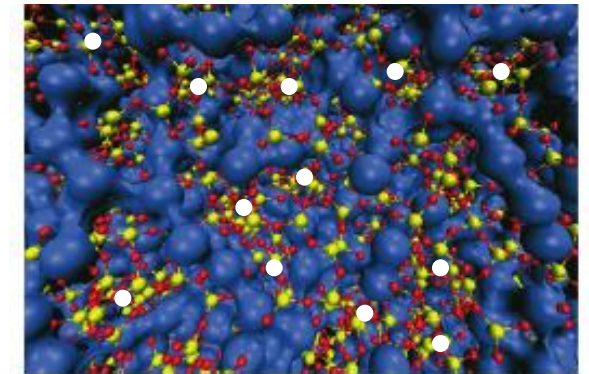
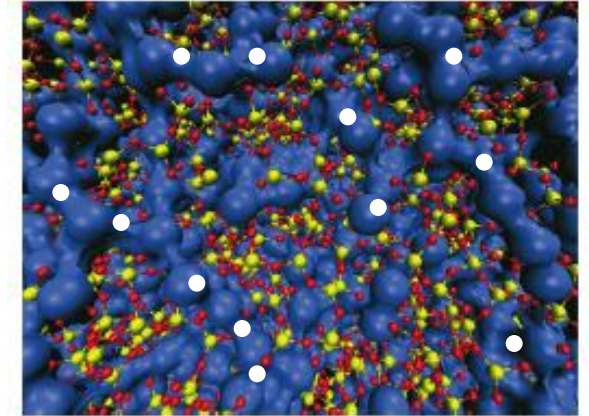


Modèles de localisation du chrome dans les verres silicatés

Dans le cadre du réseau aléatoire modifié :



- Le Cr est dans les domaines (poches, canaux) dépolymérisés → sensible à nature cations et non à [cations].
- Le Cr est en bordure de ces domaines. → impliquerait une forte distorsion du site ?
- Le Cr est dans les domaines polymérisés. → transport de Na suffisamment rapide pour compenser la charge des ONP autour du Cr. Fortes contraintes → impliquerait forte distorsion du site ?



d'après une simulation d'un verre $25\text{Na}_2\text{O}-75\text{SiO}_2$.
Meyer et al. PRL 93,2 (2004)

Contexte et problématique

Verres silicatés

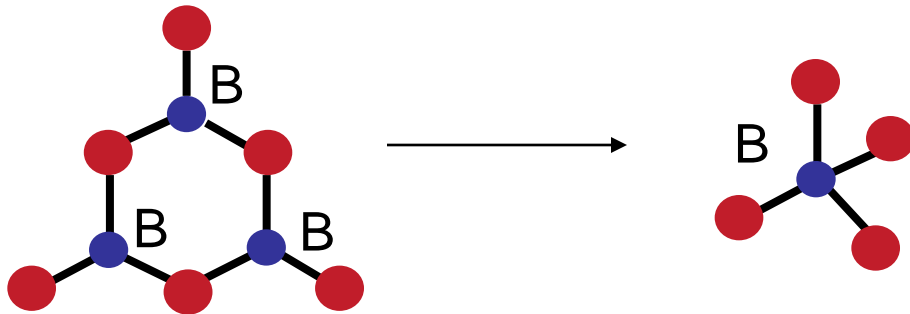
Verres boratés

Evolution avec la température

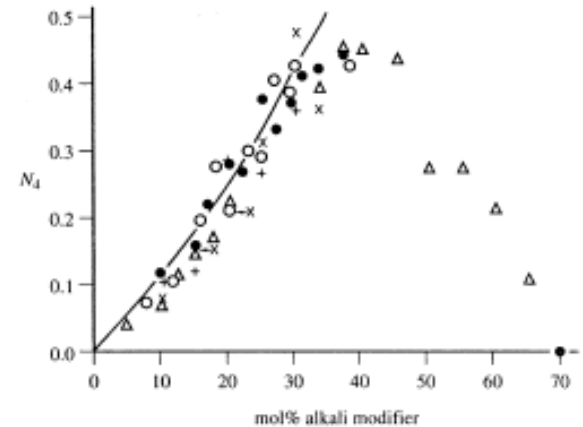
Conclusion et perspectives

Verres boratés (sodiques) : particularités structurales

Changement de coordinence : $[^3\text{B}]$ / $[^4\text{B}]$



passage d'un caractère 2D à un caractère 3D



Fraction de $[^4\text{B}]$ en fonction de Na/B

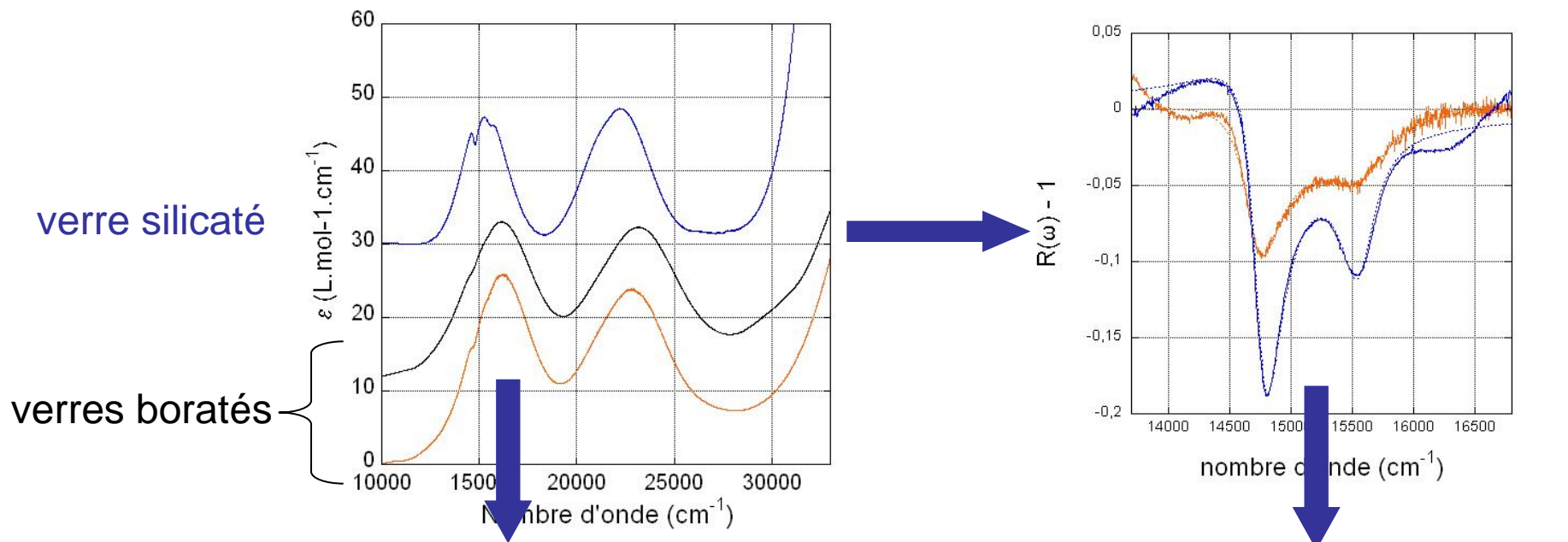
D'après Bray (1999)

➔ « **Anomalie du bore** » : quand Na/B augmente, extremum de :

- température transition vitreuse
- densité
- viscosité
- dilatation.

Le chrome dans les verres boratés

Comparaison aux verres silicatés



• largeur ↑ de 30 %

• B ↑ de 50 cm⁻¹

• Δo ↑ de 600 cm⁻¹

• amplitude ρ ↓ de 65%

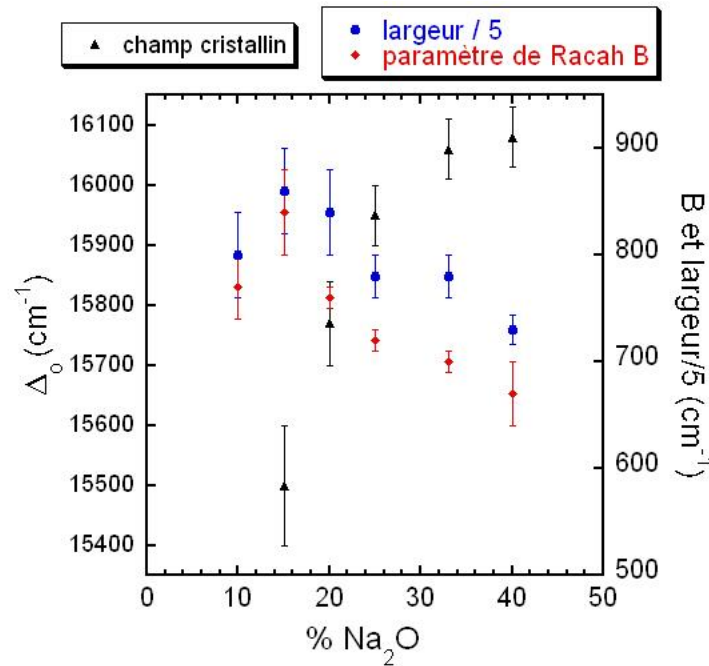
Or d_{Cr-O} cste
(EXAFS)

Charge effective
des O ?

Structure différente des verres silicatés → influence différente sur le site du Cr.

Evolution des propriétés spectroscopiques en fonction du rapport Na/B

Des évolutions importantes et inédites, liées à la conversion $[^3]\text{B}/[^4]\text{B}$.



Très faible disponibilité des ONP

- désordre du site
- faible solubilité du Cr

Disponibilité des ONP augmente

- site moins désordonné
- covalence de la liaison Cr-O ↑

Contexte et problématique

Verres silicatés

Verres boratés

**Evolution des propriétés
locales et macroscopiques
avec la température.**

Conclusion et perspectives

Mise en évidence et expérimentation

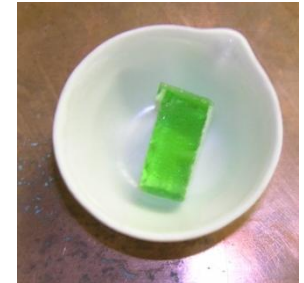
- Mise en évidence d'un phénomène de **thermochromisme** (verre $25\text{Na}_2\text{O}-75\text{SiO}_2$) :



20°C

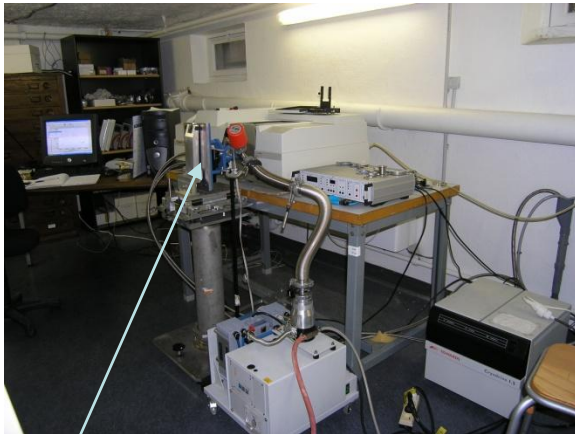


500°C



20°C

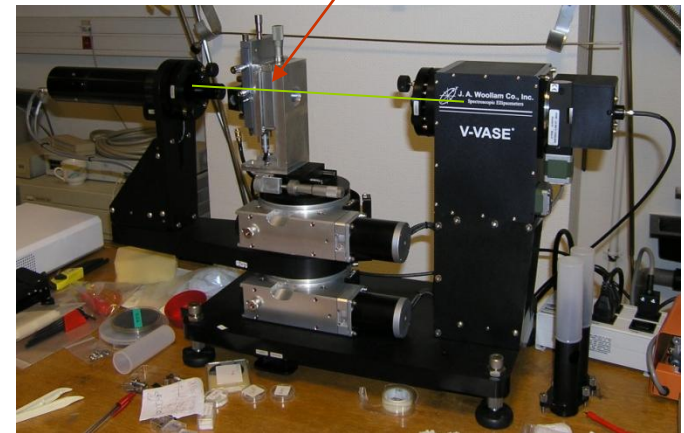
- Spectroscopie d'absorption optique :



de 10 à 290 K

cryostat

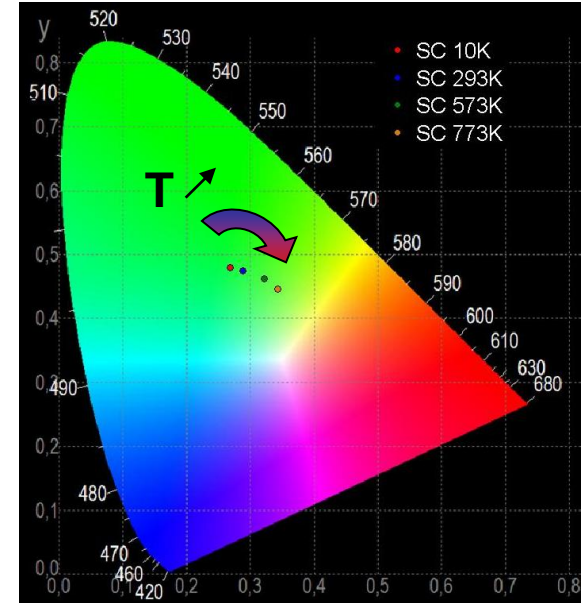
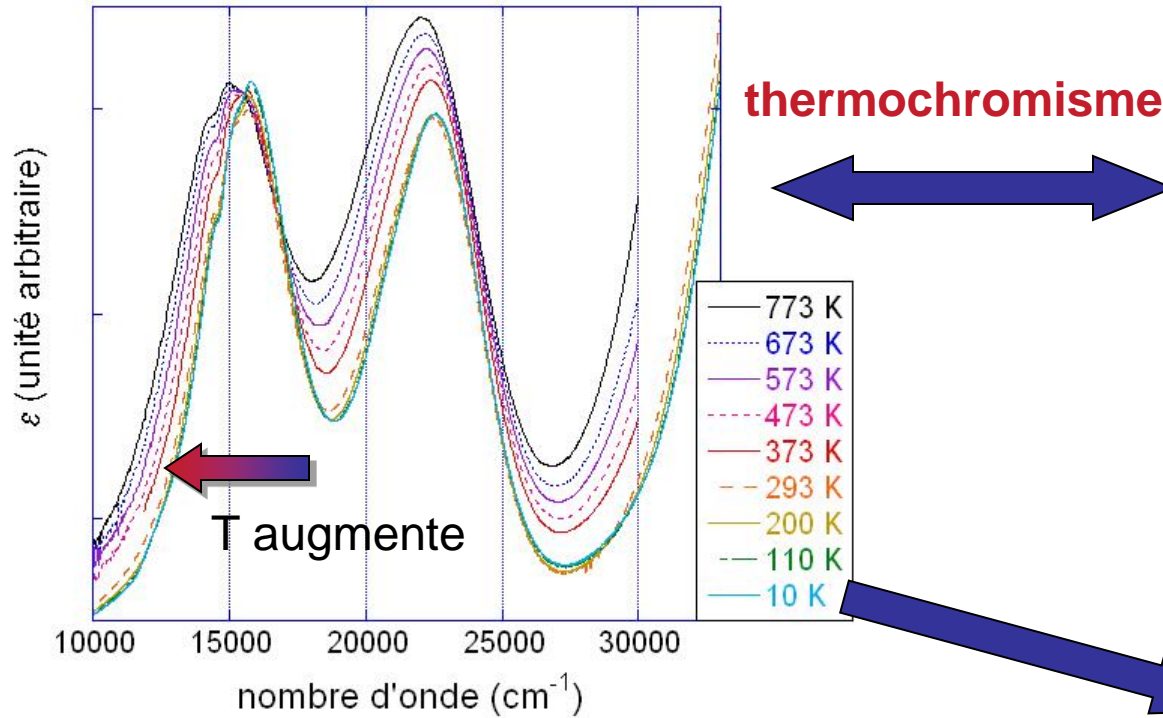
Platine chauffante



de 290 à 770 K

INSP, collab. avec B. Gallas

Evolution des spectres d'absorption optique avec la température



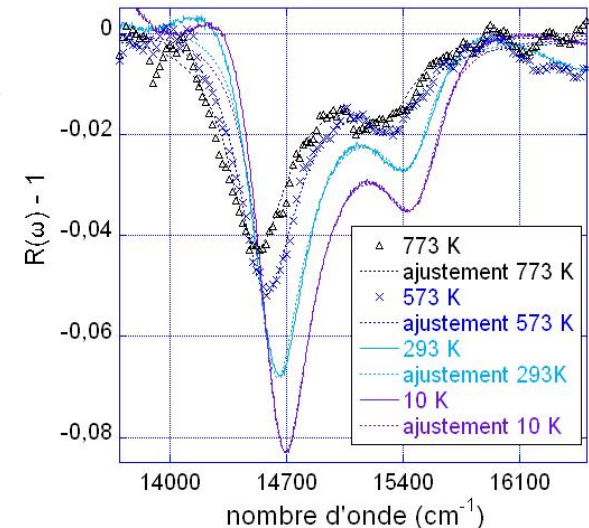
Verre $45\text{CaO}-55\text{SiO}_2$

Quand $T \uparrow$ de 10 K à 870 K :

- largeur \uparrow de 25 %
- $\Delta_0 \downarrow$ de 830 cm^{-1}
- B \uparrow de 50 cm^{-1}

Dips :

- $\rho \downarrow$ de 50 %



Modèle d'élargissement des bandes avec la température (1)

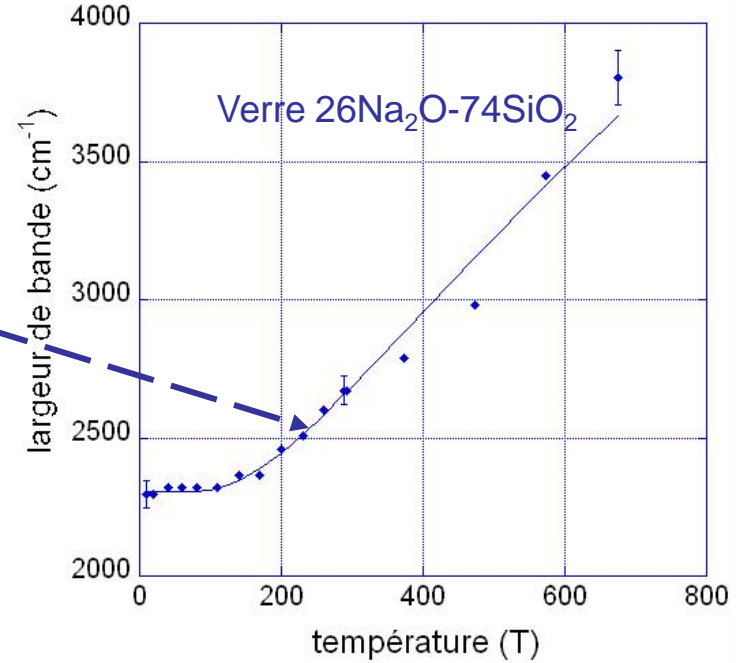
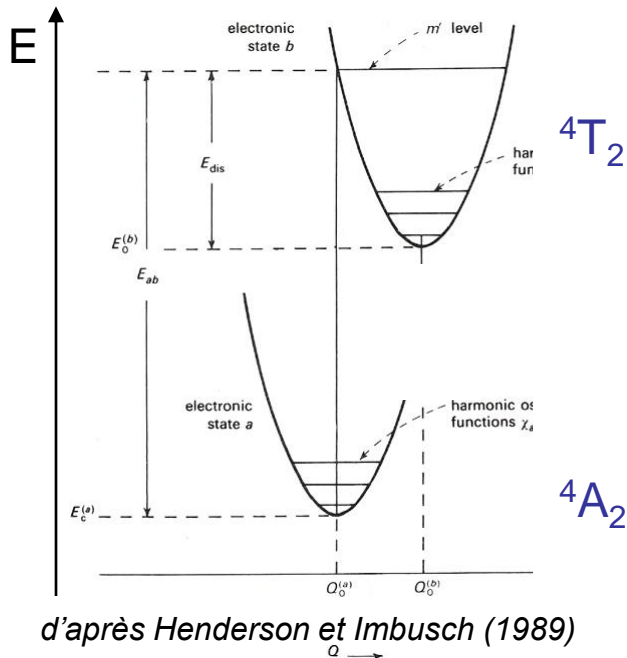
- Modèle à une seule coordonnée de configuration (et une seule pulsation)

$$\sigma(T) = \sigma(0) \sqrt{\coth\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)}$$

mode d'oscillation local

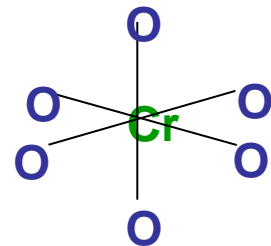
largeur à 0 K, $\sigma(0) \cong 2\hbar\omega\sqrt{2S}$

facteur de Huang-Rhys
(couplage électron-phonon)



$\sigma(0)$ (cm ⁻¹)	ω (cm ⁻¹)	S
2 330	390	~ 5

cristaux ~ 450 cm⁻¹



Variation de Δ_o : dilatation locale du site du Cr

- **Observation** : $\Delta_o \downarrow$ quand $T \uparrow$
- **Modèle de charges ponctuelles**

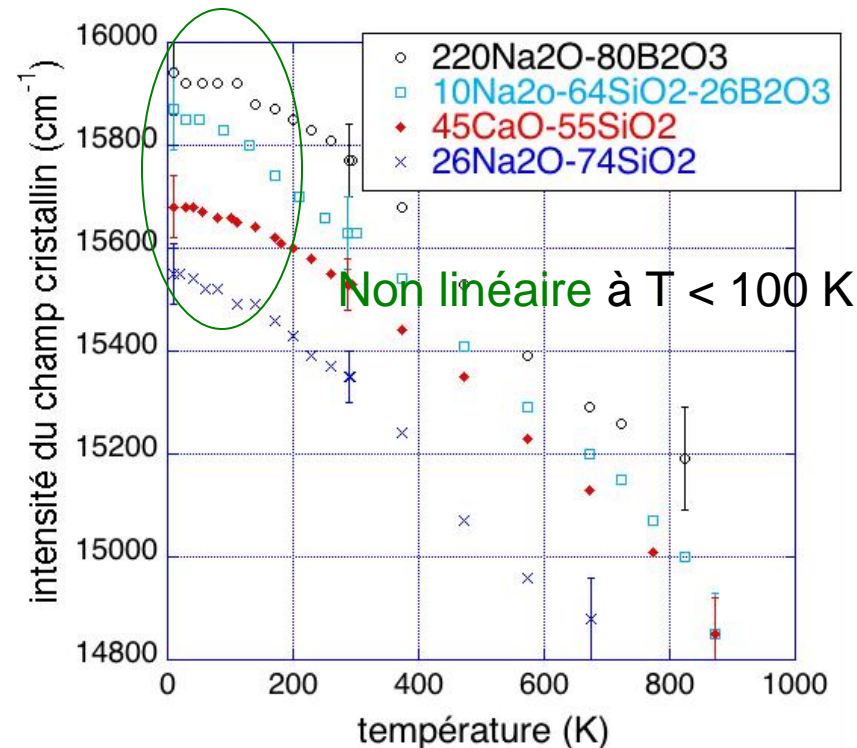
$$\Delta_o = \frac{5}{3} Z_O e^2 \langle r^4 \rangle R_{Cr-O}^{-5} \quad \text{avec}$$

R_{Cr-O} : distance moyenne entre Cr^{III} et O
 $Z_O e^2$: charge effective des oxygènes, considérés comme charges ponctuelles
 r : distance électrons 3d - noyau

Pour un verre donné, la diminution de Δ_o à haute température est attribuée principalement à l'augmentation de R_{Cr-O} .

On définit un coefficient de dilatation local :

$$\alpha_{loc} = \frac{1}{R_{Cr-O}} \frac{\partial R_{Cr-O}}{\partial T} \cong \frac{1}{5\Delta_o} \frac{\partial \Delta_o}{\partial T}$$



Dilatations microscopique et macroscopique

- 4 verres de dilatation macroscopique (α_{macroc}) **très différente**
- $\alpha_{\text{loc}} > \alpha_{\text{macroc}}$ \longleftrightarrow Liaison Cr-O assez ionique (Si-O : $\alpha_{\text{loc}} \sim 2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)
- α_{loc} **varie peu** \longleftrightarrow 1^{ère} couche de voisins \sim semblable d'un verre à l'autre

	26Na ₂ O-74SiO ₂		45CaO-55SiO ₂		10Na ₂ O-64SiO ₂ -26B ₂ O ₃		20Na ₂ O-80B ₂ O ₃	
	α_{loc}	α_{macroc}	α_{loc}	α_{macroc}	α_{loc}	α_{macroc}	α_{loc}	α_{macroc}
Haute T (290 à 600/800 K)	17 ±1	13,7 ±0,5	15,0 ±0,5	9,0 ±0,5	16 ±1	4,6 ±0,5	14 ±1	9,6 ±0,5
Basse T (170 à 270K)	13 ±1	10 ±1	10 ±1	8 ±1	10 ±1	4 ±1	10 ±1	8 ±1

N.B. α en 10^{-6} K^{-1}

L'expansion thermique du site du Cr^{III} ne reflète pas l'expansion thermique de l'ensemble du matériau.

A T < 170 K : - pas de mesures macro, il semble que α_{macroc} devienne $< 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, voire < 0 .

- $\alpha_{\text{loc}} \sim 0$. \longrightarrow α_{loc} paraît évoluer de manière similaire à α_{macroc}

Contexte et problématique

Verres silicatés

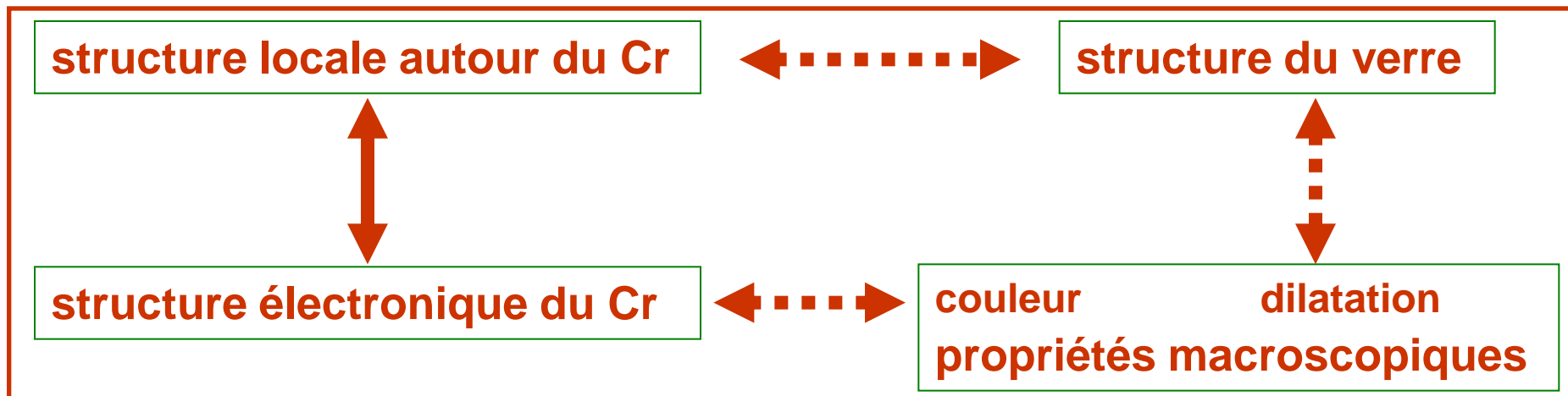
Verres boratés

Evolution avec la température

Conclusion et perspectives

Conclusion : le site du Cr^{III} dans les verres

- Un **environnement assez similaire** suivant les verres :
 - pas de changement de coordinence
 - le **Cr « fait » son site**, qui varie peu suivant les verres (octaédrique peu distordu, $d_{Cr-O} = 1,99 \pm 0,1 \text{ \AA}$).
 - **Dilatation locale ~ indépendante** de la dilatation macroscopique
- Ses **propriétés électroniques** sont **néanmoins modifiées** par le verre :
 - sensibilité à la nature des cations modificateurs dans les verres silicatés ; préférence pour les alcalins.
 - sensibilité au rapport Na/B, donc à la structure des verres boratés.



Perspectives

- Verres borosilicatés : Na/B, Si/B, [Cr]
- Effet d'alcalin mixte dans les verres silicatés : mélange d'alcalins dans l'environnement du Cr ?
- Spectroscopie optique à $T > 900\text{K}$: au-delà de T_g (liquide/verre).
- A haute P : effet de barochromisme ?
- Verres de silice (préformes, fibres) : rôle structural de Cr^{III} et Cr^{IV} .

Remerciements

- Bernard Capelle
- Georges Calas et l'équipe Verres
- Les autres membres de l'IMPMPMC : enseignant-chercheurs, chercheurs, doctorants, administratifs, ingénieurs...
- S-G : Marie-Hélène Chopinet ; équipes SGR
- INSP : Dominique Demaille, Bruno Gallas...
- LPTMC : Matthieu Micoulaut, Bertrand Guillot, Pascal Viot...
- LPMC : Bernard Dussardier
- ESRF : Olivier Proux, Isabelle Alliot, Jean-Louis Hazemann
- Sciences chimiques de Rennes : Johann Troles
- IPGP
- ED397
- stagiaires : Christophe Paillas et Zhi Fang, Stéphanie Thébault et Florence Poidevin
- proches
- ...

**Merci pour votre
attention**

