

Raman and low frequency Raman spectroscopy of lead, zinc and barium metaphosphate glasses doped with Eu^{3+} ions

This article has been downloaded from IOPscience. Please scroll down to see the full text article.

1994 J. Phys.: Condens. Matter 6 275

(<http://iopscience.iop.org/0953-8984/6/1/027>)

View [the table of contents for this issue](#), or go to the [journal homepage](#) for more

Download details:

IP Address: 171.66.16.159

The article was downloaded on 12/05/2010 at 14:32

Please note that [terms and conditions apply](#).

Spectroscopie Raman et Raman à basses fréquences dans des verres de métaphosphate de plomb, de zinc et de baryum dopés avec l'ion Eu^{3+}

P P Proulx†, G Cormier†, J A Capobianco†, B Champagnon‡ and M Bettinelli§

† Concordia University, Department of Chemistry, 1455 Boulevard de Maisonneuve Ouest, Montréal, Québec, Canada H3G 1M8

‡ Université de Lyon 1, UA 422 CNRS, 69622 Villeurbanne, France

§ Dipartimento di Chimica, Università di Padova, 35131 Padua, Italy

Received 24 May 1993, in final form 19 August 1993

Résumé. Les spectroscopie Raman pré-résonant et Raman à basses fréquences ont été effectuées sur trois verres de composition $\text{M}(\text{PO}_3)_2$ ($\text{M}=\text{Ba}$, Zn et Pb) dopés avec l'ion Eu^{3+} . Lorsque comparé à un verre de métaphosphate d'euporium, la spectroscopie Raman démontre clairement l'effet des ions modificateurs sur le caractère covalent de la liaison $\text{Eu}-\text{O}$. Nous avons vérifié que le caractère électro-négatif de l'ion Pb^{2+} ainsi que la grosseur ionique des ions Ba^{2+} et Zn^{2+} jouent un rôle majeur dans l'ordre à courte distance dans ces verres. La spectroscopie Raman à basses fréquences indique, sans équivoque, l'influence de ces ions sur la distribution en taille des unités structurales composant ces différents verres.

Abstract. An investigation of low-frequency inelastic scattering (LOFIS) and pre-resonant Raman spectroscopy has revealed the role of the modifying cations, Ba^{2+} , Zn^{2+} and Pb^{2+} on the bonding properties of the $\text{Eu}-\text{O}$ bond in $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$, and $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ glasses. Analysis of the results has shown that the electronegative character of the Pb^{2+} ions and the ionic radii of the Ba^{2+} and Zn^{2+} ions play a major role in the short-range order of the metaphosphate glasses. Furthermore, it was shown, using LOFIS, the influence of the modifying cations on the size distribution of the structural units found in the metaphosphate glasses.

1. Introduction

L'intérêt des verres de métaphosphate vient de leur application pour les laser solides. Ces verres regroupent la meilleure combinaison possible de caractéristiques mécaniques et thermiques pour ce genre d'application. L'importance de tirer le plus d'information possible concernant la structure, devient donc très évident. Des études antérieures, en spectroscopie optique d'émission et d'absorption, nous ont permis d'observer un comportement particulier du caractère covalent de la liaison $\text{Eu}-\text{O}$, pour trois verres de métaphosphates dopés à l'ion Eu^{3+} . Ces observations furent basées sur l'étude de la transition hypersensible $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ et du paramètre Ω_2 de Judd–Ofelt [1, 2]. Afin de confirmer ces observations, nous avons utilisé la spectroscopie de diffusion Raman et Raman basses fréquences afin d'étudier l'influence des ions modificateurs Pb^{2+} , Ba^{2+} at Zn^{2+} sur la covalence de la liaison $\text{Eu}-\text{O}$ dans des verres de métaphosphate de plomb, de baryum at de zinc dopés avec l'ion Eu^{3+} .

La diffusion Raman nous renseigne sur la nature des liaisons chimiques impliquées dans le milieu. Rousse *et al* [3] ont analysé l'effet ressenti par les modes de vibration que

produisait un changement de concentration de l'ion modificateur sur la matrice vitreuse au niveau des modes de vibration et quels étaient les facteurs pouvant les influencer. Suite à ce travail, plusieurs chercheurs ont étudié différents types de verres de métaphosphate [4–7]. Quant à la diffusion Raman à basses fréquences, cette technique nous permet d'obtenir des indications sur l'influence de ces ions modificateurs sur l'ordre à courte et à longue distance présents dans la matrice vitreuse [8, 9].

2. Expérimentation

Des verres de métaphosphate de composition $M(\text{PO}_3)_2$ (où $M=\text{Ba}$, Zn ou Pb) ont été préparés et dopés avec Eu_2O_3 à 1.68% mole de Eu^{3+} ($\rho = 1.3 \times 10^{20}$ ions $\text{Eu}^{3+} \text{ cm}^{-3}$). Le verre est préparé en mélangeant soit (i) l'oxyde de plomb, PbO (Carlo Erba RPE) ou (ii) l'oxyde de zinc, ZnO (Jannsen Reagent Grade) ou (iii) le carbonate de baryum, BaCO_3 (Merck Reagent Grade) avec le phosphate d'ammonium dibasique $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (Carlo Erba RPE) ainsi que l'oxyde d'euporium, Eu_2O_3 (Johnson Matthey, Puratronic 99.99%). Le mélange est préparé dans un creuset de céramique pour le $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2:\text{Eu}^{3+}$ et dans un creuset d'alumine fritté pour les verres de $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2:\text{Eu}^{3+}$ et de $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2:\text{Eu}^{3+}$. Le mélange est fondu pendant deux heures à 1250 °C pour le $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$, 900 °C pour le $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ et 1200 °C pour $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$. Le mélange en fusion est coulé dans un moule en acier inoxydable et recuit pour douze heures à une température près du point de ramollissement. L'échantillon est ensuite coupé et poli soigneusement afin de procéder aux différentes mesures optiques.

Un laser ion-argon 6W 'Spectra Physic 2020' a été utilisé avec sa bande 514.5 nm (400 mW) pour la diffusion inélastique normale et à basse fréquence. Les spectres ont été enregistrés en utilisant un monochromateur double Jobin-Yvon U1000 avec une largeur de fente de 150 μm . La configuration géométrique que nous avons utilisée est une configuration $\pi/2$. Les faisceaux incidents et diffusés sont donc à 90° l'un de l'autre. La lumière diffusée est détectée par un tube photomultiplicateur GaAs Hamamatsu. Le signal est ensuite acheminé vers un système d'analyse pour y être traité après mise en forme à l'aide d'un analyseur multicanal, par un micro-ordinateur.

3. Résultats

3.1. Spectroscopie Raman pré-résonant

Les spectres de diffusion Raman des verres de métaphosphate de plomb, de baryum et de zinc dopés à l'ion Eu^{3+} , dans le domaine de 20 cm^{-1} à 1600 cm^{-1} sont présentés sur la figure 1. Ces spectres ont été effectués en utilisant une longueur d'onde d'excitation de 514.5 nm qui place la diffusion Raman en condition de pré-résonance due à la présence du dopant Eu^{3+} . Il est important de rappeler, que la condition de pré-résonance permet l'observation de vibrations localisées dans l'environnement immédiat du chromophore, qui en ce cas est l'ion Eu^{3+} . En ce sens, les études antérieures [3–5] ne peuvent être utilisées que pour leur méthodologie et qu'en base de comparaison. Les fréquences des bandes Raman observées et leurs attributions sont présentées dans le tableau 1.

À première vue, le verre dopé de métaphosphate de plomb présente des bandes beaucoup plus résolues que pour les verres de métaphosphate de baryum et de zinc. Cette constatation a aussi été observée dans les spectres d'absorption et d'émission des trois mêmes échantillons [1, 2]. De façon générale, deux bandes sont prédominantes pour les trois différents verres. Premièrement, on remarque la présence d'une bande située à 689 cm^{-1} , 695 cm^{-1} et

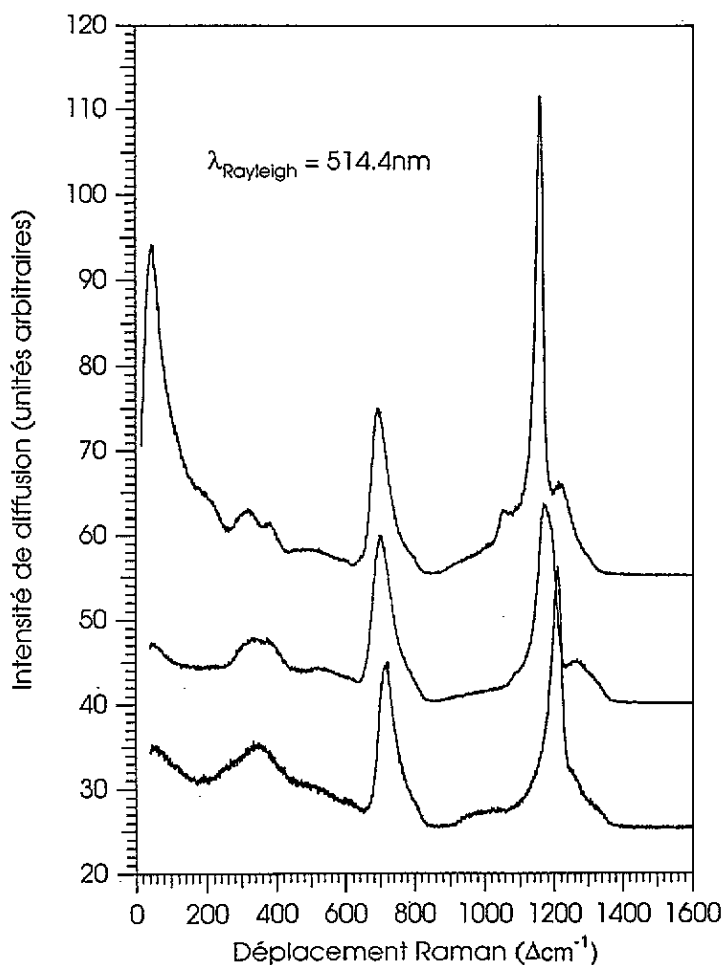


Figure 1. Spectres de diffusion Raman des verres de $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2:\text{Eu}^{3+}$ (haut), $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2:\text{Eu}^{3+}$ (milieu) et $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2:\text{Eu}^{3+}$ (bas).

Figure 1. Raman spectra of $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2:\text{Eu}^{3+}$ (top), $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2:\text{Eu}^{3+}$ (middle) and $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2:\text{Eu}^{3+}$ (bottom) glasses.

705 cm^{-1} pour les verres de métaphosphate de plomb, de baryum et de zinc respectivement. Cette bande résulte d'une vibration symétrique due à l'élongation du groupement P-O-P. Nous remarquons un déplacement vers les hautes fréquences de cette bande pour les trois verres dans l'ordre suivant: $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2:\text{Eu}^{3+} < \text{Ba}(\text{PO}_3)_2:\text{Eu}^{3+} < \text{Zn}(\text{PO}_3)_2:\text{Eu}^{3+}$. Plusieurs auteurs [3-5] rapportent que l'intensité de cette bande est insensible à la présence d'ions modificateurs dans la matrice vitreuse. Elle peut donc être utilisée comme bande de référence.

La seconde bande importante est celle située à 1153 cm^{-1} , 1174 cm^{-1} et 1200 cm^{-1} pour les verres dopés de métaphosphate de plomb, de baryum et de zinc, respectivement. Cette bande est attribuée à la vibration symétrique du groupement O-P-O. On constate également le même déplacement vers les hautes fréquences de cette bande tout comme la bande observée dans la région de 700 cm^{-1} . Contrairement à la bande dans les environs de 700 cm^{-1} , la bande à environ 1200 cm^{-1} varie beaucoup en intensité. Tel que rapporté

Tableau 1. Déplacement Raman pour les trois verres dopés de métaphosphate et attribution des bandes.

Attribution	Déplacement Raman (cm ⁻¹)			
	Pb(PO ₃) ₂	Ba(PO ₃) ₂	Zn(PO ₃) ₂	Eu(PO ₃) ₂
Pic de boson	41	47	53	—
	194	—	—	—
Chaîne P-O-P 'pliage'	312	300	—	—
O-P-O 'pliage'	398	360	342	—
	504	516	505	—
Vibration sym. P-O-P	689	695	705	—
	794	800	—	—
Vibration PO ₃ terminal	921	926	963	—
	1048	1084	1037	—
Vibration sym. O-P-O 'étirement'	1153	1174	1200	1188 [†]
	1216	1263	1253	—
Vibration asym. O-P-O	1285	1305	1311	—

† Référence [4].

[3-5], cette bande est très sensible à un changement structural de la matrice vitreuse. La partie asymétrique de la bande à ≈ 1200 cm⁻¹ située du côté basses fréquences provient de l'augmentation de groupements PO₃³⁻ et PO₃²⁻ terminaux dû à l'ajout d'ions modificateurs à la matrice vitreuse [6]. La position de la bande à ≈ 1200 cm⁻¹ est étroitement liée à l'angle ϕ du groupement O-P-O [3-5, 7, 10, 11]. La bande située à 1153 cm⁻¹ pour le verre dopé de métaphosphate de plomb est beaucoup plus mince que la bande correspondante pour les verres dopés de métaphosphate de baryum et de zinc.

La bande qui apparaît dans la région de 1216 cm⁻¹ et 1263 cm⁻¹ est une bande satellite correspondant à l'élongation asymétrique de groupement PO₂. Les bandes présentes dans la région de 300 cm⁻¹ à 400 cm⁻¹ sont dues à la déformation du groupement PO₂.

3.2. Raman à basses fréquences

Sur la figure 2, on retrouve les spectres Raman (Stokes et anti-Stokes) basses fréquences de -150 cm⁻¹ à 150 cm⁻¹ pour les trois verres dopés de métaphosphate soit, le Ba(PO₃)₂:Eu³⁺, le Zn(PO₃)₂:Eu³⁺ et le Pb(PO₃)₂:Eu³⁺, respectivement. Les spectres ont été normalisés sur le pic à ~ 700 cm⁻¹ pour les raisons mentionnées dans les sections précédentes. La position de la structure observée (le pic de boson) est à environ 47 cm⁻¹. La position du pic de boson est directement liée à la taille des unités structurales présentes dans la matrice vitreuse [8, 12-14]. Un facteur évident apparaît sur la figure 2. L'intensité relative du pic de boson dans le cas du verre dopé de métaphosphate de plomb est très intense comparée aux verres dopés de métaphosphate de baryum et de zinc. Quelques auteurs [9, 15] interprètent l'intensité du pic de boson comme étant une mesure du désordre pour les matériaux amorphes. Par contre, il ne faut cependant pas oublier l'importance des sections efficaces de diffusion dans le verre qui peuvent aussi influencer l'intensité du pic de boson.

Un autre facteur important à considérer est la largeur du pic de boson. La largeur du pic de boson est généralement associée à la distribution en tailles des entités structurales présentes à l'intérieur de verre [13, 14]. La détermination des largeurs a été effectuée de façon différente pour les côtés Stokes et anti-Stokes. Du côté Stokes, la base a été déterminée à partir du point d'inflexion entre la raie Rayleigh et le pic de boson. Du côté anti-Stokes,

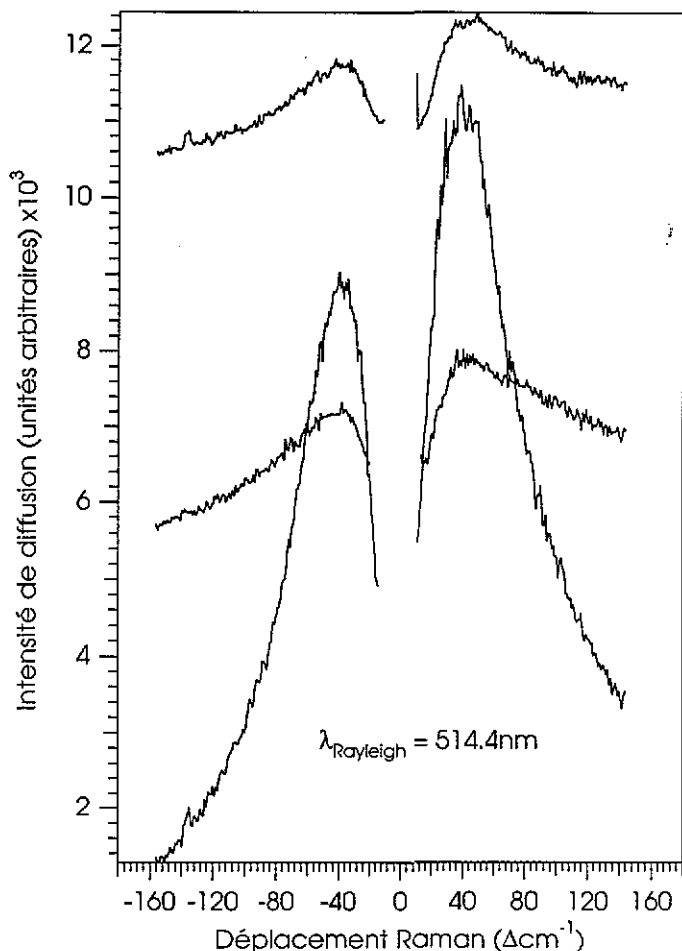


Figure 2. Spectres de diffusion Raman à basses fréquences des verres de $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2:\text{Eu}^{3+}$ (haut), $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2:\text{Eu}^{3+}$ (milieu) et $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2:\text{Eu}^{3+}$ (bas).

Figure 2. Low-frequency inelastic scattering of $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2:\text{Eu}^{3+}$ (top), $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2:\text{Eu}^{3+}$ (middle) and $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2:\text{Eu}^{3+}$ (bottom) glasses.

la base a été déterminée à l'extrémité du côté haute fréquence ($\approx -160 \text{ cm}^{-1}$) du pic de boson. Ces mesures ont permis une détermination cohérente des largeurs à mi-hauteur entre les côtés Stokes et anti-Stokes. Néanmoins, les mesures ne sont pas identiques du à la présence d'une faible fluorescence du côté Stokes. On remarque que la largeur à mi-hauteur dans le cas du verre de métaphosphate de plomb est plus petite que pour les deux autres verres.

4. Discussion

La longueur d'onde d'excitation Rayleigh utilisée ($\lambda = 514.5 \text{ nm}$) permet la réalisation de spectres Raman en condition de prérésonance. Cette condition de prérésonance permet l'utilisation de l'ion Eu^{3+} comme une sonde spectroscopique locale. A cette longueur

d'onde, l'excitation photonique se situe entre les niveaux électroniques excités 5D_1 et 5D_0 de l'ion Eu^{3+} . L'étendue importante, dans la région du visible, du seuil d'absorption intrinsèque de la matrice vitreuse, facilement observable dans les spectres d'absorption [1, 2], permet un transfert énergétique efficace, impliquant des phonons de fréquences appropriées, entre la matrice vitreuse et le niveau 5D_0 des ions Eu^{3+} . Ceci explique l'existence d'une fluorescence intense des ions Eu^{3+} lorsqu'excités à cette longueur d'onde et permet au spectre Raman de prendre un caractère prérésonant. Il faut mentionner que cette fluorescence n'interfère pas avec les mesures Raman puisqu'elle se situe à des longueurs d'ondes supérieures à 570 nm.

Lorsqu'en condition prérésonant, l'étude des spectres Raman donne de l'information sur le caractère covalent de la liaison Eu-O pour les trois différents verres. Avec les spectres Raman, on peut démontrer l'influence des ions modificateurs sur la matrice de base puisque ces spectres nous renseignent sur les états vibrationnels de cette matrice [4]. En condition prérésonant, nous examinons également l'influence des ions modificateurs mais plus particulièrement dans l'environnement local des ions Eu^{3+} . A la suite d'une étude exhaustive, en spectroscopie Raman, de verres de métaphosphate métalliques, il a été suggéré par Nelson et Exarhos [4] que la taille des ions ainsi que leur caractère électro-négatif perturbent de façon suffisante la matrice de base pour observer un changement dans les spectres Raman.

La bande Raman donnant le plus d'information sur le caractère covalent de la liaison Eu-O est la bande correspondant à la vibration symétrique O-P-O située entre 1100 et 1200 cm^{-1} . Nous savons que les ions modificateurs s'intercalent entre les chaînes de phosphate et ceci modifie l'angle tétraédrique, ϕ , du groupement O-P-O [2]. Plus l'ion modificateur est gros, plus la distance M-O est petite. Deux effets en découlent, (i) la valeur de l'angle ϕ augmente et (ii) la liaison métal-oxygène est plus covalente. Par conséquent, la fréquence de vibration du groupement O-P-O augmente. Ces arguments doivent être nécessairement valables en condition de prérésonance. Dans ce cas, nous regardons la variation de la covalence de la liaison Eu-O émanant de l'environnement local. Plus la liaison ion modificateur (Ba^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+})-oxygène est covalente, moins la liaison Eu-O le sera. En comparant les trois verres de métaphosphates, étudiés dans ce travail, avec un verre de métaphosphate d'euporium (considéré comme matrice de base), nous sommes en mesure de bien constater l'effet des ions modificateurs sur la liaison Eu-O . L'ion Pb^{2+} avec son caractère électro-négatif attire très fortement les oxygènes avoisinants, réduisant de beaucoup le caractère covalent de la liaison Eu-O . C'est effectivement pour le verre de métaphosphate de plomb que l'on retrouve le déplacement le plus important, vers les plus basses fréquences, de la bande O-P-O lorsque comparé avec le verre de métaphosphate d'euporium [4]. Pour les verres de métaphosphate de baryum et de zinc, c'est le rayon ionique qui explique le déplacement de la bande O-P-O . Le Zn^{2+} étant le plus petit des deux, il aura alors une liaison moins covalente avec les oxygènes que le baryum. Par conséquent, dans le $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2:\text{Eu}^{3+}$ la liaison Eu-O sera plus covalente, résultant donc en une bande O-P-O à plus haute fréquence. On retrouve d'ailleurs la bande O-P-O à plus haute fréquence que dans le verre de métaphosphate d'euporium. Ce qui suggère que le caractère covalent de la liaison Eu-O soit augmenté par la présence du Zn^{2+} . Le déplacement de cette bande vers les hautes fréquences correspond donc à l'augmentation du caractère covalent de la liaison Eu-O dans les différents verres dopés. Nelson et Exarhos [4] ont par ailleurs suggérés que l'intensité de cette même bande par rapport à la bande P-O-P ($\approx 700 \text{ cm}^{-1}$) révèle le caractère de la liaison P-O non pontée. Malheureusement, la condition de prérésonance ne nous permet pas d'appliquer cette étude du rapport d'intensité. Il est connu que l'intensité des bandes Raman en condition de prérésonance ou de résonance soit liée à la section efficace d'absorption des niveaux électroniques impliqués [16]. Etant

donné une différence marquée de l'absorbance à $\lambda = 514.5$ nm pour les trois verres dopés étudiés [1, 2], il serait, présentement, injustifiable de considérer une étude d'intensité.

Nous avons mentionné auparavant que nous observons une variation de la largeur des bandes Raman situées à $\simeq 1200$ cm^{-1} . Sales *et al* [6] ont observé ce même phénomène dans une étude combinée, Raman et HPLC, de verres de métaphosphate de plomb modifiés avec de l'oxyde de fer dans la série $(x)\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$. Ils ont constaté une influence marquante, sur l'élargissement de la bande Raman située à $\simeq 1200$ cm^{-1} , due à la concentration d'oxyde de fer, i.e. plus la concentration est élevée, plus la bande est large et asymétrique. Par ailleurs, ils ont établi, à l'aide de la technique de chromatographie liquide à haute performance (HPLC), une corrélation entre la longueur des chaînes de phosphates et la concentration en oxyde de fer. Lorsque le fer est incorporé dans la structure vitreuse, de plus en plus d'oxygènes non-pontés sont créés, résultant en une diminution de la longueur des chaînes et en la création de plus en plus de groupes phosphates terminaux. Cette augmentation de groupes terminaux résulte en un élargissement asymétrique de la bande Raman située à $\simeq 1200$ cm^{-1} . Une corrélation similaire peut être proposée dans le cas présent, où les trois ions modifiants étudiés, (Pb^{2+} , Zn^{2+} et Ba^{2+}), ont une influence différente sur la longueur des chaînes de phosphates. Nous postulons que la longueur moyenne des chaînes dans les trois verres étudiés seraient dans l'ordre suivant: $\text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ba}^{2+}$. Une analyse en HPLC des trois verres étudiés serait donc, le moyen de confirmer le postulat proposé.

Pour ce qui est des spectres Raman à basses fréquences nous savons que la position du pic de boson est directement reliée à la taille des unités structurales par l'équation (1) [8, 14]

$$\omega_0 = \frac{Sv}{2ac} \quad (1)$$

où v est la vitesse du son dans le milieu (m s^{-1}), c est la vitesse de la lumière en (m s^{-1}), S est le facteur de forme, ω_0 est la position du pic de boson (cm^{-1}) et $2a$ est la taille de l'unité structurale (diamètre). Il est à noter que le facteur S est compris entre 0.5 et 0.8, (0.8 représentant une sphère parfaite et 0.5 une forme linéaire). Comme nous avons pu le constater à la figure 2, la position du pic de boson est la même pour les trois différents verres dopés de métaphosphate. Ceci nous permet de suggérer que la nature de l'ion modificateur ne semble pas affecter la taille de ces unités structurales. Les unités structurales ont donc une taille moyenne égale dans les trois cas. Par contre, la présence et la nature de l'ion modificateur affectent de façon remarquable la distribution de taille des unités structurales. C'est pour le verre dopé de métaphosphate de plomb que l'on retrouve la largeur à mi-hauteur du pic de boson la plus petite. Ceci suppose donc un meilleur ordre dans le cas de ce verre comparativement aux verres dopé de métaphosphate de baryum et de zinc, qui ont sensiblement le même profil du pic de boson. Cet effet est mieux observé en utilisant les spectres réduits (figure 3(a), (b) et (c)) en intensité $I(\omega)/[n(\omega) + 1]$ où $[n(\omega) + 1]$ est le facteur de Bose. L'élimination du facteur de Bose nous permet de ne considérer que la densité Raman des états vibrationnels ' $R(\omega)$ ', laquelle est directement responsable de la courbure [13], donc de la largeur de cohérence dans le réseau désordonné [13, 17]. On retrouve pour ces trois spectres des pentes calculées de 2.59, 2.70 et 2.77, pour les verres de $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2:\text{Eu}^{3+}$, $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2:\text{Eu}^{3+}$ et $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2:\text{Eu}^{3+}$, respectivement [2]. C'est donc pour le verre dopé de métaphosphate de plomb que l'on constate la valeur de pente la plus élevée. Par analogie avec la spectroscopie par diffusion de neutrons [13], on peut donc affirmer que le verre de métaphosphate de plomb est celui des trois verres étudiés, qui possède le meilleur ordre [13]. Nous avons observé également ce phénomène en spectroscopie d'émission en étudiant la transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ [1, 2].

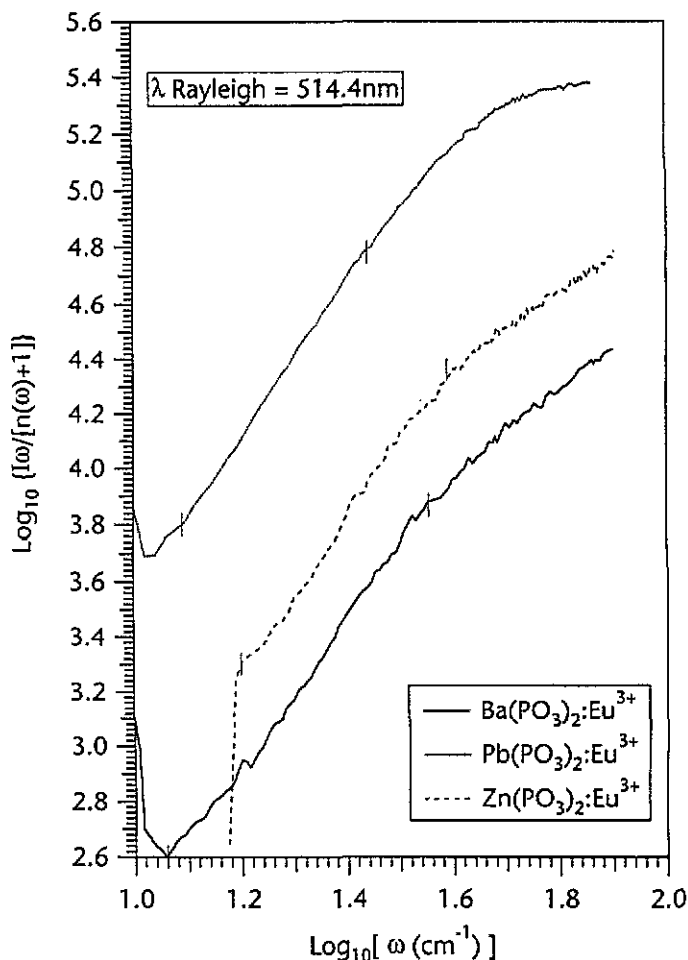


Figure 3. Spectres réduits de diffusion Raman à basses fréquences des verres de $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2:\text{Eu}^{3+}$ (a), $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2:\text{Eu}^{3+}$ (b) et $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2:\text{Eu}^{3+}$ (c). Les traits verticaux représentent les limites de domaine de fréquences utilisé lors de la détermination des pentes.

Figure 3. Reduced LOFS spectra of $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2:\text{Eu}^{3+}$ (a), $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2:\text{Eu}^{3+}$ (b) and $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2:\text{Eu}^{3+}$ (c) glasses. Vertical marks represent the limits of the frequency domain used to calculate the slopes.

5. Conclusion

La spectroscopie de diffusion Raman, en condition de pré-résonance, nous a permis d'évaluer l'effet des ions modificateurs Pb^{2+} , Ba^{2+} et Zn^{2+} sur le caractère covalent de la liaison $\text{Eu}-\text{O}$ dans des verres de dopés en Eu^{3+} de métaphosphate de plomb, de baryum et de zinc en les comparant à un verre de métaphosphate d'europium. C'est pour le verre de métaphosphate de plomb que l'on retrouve la liaison $\text{Eu}-\text{O}$ ayant le plus faible caractère covalent et inversement pour le métaphosphate de zinc. Dans le cas du métaphosphate de plomb, on explique le phénomène par le caractère électronégatif de l'ion Pb^{2+} et pour les deux autres verres par la taille des ions Ba^{2+} et Zn^{2+} . La diffusion Raman à basses fréquences nous indique qu'il y a une distribution en taille d'unités structurales plus petite

pour le métaphosphate de plomb que pour les deux autres verres. Ceci nous suggère que le verre de métaphosphate de plomb posséderait un meilleur ordre que les deux autres verres. Ce résultat est tout à fait raisonnable en considérant que le plomb, tout en attirant fortement les oxygènes vers lui, forcera ceux-ci à prendre des positions plus fixes que dans le cas où les oxygènes seraient plus libres.

Remerciements

Les auteurs remercient grandement le Conseil de Recherche en Science Naturel et en Génie du Canada, la faculté des Arts et des Sciences de l'Université Concordia, le Centre National de la Recherche Scientifique de France ainsi que le Ministère de l'Éducation Italien pour leur support financier. Nous remercions également les Gouvernements Français et Québécois pour leurs support financier.

Références

- [1] Capobianco J A, Proulx P P, Bettinelli M et Negrisolò F 1990 *Phys. Rev. B* **42** 5936
- [2] Proulx P P 1992 *Thèse de Doctorat* Université Concordia
- [3] Rouse G B Jr, Miller P J et Risen Jr W M 1978 *J. Non-Cryst. Solids* **28** 193
- [4] Nelson B N et Exarhos G J 1979 *J. Chem. Phys.* **71** 2739
- [5] Hall D W, Brawer S A et Weber M J 1981 *Phys. Rev. B* **25** 2828
- [6] Sales B C, Ramsey R S, Bater J B et Boatner L A 1986 *J. Non-Cryst. Solids* **87** 137
- [7] Scagliotti M, Villa M et Chiodelli G 1987 *J. Non-Cryst. Solids* **93** 350
- [8] Duval E, Boukenter A et Champagnon B 1986 *Phys. Rev. Lett.* **56** 2052
- [9] Malinovsky V K et Sokolov A P 1986 *Solid State Commun.* **57** 757
- [10] Nga P T, Prod'homme M et Dao N 1989 *Verre* **3** 307
- [11] Mierzejewski A, Saunders G A, Sidek H A A et Bridge B 1988 *J. Non-Cryst. Solids* **104** 323
- [12] Capobianco J A, Proulx P P, Andrianasolo B et Champagnon B 1991 *Phys. Rev. B* **43** 10031
- [13] Duval E, Boukenter A and Achibat T 1990 *J. Phys.: Condens. Matter* **2** 10227
- [14] Boukenter A, Champagnon B, Duval E et Rousset J L 1989 *Phil. Mag.* **B 59** 125
- [15] Malinovsky V K, Novikov V N, Parshin P P, Kolov A P et Zemlyanov M G 1990 *Europhys. Lett.* **11** 43
- [16] Clark R J H 1975 *Advances in Infrared and Raman Spectroscopy* vol 1, ed R J H Clark et R E Hester (London: Heyden & Sons) pp 143-72
- [17] Novikov V N 1989 *Advanced Solid State Chemistry* (Amsterdam: Elsevier)