

Influence de l'Insertion des Groupements Anioniques MO_4^{n-} sur les Propriétés Cathodochromiques et Photochromiques des Sodalites

MM. A. LEVASSEUR,* F. GUILLEN,* J. M. GUTIERREZ,†
J. P. GALVES†, C. FOUASSIER,* ET P. HAGENMULLER*

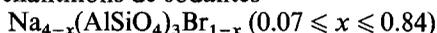
* Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 351 cours de la Libération, 33405 Talence, France et † Groupement Tubes Electroniques, Thomson-C.S.F., 38120 Saint-Egrève, France

Received May 19, 1975

L'influence de groupements MO_4^{n-} ($M = P, S, Cr, Mo, W$) a été étudiée sur les propriétés cathodochromiques des sodalites $Na_{4-x+ny}(AlSiO_4)_3X_{1-x}(MO_4)_y$ ($X = Cl, Br, I$). Un accroissement du contraste est observé pour PO_4^{3-} , SO_4^{2-} et WO_4^{2-} . Les niveaux d'énergie des groupements ont été déduits du comportement photochromique, ils varient en sens inverse de leur caractère oxydant. L'insertion d'un groupement $(MO_4)^{n-}$ n'entraîne une amélioration des propriétés cathodochromiques que si ces niveaux se situent au-dessus de la bande de valence.

The influence of MO_4^{n-} groups (where M is P, S, Cr, Mo, or W) upon the cathodochromic properties of sodalites $Na_{4-x+ny}(AlSiO_4)_3X_{1-x}(MO_4)_y$ ($X = Cl, Br, I$) has been investigated. The color contrast is increased in presence of PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , and WO_4^{2-} anions. The energy levels of the anionic groups have been obtained from the photochromic behavior, they vary inversely with their oxidation power. An improvement of the cathodochromic properties is only observed when they lie above the valence band.

De nombreux travaux ont porté ces dernières années sur les propriétés cathodochromiques des sodalites $Na_{4-x}(AlSiO_4)_3X_{1-x}$ ($X = Cl, Br, I$). Le réseau Al-Si-O de ces phases forme des cages au sein desquelles s'insèrent l'halogène et son environnement tétraédrique de sodium. Nous avons montré par exemple dans une publication antérieure sur une série d'échantillons de sodalites



que la coloration produite par un faisceau d'électrons augmentait avec le taux d'occupation des sites halogénés (I).

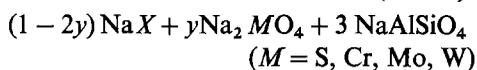
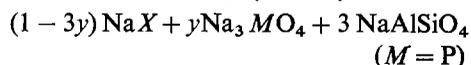
Les éléments divalents (soufre, sélénium, tellure) peuvent se substituer à l'halogène. S'ils rendent photochromiques les sodalites, ils n'entraînent en revanche aucun accroissement du contraste lorsque la coloration est produite par bombardement électronique.

Nous avons donc envisagé l'introduction de groupements anioniques MO_4^{n-} dans lesquels

M est à son degré d'oxydation le plus élevé, dans les cages du réseau sodalite. Dans la nosérite de formule $Na_8(AlSiO_4)_6SO_4$ l'halogène est remplacé en effet par l'ion sulfate. Nous étudions ici l'influence de quelques-uns de ces groupements sur les propriétés cathodochromiques et photochromiques des sodalites.

Préparation

En raison de la volatilité de certains de ces groupements (molybdate, tungstate notamment), les préparations ont été effectuées à 1000°C environ en tubes scellés d'or à partir de mélanges correspondant à la composition idéale $Na_4(AlSiO_4)_3X_{1-ny}(MO_4)_y$:



Le produit de la réaction subit un lavage par une solution de soude N à 80°C qui permet de dissoudre toute trace résiduelle de NaAlSiO_4 , il est séché à 1000°C dans le cas du chlore, à 950°C dans celui du brome et de l'iode afin d'éliminer tout groupement hydroxyle ayant pu être introduit au cours de la préparation.

Les phases obtenues se formulent alors $\text{Na}_{4-x+ny}(\text{AlSiO}_4)_3\text{X}_{1-x}(\text{MO}_4)_y$, x étant le déficit total en halogène, donc à la fois celui dû à la substitution et celui résultant de l'insertion incomplète de NaX (1). La substitution de l'halogène par le sulfate peut être totale. En revanche le remplacement de l'halogène par d'autres groupements MO_4^{n-} ne semble pas être complet. Les valeurs limites de y se situent au voisinage de 0.20 dans le cas des groupements CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} et PO_4^{3-} , de 0.15 dans celui de WO_4^{2-} de taille légèrement supérieure. Les tentatives d'insertion de groupements plus volumineux tels que NbO_4^{3-} et TaO_4^{3-} se sont révélées infructueuses.

Les sodalites non substituées préparées dans ces conditions sont fortement lacunaires ($x \approx 0.50$). L'insertion des groupements tétraédriques abaisse encore la teneur en halogène. La variation du taux d'occupation des sites anioniques par le brome dans les échantillons $\text{Na}_{4-x+2y}(\text{AlSiO}_4)_3\text{Br}_{1-x}(\text{SO}_4)_y$ est représentée

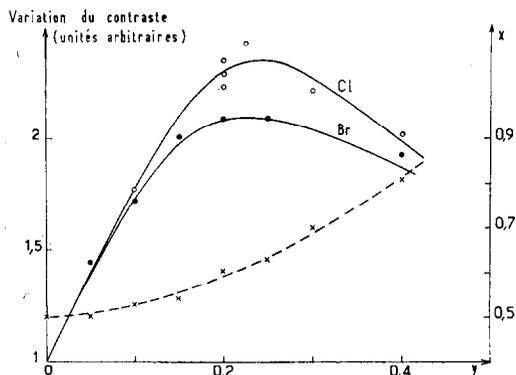


FIG. 1. Variation du contraste des chloro et bromosodalites en fonction du taux d'insertion y en ions sulfate pour une exposition de $100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (courbes en trait continu). La variation du déficit en halogène des bromosodalites a également été représentée (courbe en tirets).

à la Fig. 1: x croît sensiblement lorsque y augmente.

Propriétés Cathodochromiques

Les mesures ont été effectuées sur écran sédimenté. La tension du tube était de 20 kV, la densité de courant de $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Le contraste était mesuré par réflexion interne.

L'introduction des ions sulfate dans les sodalites chlorées et bromées entraîne un important accroissement de la coloration, particulièrement marqué aux faibles expositions. La Fig. 1 donne la variation de contraste des chloro- et bromosodalites en fonction de y pour une exposition de $100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Le maximum est obtenu au voisinage de $y = 0.25$.

L'accroissement du contraste vis-à-vis des sodalites non substituées préparées dans les mêmes conditions est alors de l'ordre de 100%. Une telle amélioration de la sensibilité lors de l'insertion de groupements sulfate a également été décrite par Takeda et Watanabe dans une récente publication pour des sodalites préparées par voie sèche à l'air (2).

Nous avons vu que le taux d'occupation des cages par l'halogène décroît au fur et à mesure de l'insertion des groupements SO_4^{2-} . L'accroissement de sensibilité des sodalites provient donc bien d'une contribution des ions sulfate et nullement d'un enrichissement en halogène.

L'insertion d'ions sulfate dans les iodododalites n'entraîne qu'une légère amélioration de contraste.

Deux autres ions tétraédriques entraînent un accroissement de contraste: WO_4^{2-} et PO_4^{3-} . Les Figs. 2 et 3 donnent les courbes de contraste d'échantillons comportant ces groupements. Le maximum de coloration est

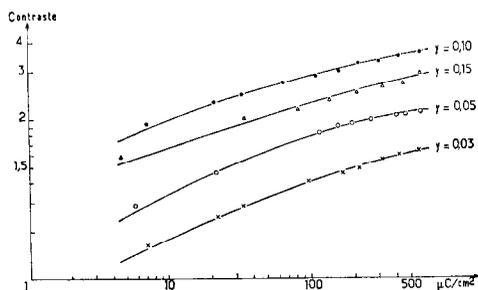


FIG. 2. Courbes de contraste de bromosodalites dopées aux ions tungstate.

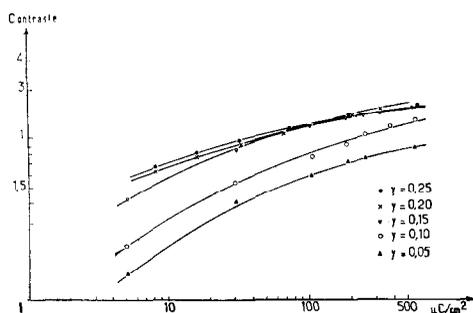


FIG. 3. Courbes de contraste de bromosodalites dopées aux ions phosphate.

observé pour $\gamma = 0.10$ dans le cas du tungstate. Ce maximum varie avec le temps d'exposition en présence d'ions phosphate mais on observe de toute manière un net accroissement jusqu'à $\gamma = 0.15$.

L'insertion d'ions chromate entraîne au contraire une détérioration du comportement cathodochromique. Les ions molybdate provoquent une légère amélioration du contraste sous faible exposition, mais nuisent à son accroissement lorsque la durée de l'irradiation est accrue.

Déplacements des ions. Spectroscopie photo-électronique par rayons X

L'insertion des groupements MO_4^- a également une influence bénéfique sur la réversibilité de l'effet cathodochromique.

par les halogènes, la migration de ces derniers vers l'intérieur ne permettait plus l'effacement des centres F formés au voisinage de la surface (3).

Nous avons utilisé la spectroscopie photo-électronique par rayons X afin de déterminer si les groupements MO_4^- avaient une influence sur les déplacements atomiques.¹

Les mesures ont été effectuées sur des poudres agglomérées par compression. Dans le tableau suivant ont été comparées les hauteurs des pics relatifs au brome et au sodium (ceux de l'aluminium étant pris comme référence) pour une sodalite non substituée, une sodalite au phosphate et une sodalite au sulfate. L'influence du tungstate n'a pas été étudiée, le tungstène donnant de nombreuses raies qui se superposent à celles des autres éléments. Les valeurs obtenues pour des échantillons différents ne peuvent être comparées: seules sont significatives les variations observées après traitements successifs pour un même échantillon. Pour chacun d'eux sont données les valeurs après irradiation électronique de $500 \mu C/cm^2$ et après effacement thermique. On a vérifié que l'effacement thermique permettait bien le retour à la composition initiale: les mesures sur la face non irradiée conduisent à des valeurs identiques à celles de l'autre face après effacement thermique.

	Br/Al		Na/Al	
	irradiée	effacée	irradiée	effacée
Sodalite non substituée:	0.16	0.27	0.55	0.89
Sodalite au phosphate:	0.27	0.30	0.64	0.50
Sodalite { en surface:	0.26	0.18	0.63	0.41
au sulfate { à 500 Å de profondeur:	0.09	0.18	0.28	0.41

Brinen et Wilson ont montré récemment au moyen de mesures d'ESCA que lors de l'irradiation les atomes d'halogène et de sodium étaient déplacés vers les couches profondes du matériau tenant lieu d'écran. Comme les électrons piégés dans les lacunes étaient cédés

Comme l'affirmaient les auteurs antérieurs, on constate que dans le cas de la sodalite non

¹ Ces mesures ont été effectuées à l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon dirigé par M. le Professeur Tousset, dans le service de M. Tran Minh Duc.

substituée, il se produit un déplacement des atomes de brome et de sodium vers l'intérieur de l'échantillon lors du bombardement électronique.

La présence de groupements MO_4^n- modifie considérablement ces résultats. Tandis que dans le cas du phosphate on note une diminution des migrations, on constate au contraire en présence d'ions sulfate un déplacement des atomes de brome et de sodium vers la surface de l'échantillon.

Propriétés photochromiques des sodalites substituées

Sodalites bromées. Des mesures d'absorption optique montrent que la bande interdite des bromosodalites non substituées est de 5.9 eV, autrement dit qu'elles absorbent les rayonnements de longueur d'onde inférieure à 2100 Å. Celles-ci ne sont que faiblement photochromiques après irradiation par une lampe uv à deutérium. Le caractère photochromique disparaît totalement pour les bromosodalites contenant des ions CrO_4^{2-} et MoO_4^{2-} . Les niveaux des groupements SO_4^{2-} et WO_4^{2-} se placent très légèrement au-dessus de la bande de valence, puisque le seuil d'absorption mis en évidence pour ces bromosodalites substituées correspond à 2200 Å. Les groupements PO_4^{3-} se placent en revanche très largement au-dessus de cette bande (l'absorption porte sur les longueurs d'onde inférieures à 3800 Å). La Fig. 4 situe les divers niveaux donneurs par rapport à la bande de valence et au niveau des centres F.

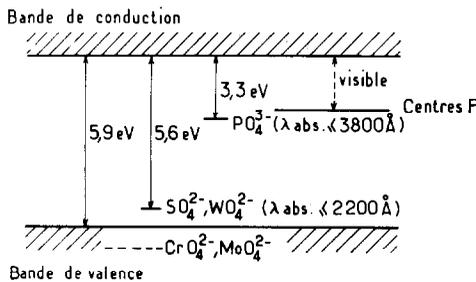


FIG. 4. Positions des niveaux donneurs d'électrons dans la bande interdite des bromosodalites et des centres F responsables de la coloration.

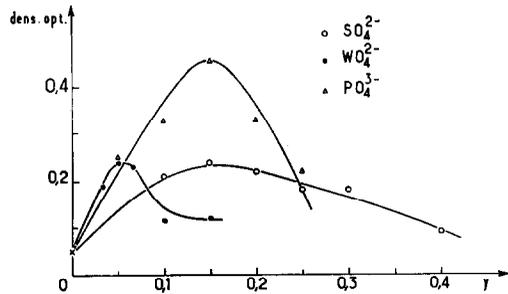


FIG. 5. Densité optique au maximum de la bande d'absorption après irradiation par une lampe à deutérium (mesures par réflexion diffuse).

La Fig. 5 donne la variation de densité optique avec y au maximum de la bande d'absorption après irradiation par une lampe uv à deutérium. Elle confirme la Fig. 4: la bromosodalite ne subit qu'une faible coloration, puisque seule la fraction du rayonnement incident de longueur d'onde inférieure à 2100 Å peut être absorbée. La coloration est nulle, comme nous l'avons vu, en présence d'ions CrO_4^{2-} et MoO_4^{2-} . La présence d'ions SO_4^{2-} et surtout WO_4^{2-} accroît légèrement l'intensité de la coloration, alors que les bromosodalites au phosphate se colorent très fortement. Dans ce dernier cas la majeure partie du rayonnement uv permet en effet le transfert des électrons jusqu'à la bande de conduction.

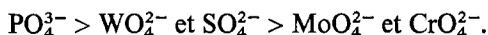
Les valeurs du taux d'insertion y donnant les colorations les plus intenses diffèrent de celles obtenues sous bombardement cathodique. Cette divergence ne saurait surprendre, puisque les deux mécanismes d'excitation comportent des différences importantes, notamment:

— la nature des ions donneurs: sous excitation uv la presque totalité des électrons transférés dans les lacunes semble cédée par les groupements MO_4^n- ; sous bombardement cathodique des électrons sont également arrachés au brome et même peut-être aux atomes constituant le réseau covalent.

— l'existence de déplacements atomiques mis en évidence par les mesures d'ESCA sous l'effet du faisceau d'électrons.

Si on considère l'aptitude des groupements MO_4^n- à susciter la coloration sous excitation uv (autrement dit leur aptitude à céder un

électron) le classement, comme nous l'avons vu, est le suivant :



Un classement des groupements MO_4^{n-} selon leur caractère oxydant peut être établi à partir des bandes de transfert de charge. Celles-ci correspondent à des énergies d'autant plus faibles que le caractère oxydant du cation est plus marqué. On obtient approximativement les valeurs— CrO_4^{2-} : 3.4 eV; MoO_4^{2-} : 4 eV; WO_4^{2-} et SO_4^{2-} : 5 eV.

La valeur relative au groupement PO_4^{3-} était trop élevée pour pouvoir être déterminée au moyen de l'équipement dont nous disposions.

On obtient donc un classement des ions tétraédriques en accord avec leur comportement photochromique: les groupements MO_4^{n-} cèdent d'autant plus facilement des électrons que leur caractère oxydant est moins marqué.

Sodalites iodées. La largeur de la bande interdite de la sodalite iodée est de 5.25 eV; la coloration est produite par les rayonnements de longueur d'onde inférieure à 2350 Å. Cette valeur n'est pas modifiée par l'insertion d'ions sulfate. Le niveau donneur de SO_4^{2-} ne se situe donc plus au-dessus de la bande de valence comme dans le cas du chlore ou du brome mais en-dessous. L'insertion des groupements sulfate entraîne lors de l'élaboration du matériau un abaissement de la teneur en iode, il en résulte une diminution de la

coloration après exposition au rayonnement uv.

Conclusions

Nous avons montré dans une étude antérieure que les électrons des centres *F* créés sous bombardement électronique dans les sodalites $\text{Na}_{4-x}(\text{AlSiO}_4)_3\text{X}_{1-x}$ étaient essentiellement dûs à l'halogène. Des groupements MO_4^{n-} insérés dans le réseau peuvent également être donneurs d'électrons. Leur contribution n'est notable que si leur niveau donneur est situé au-dessus de la bande de valence, ce qui est le cas des groupements SO_4^{2-} , WO_4^{2-} et PO_4^{3-} pour les sodalites chlorées ou bromées. Cette condition est d'autant mieux remplie que le caractère oxydant du groupement est moins marqué.

Remerciements

Nous remercions la D.R.M.E. pour l'aide matérielle qu'elle nous a apportée.

Bibliographie

1. A. LEVASSEUR, F. GUILLEN, J. M. GUTIERREZ, C. FOUASSIER, J. P. GALVES ET P. HAGENMULLER, *Solid State Commun.*, **17**(8), 927 (1975).
2. T. TAKEDA ET A. WATANABE, *J. Electrochem. Soc.* **120**(10), 1414 (1973).
3. J. BRINEN ET L. WILSON, *J. Chem. Phys.* **56**(12), 6256 (1972).