

Généralités sur les propriétés structurales et optiques du SeO₂

La science et génie des matériaux (SGM) est une spécialité de la physique et application apparue vers les années 1950. Elle est basée sur l'élaboration de l'échantillon des matériaux, la technique de caractérisation, la capacité de valider, d'interpréter, modéliser des résultats expérimentaux etc. Elle étudie aussi les propriétés, la microstructure (jusqu'à l'échelle atomique) des matériaux, permet aussi connaître les modes de vibration qui se découlent une structure cristalline des matériaux. La caractérisation des matériaux permet d'obtenir le spectre de diffraction et la structure cristalline pour en déduire arrangement des différents atomes dans les solides cristallins.

Le laboratoire Groupe de Recherche en Physique du Solide et des Matériaux (GPSSM) fait l'élaboration, la caractérisation et l'étude des matériaux et composites. A travers le sélénium qui existe dans l'environnement sous quatre états d'oxydations différents à savoir: -2, 0, +4, +6 [01] : le séléniure Se (-II), le sélénium élémentaire Se (0), le sélénite Se (+IV) et le séléniate Se (+VI) et le sélénium se trouve en six (6) isotopes stables ^{74}Se (0,89%), ^{76}Se (9,02%), ^{77}Se (7,58%), ^{78}Se (23,52%), ^{80}Se (49,82%) et ^{82}Se (9,19%). Le sélénium et ses dérivés sont présents dans la vie courante de tous les jours et usuellement reconnus pour leur odeur très épouvantable. L'oxygène a aussi trois degrés d'oxydation différentes à savoir -2, -1 et + 2 : l'ion oxyde (O^{2-}), l'anion (O^-) et le cation dioxygényle (O^{2+}) et il a trois isotopes ^{16}O (99,759), ^{17}O (0,0374) et ^{18}O (0,2039). A travers ces atomes et identifiants du sélénium et d'oxygène, fait notre étude une porte sur l'élaboration du matériau SeO_2 . On va étudier les propriétés structurales par la diffraction des rayons X, les propriétés optiques par l'irradiation du SeO_2 , les propriétés électriques et les propriétés physico-chimiques du matériau SeO_2 . On va doper notre matériau SeO_2 par le dioxyde de manganèse pour en fin connaître l'apport du MnO_2 par rapport à notre matériau et faire la comparaison des différentes propriétés des matériaux SeO_2 et MnSeO_4 .

Ce travail s'articulera en trois chapitres, dans le premier chapitre nous allons étudier la généralité sur les propriétés structurales, optiques, électriques et l'élaboration du composé dioxyde de sélénium (SeO_2). Dans le deuxième chapitre, nous énumérons les différentes propriétés physico-chimiques du matériau SeO_2 .

Et pour finir dans le troisième chapitre, nous présenterons les applications du SeO_2 et les propriétés structurales du MnSeO_4 .

Généralités sur les propriétés structurales et optiques du SeO_2

1-1- Introduction :

En 1817, Jöns Jacob Berzelius faisait des analyses sur les impuretés contenues dans l'acide sulfurique (H_2SO_4), Il a retrouvé des traces rougeâtres sur les parois du récipient et il identifie en fin un nouvel élément chimique dont Il le baptise sous le nom « sélénium » du grec « sélène » qui signifie la lune [02]. En 1873, le sélénium cesse d'être une curiosité après les études de Willoughby Smith dont il conclut ces propriétés sont proches à ceux du soufre [02]. Le sélénium est capable de réagir avec de nombreux éléments pour donner des composés où des molécules et la recherche dans le domaine des matériaux permet d'étudier, d'élaborer et de caractériser des composés (TiO_2 , SO_2 , SeO_2 , ZnO , PbO , ZrO_2 etc) dont les propriétés structurales, optiques et électriques permettent d'envisager des applications dans l'industrie, l'agriculture et les laboratoires. Ces matériaux offrent des performances dans des domaines comme la conductivité thermique, l'électricité, la catalysation de réaction, chimique et l'optique. Parmi ces matériaux se trouve le SeO_2 dont les propriétés catalytiques ont montré des performances intéressantes dans l'optique de synthétiser des réactions de durée presque infinie.

État de l'art sur le SeO_2 :

Le dioxyde de sélénium est un réactif très utilisé pour la synthèse de divers types de composés organiques. Il peut être un agent oxydant, un agent de clivage des liaisons oxydantes, un catalyseur et un oxydant benzyliques [03]. C'est une poudre d'apparence blanche à la lumière du jour et à la température ambiante. J. Duchesne et B. Rosen ont étudié la diffraction des rayons X du SeO_2 dans des conditions de pression et de température très variables en 1941 [02]. I. Dubois a étudié le spectre d'absorption du composé SeO_2 entre 0,2 et 0,45nm en 1968 [04]. A. Grzechnik et al ont fait des études sur le SeO_2 par la diffusion Raman et la diffraction des rayons X à haute pression [05]. U. Anderson et al ont travaillé sur le spectre du dioxyde de sélénium à des températures comprises entre 15 et 295 K par des applications atténuées [06].

L'obtention du sélénium et synthèse du SeO_2 :

1-3-1. L'obtention du sélénium :

L'atome du sélénium à l'état naturel est très rare, son abondance naturelle est en moyenne de 0,05 ppm (partie par million), avec des valeurs minimales et maximales respectives de

0,004ppm et 675 ppm (roches phosphatées et certaines roches volcaniques). Dans les eaux de surface, la concentration moyenne du sélénium est de 0,2 ppb (partie par milliard) [07]. On le trouve souvent dans les sulfures minéraux tels que le sulfure de plomb (PbS), la chalcopirite qui est composée de sulfure, de cuivre et de fer (CuFeS_2), le disulfure de fer (FeS_2), le séléniure de plomb (PbSe), le séléniure de cuivre (Cu_3Se_2), le séléniure d'argent (Ag_2Se), séléniure de fer (FeSe_2), le séléniure de cobalt (CoSe_2), le séléniure de zinc (ZnSe) [08]. Le séléniure d'hydrogène (H_2Se) contient aussi du sélénium métallique qui peut être récupéré par l'action de ce dernier sur le dioxyde de soufre aqueux (SO_2) selon l'équation chimique [08] :



On trouve le sélénium également dans la houille 4ppm environ et dans le pétrole (0,5 à 0,8 ppm). Par ailleurs, la plupart des tissus végétaux, animaux et les déchets de photocopieurs contiennent des traces de sélénium [09].

Le sélénium se présente à l'état solide sous deux formes désordonnées : amorphe et vitreuse, et sous trois formes cristallisées : la variété trigonale grise et les deux variétés monocliniques α et β .

Le sélénium amorphe, rouge, est obtenu par précipitation à partir d'une solution aqueuse, par exemple par réduction d'une solution d'acide de sélénieux par l'hydrogène, le zinc, l'anhydride sulfureux etc. Il se transforme en sélénium gris à une température mal définie entre 110 et 180 °C.

Le sélénium vitreux, noir, se forme par refroidissement brutal du sélénium liquide. S'il est maintenu au-dessus 70 °C, le sélénium vitreux se transforme en sélénium gris.



Figure 1 : Image de deux allotropes du sélénium gris et rouge [10]

Le sélénium gris, appelé sélénium métallique, cristallin dans le système trigonal (groupe spatial **P3121**). Les atomes de sélénium régulièrement espacés se répartissent sur des chaînes hélicoïdales dont les axes sont parallèles.

La structure cristalline du sélénium gris est représentée sur la figure suivante. Les paramètres de cette structure cristalline du sélénium gris sont les suivantes :

$a = 4,3662 \text{ \AA}$; $b = 4,3662 \text{ \AA}$; $c = 4,9536 \text{ \AA}$; $V = 94,4339 \text{ \AA}^3$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

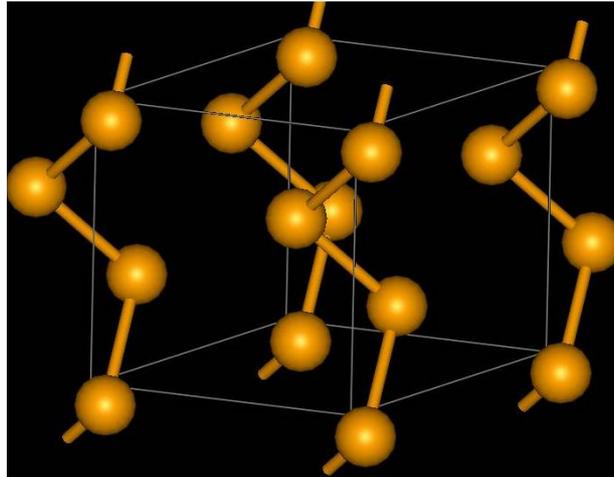


Figure 2 : Le sélénium gris

Les variétés monocliniques α -Se et β -Se, rouges, sont constituées par des cycles Se_8 non coplanaires. Elles se distinguent essentiellement par le mode d'association de ces cycles et les paramètres des mailles sont les suivants :

Pour la forme α -Se : $a = 9,05 \text{ \AA}$; $b = 9,07 \text{ \AA}$; $c = 11,61 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 90,77^\circ$.

Pour la forme β -Se : $a = 12,85 \text{ \AA}$; $b = 8,07 \text{ \AA}$; $c = 9,31 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 93,13^\circ$.

Leur structure cristalline (la forme α -Se et la forme β -Se) est monoclinique.

Elles cristallisent toutes deux par évaporation dans le sulfure de carbone ; une vitesse d'évaporation lente donne la forme α et une vitesse rapide donne la forme β . Ces deux variétés de forme métastable, se transforment en sélénium métallique à une température mal définie un peu supérieur à 100°C .

Dans les conditions normales de la température et de la pression, seule la phase trigonale est stable. Les autres sont métastables et se convertissent lentement en forme trigonale.

1-3-2. Synthèse du SeO_2 :

Le dioxyde de sélénium est obtenu par plusieurs méthodes :

i) En brûlant directement du sélénium métallique dans l'oxygène où bien à l'aire libre [08] :



ii) Par oxydation du sélénium par le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) :



iii) Par déshydratation de l'acide sélénieux (H_2SeO_3) :



Le dioxyde de sélénium, sous forme vapeur, est aussi obtenu par combustion des matériaux contenant du sélénium, ou encore par combustion du sélénium métallique en présence d'oxygène ou de dioxyde d'azote (NO_2) [09].

Cependant parmi toutes ces réactions, l'équation (1-2) est la réaction la plus utilisée pour produire le dioxyde de sélénium.

Le dioxyde de sélénium est en généralement sous forme de poudre de couleur blanche à la lumière du jour, comme le montre la figure 2.



Figure 3 : Poudre du SeO_2 , éclairée par la lumière du jour [12]

1-4. Propriétés structurales et optiques :

L'objectif de cette partie est de déterminer la structure cristalline du SeO_2 et la capacité d'absorption ou la transmittance du matériau.

1-4-1. Propriétés structurelles du SeO_2 :

Les propriétés du SeO_2 permettent de connaître la structure cristalline du SeO_2 . Elles s'obtiennent par diffraction des rayons X des cristaux de dioxyde de sélénium.

1-4-1-1. Principe de la diffraction des rayons X :

Après la découverte des rayons X en 1895 par W. C. Röntgen, il a fallu attendre jusqu'en 1912 pour la découverte de la diffraction des rayons X par Walter Friedrich, Paul Knipping et Max Von Laüe [14]. La diffraction des rayons X est une méthode qu'on utilise pour identifier la structure des solides ou cristaux. Cette méthode ne s'applique qu'à des solides (roches, cristaux, minéraux, argiles, cristaux, etc.). Ces objets sont caractérisés par un arrangement périodique de leurs atomes. Si on envoie un faisceau de rayons X de longueur d'onde comprise entre 0,1 et 10 nm [14] sur des cristaux du SeO_2 , et que le faisceau arrive avec un angle α par rapport à l'horizontale des cristaux, plusieurs phénomènes peuvent se produire à savoir l'absorption (transformation de l'énergie absorbée en chaleur par la vibration du réseau), la transmission, la diffusion et la fluorescence. Les rayons X sont des ondes électromagnétiques à haute fréquence composés de photons. Ces rayons X vont être réfléchis du même angle α par rapport à l'horizontale des cristaux toujours.

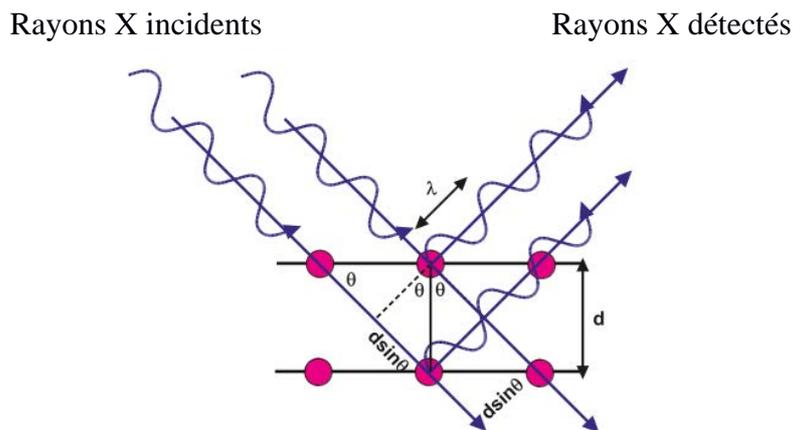


Figure 4 : Illustration de la condition de Bragg [13]

Pour que les ondes réfléchies sur les atomes soient en phase, il faut que leur différence de marche soit un nombre entier fois la longueur d'onde (λ). En fin, sur le spectromètre, on observe des raies ou des intensités diffractées du SeO_2 en fonction des angles $2\theta_{hkl}$, d'après la loi de Bragg [14]:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (1-5)$$

d_{hkl} : distance interreticulaire (h, k, l : les indices de Miller)

$\theta = \frac{\pi}{2} - \alpha$: angle incident par rapport à la normale

n : nombre d'onde avec n^*

1-4-1-2. Spectre de la diffraction des rayons X du SeO₂ :

La diffraction des rayons X sur le réseau cristallin du SeO₂ permet de tracer son spectre de diffraction c'est à dire l'intensité de sa photoluminescence (pics) en fonction des angles (2θ) en radian. Les valeurs des distances interréticulaires, les indices de Miller, les intensités et l'angle [15] sont données dans l'annexe 1-1.

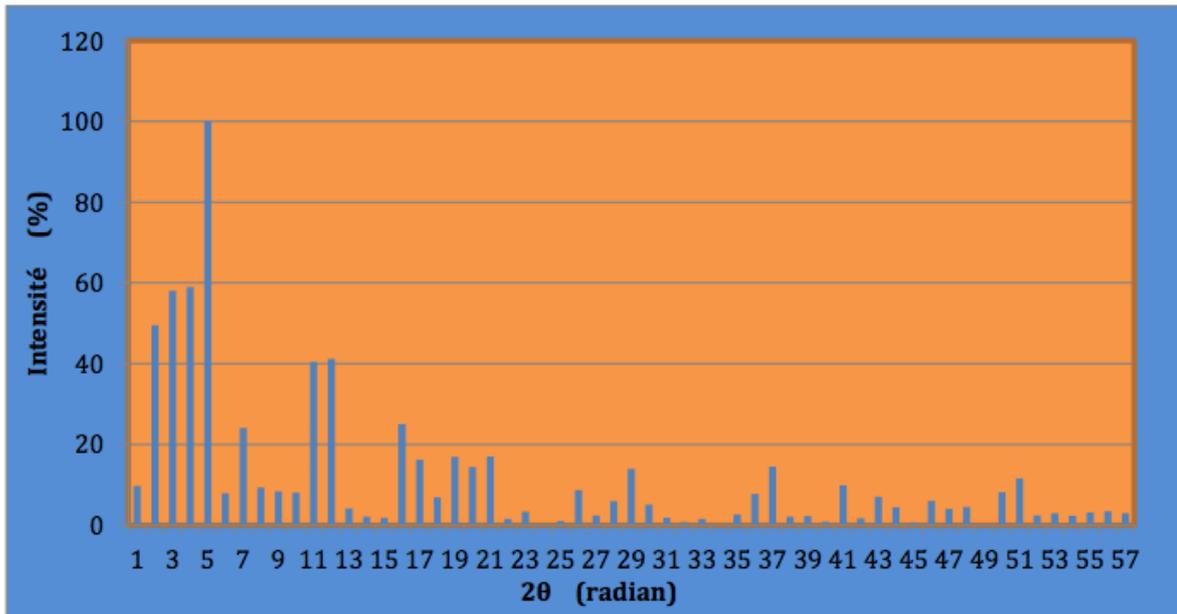


Figure 5 : Spectre de diffraction des rayons X du SeO₂

Par la loi de Bragg, chaque pic détecté du spectre correspond à un plan réticulaire qui est désigné par un indice de Miller (hkl).

Sur la figure 1.4, nous remarquons que le cinquième pic dont l'intensité atteint 100% est à la position $2\theta = 28,621^\circ$, avec les indices de Miller (211) (voir annexe) et la distance inter réticulaire $d_{211} = 3,119\text{nm}$. On peut déterminer la longueur d'onde en utilisant la loi de Bragg (1-5) en prenant l'ordre comme 1. Il y a 3 de pics dont leur intensité atteint plus de 50%, et plusieurs pics dont leur intensité est faible du fait que leur angle θ est faible et que la détection de leurs pic est difficile à réaliser.

La structure cristalline du SeO₂ étant hexagonale d'après Mc-Cullough [07] donc on a $a = b \neq c$ et $\alpha = \beta = \gamma$. On peut déterminer la distance inter réticulaire d_{hkl} liée aux paramètres de lamaille ainsi qu'aux indices de Miller donnée par la relation suivante [16] :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + \frac{l^2 a^2}{c^2}}} \quad (1-6)$$

En utilisant deux distances inter réticulaires (d_{hkl}) différentes, on aura deux équations à deux inconnues. La résolution de ces deux équations nous permet de déterminer les paramètres a et c puisque $a = b$

1-4-1-3. Spectre Raman du SeO_2 :

La spectroscopie Raman permet d'étudier la mesure des modes de vibration d'une molécule. Il y a 3 modes de vibrations à savoir la vibration de valence (ou l'élongation) en phase symétrique, la vibration de déformation et la vibration antisymétrique en opposition de phase. Quand on expose un échantillon de SeO_2 à une onde électromagnétique, la majeure partie du faisceau incident est transmise. Un spectromètre permet de visualiser le spectre du SeO_2 sur un écran qu'on représente sur la figure 15.

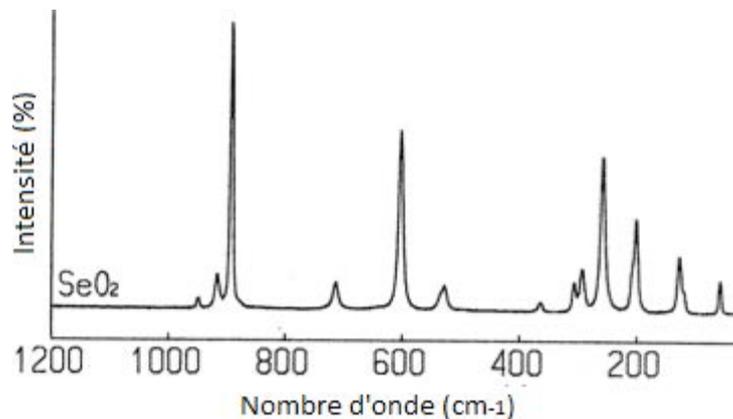


Figure 6 : Spectre Raman [15]

A travers le spectre Raman du SeO_2 , on voit trois grandes bandes qui augmentent lorsque le nombre d'onde augmente et des plusieurs petites bandes qui signalent l'apparition ou la disparition des grandes bandes. Selon la formule selon laquelle les molécules polyatomiques non linéaires ont des modes de vibration normaux ($3N-6$), le SeO_2 a trois vibrations normales. Il s'agit d'une vibration d'étirement symétrique (ν_1), d'une vibration de flexion ou déformation (ν_2) et d'une vibration d'étirement asymétrique (ν_3). Ces trois modes sont illustrés à la figure suivante. Dans le groupe de points C_{2v} (C_2 : axe principal de rotation π et ν : un miroir porté l'axe principal).

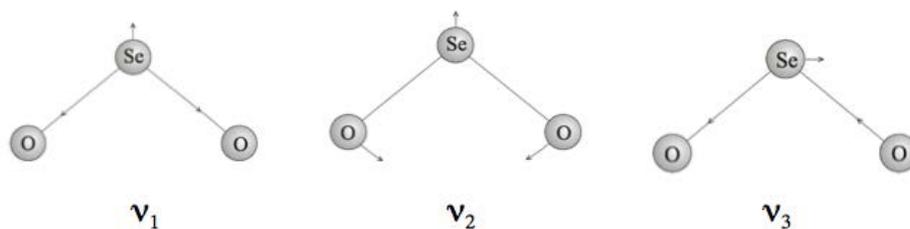


Figure 7 : Les modes de vibrations du SeO_2

Dans la molécule SeO_2 , la vibration d'étirement symétrique et la vibration de flexion sont symétriques, cependant la vibration d'étirement antisymétrique n'est pas symétrique, tous se passe par rapport à C_{2v} .

Les nombres d'ondes à savoir 220 cm^{-1} , 600 cm^{-1} et 900 cm^{-1} qui signifient la présence du SeO_2 dans une mode de vibration.

Nous obtenons ainsi la maille cristalline du SeO_2 et à travers cette dernière, nous pouvons envisager un réseau du cristallin du SeO_2 voir figure 6.

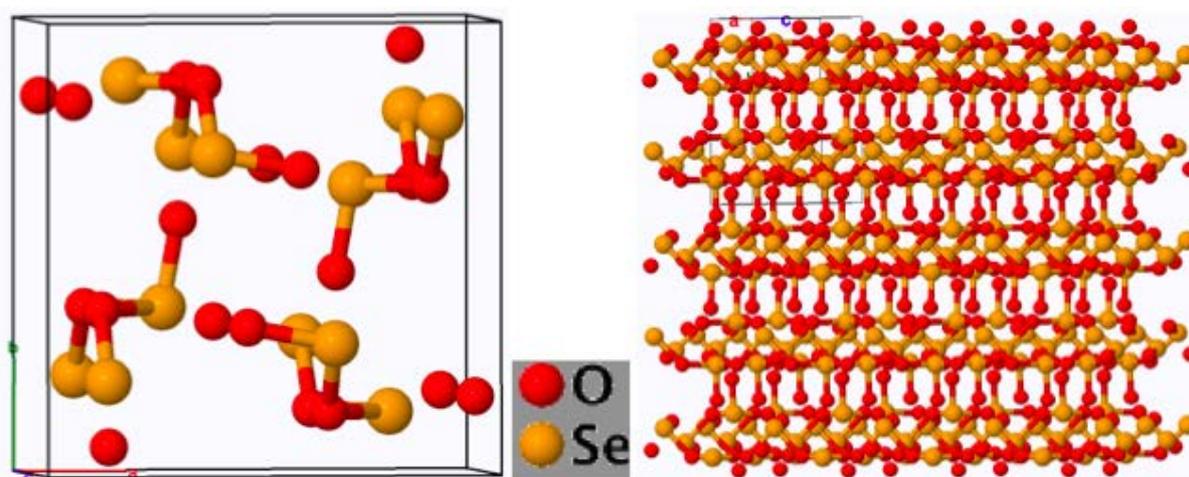


Figure 8 : Structure cristallin et réseau cristallin du SeO_2 [16]

On appelle maille cristalline la structure géométrique la plus simple qui par translation dans les trois directions de l'espace, permet de générer le réseau cristallin dans son ensemble. La maille élémentaire du SeO_2 contient 24 atomes dont 16 atomes d'oxygène et 8 atomes de sélénium ce qui permet de dire c'est une maille multiple. Il y a 8 atomes d'oxygène et 8 atomes de sélénium partagés par deux mailles qui est plus visible lorsqu'on regarde la maille dans le plan (a, c) ou (b, c), 12 atomes d'oxygène et 4 atomes de sélénium qui sont propres à une maille. On divise par 2 les atomes appartenant aux deux mailles et on les somme avec les

atomes non partagés pour connaître le nombre d'atome qui est propres à la maille. C'est ce qui fait 24 atomes dans la structure cristalline.

Les coordonnées de ces différents atomes sont données dans le tableau 1-1 (voir annexe).

En 1937, Mc-Culloug avait montré que la structure cristalline du SeO_2 est tétragonal [07], il a précisé les paramètres structurels pour la structure cristalline du SeO_2 à la température 139K (voir tableau 1:1)

Paramètres	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	V (Å ³)
Valeurs	8,3218	8,3218	5,0541	90	90	90	350,0

Tableau 1:1 Valeurs des paramètres de la maille [07]

On peut ainsi déterminer le volume occupé par les atomes dans la maille (V^*). Comme le volume de la maille élémentaire (V) est connu à travers les valeurs de Mc-Culloug [18] et est égal à 350Å^3 . Ces volumes permettent de déterminer enfin la compacité.

$$V^* = V^*(\text{Se}) + V^*(\text{O})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} V^* : \text{volume occupé par les atomes de sélénium} \\ V^* : \text{volume occupé par les atomes d'oxygène} \end{array} \right. \quad (1-7)$$

Comme les rayons des atomes Se et O sont respectivement connu 120pm (pico mètre) et 60pm et la formule générale d'une sphère est donnée par la relation suivante :

$$V = \frac{3}{4}\pi R^3 \quad (1-8)$$

De ce fait on peut calculer le volume occupé par les atomes dans la maille :

$$V^* = 8 \frac{3}{4}\pi R^3(\text{Se}) + 16 \frac{3}{4}\pi R^3(\text{O}) \quad (1-9)$$

$$V^* = 8 \frac{3}{4}\pi(120 \cdot 10^{-12})^3 + 16 \frac{3}{4}\pi(60 \cdot 10^{-12})^3 \quad (1-10)$$

$$V^* = 40,715\text{Å}^3 \quad (1-11)$$

Donc on peut calculer la compacité (C) dont la formule est donnée par la relation suivante :

$$C = V^*/V \quad (1-12)$$

$$C = \frac{40,715}{350,00} = 0,116 \quad (1-13)$$

Soit 11,6% du taux d'occupation des atomes d'espace dans la maille élémentaire du SeO_2 . La compacité de cette maille n'est pas forte car il y a beaucoup d'espace non occupé par les atomes soit 88,4%.

b) Un réseau cristallin du SeO_2 est le résultat de la répétition, dans les trois directions de l'espace, de la maille cristalline élémentaire. Il peut être défini aussi comme un arrangement régulier d'atomes, ions ou molécules, dans un cristal répète de manière périodique.

1-4-1-4. Spectroscopie infrarouge du SeO_2 :

Le rayonnement infrarouge (IR) fut découvert en 1800 par Frédéric Wilhelm Herschel, c'est un rayonnement électromagnétique dont la longueur d'ondes est comprise entre $800\text{nm} \leq \lambda \leq 1\text{mm}$ [19].

Le rayonnement infrarouge est subdivisé en trois parties dont le proche infrarouge (0,8 à $2,5\mu\text{m}$), le moyen infrarouge ($2,5$ à $25\mu\text{m}$) et le lointain infrarouge de (25 à $1000\mu\text{m}$).

La spectroscopie infrarouge (IR) est l'étude de la diffusion, de la réflexion, et de l'absorption ou de la transmission du rayonnement des molécules dans le domaine spectral de l'infrarouge. Et aussi elle est l'une des méthodes les plus utilisées pour l'identification des composés en chimie.

Considérons un récipient de diamètre L transparent dans l'infrarouge, contenant une solution de SeO_2 de concentration C , irradiée par un rayonnement infrarouge. Le SeO_2 absorbe partiellement et sélectivement cette onde. Dans le spectromètre, On visualise un spectre d'absorption du SeO_2 en fonction de la longueur d'onde (λ) du rayonnement. Le spectre IR est constitué de nombreuses bandes d'absorption qui sont représentées pour chaque longueur d'onde λ sur la figure 7.

Les différentes sections ne sont pas toutes sur la même échelle d'intensité, mais ont été dimensionnées de manière à ce que le plus grand nombre de pics puisse être vu avec une taille raisonnable. Le spectre IR est composé de bandes d'absorption qui vont être utilisées pour déterminer la structure de la molécule étudiée ou du mélange à identifier. Les bandes d'absorption résultent des modes de vibration. La position d'une bande dépend à la fois de la nature du vibreur mais aussi de son environnement.

1-4-2. Propriétés optiques du SeO₂ :

Les propriétés optiques du SeO₂ étudient plusieurs particularités des matériaux à savoir la réfraction, la réflexion, l'absorption, l'émission, et la transmission. L'étude de ces propriétés optiques à travers la loi de Beer Lambert permet de déterminer le spectre d'absorption et d'émission. Les propriétés optiques permettent de caractériser le dioxyde de sélénium et de connaître son utilité car les propriétés optiques dépendent directement des propriétés structurales du SeO₂ dans le domaine de l'optique.

1-4-2-1. Principe de mesure des spectres d'absorption et d'émission du SeO₂

Soit une cuve de longueur L (cm) contenant une solution de SeO₂ de concentration C (mol/l). Soit I_0 l'intensité monochromatique du faisceau infrarouge à l'entrée de la cuve et I son intensité à la sortie de la cuve avec une longueur d'onde λ . Lorsque la lumière arrive à la cuve contenant du SeO₂, une certaine partie est transmise, une autre partie est absorbée et le reste de la lumière est réfléchi par le matériau.

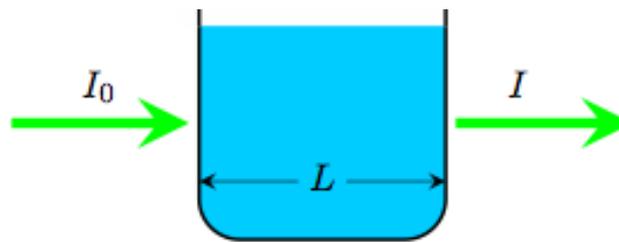


Figure 10 : Irradiation d'une solution de SeO₂ par un faisceau infrarouge [19]

Le rapport de l'intensité avant la transmission de la solution I_0 par rapport à l'intensité transmise I donne la transmittance (T) qui permettra de calculer l'absorbance (A)

$$T = I/I_0 \quad [22] \quad (1-10)$$

$$A = -\log(I/I_0) = C L \epsilon(\lambda) \quad [22] \quad (1-11)$$

Un spectromètre est un appareil permettant de mesurer l'abondance d'une substance en fonction de la longueur (λ) ou de la fréquence.

1-4-2-2. Spectres d'absorption et d'émission :

Le spectre d'absorption est obtenu par le passage d'une onde électromagnétique (la lumière) à travers une cuve contenant une solution transparente et qu'on enregistre à travers un spectromètre. Ce dernier est un appareil qui permet de séparer les différentes composantes spectrales qui constituent le rayonnement d'une source de lumière, afin d'identifier et de

mesurer leur longueur d'onde λ . Sur le spectromètre, nous avons observé une forte transmission de la lumière à 680 et à 890 cm^{-1} avec des bandes larges. La lumière transmise est plus faible que celle absorbée par la solution du SeO_2 car les bandes sont nombreuses du haut qu'en bas et du fait que la compacité est faible et égale à 11,6%. L'absorbance et la transmittance varient en sens inverse en négligeant la lumière réfléchie.

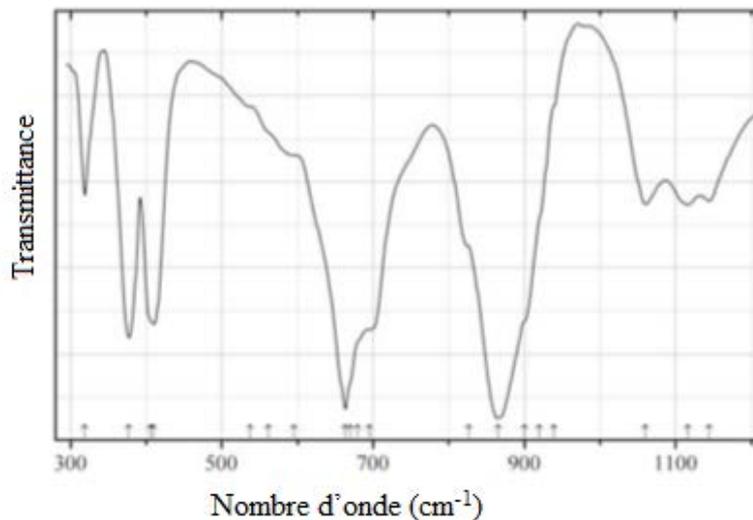


Figure 11 : Spectres transmittance du SeO_2 [21]

La différence entre les méthodes utilisées pour l'identification du SeO_2 est que la diffraction des rayons X du SeO_2 permet de déterminer la structure cristalline et le groupe de symétrie du composé. L'infrarouge du SeO_2 indique l'identification du composé SeO_2 par rapport à la transmission, à la réfraction, à la réflexion, à l'absorbance et la façon dont les atomes sont liés entre eux.

1-5. Conclusion :

Le sélénium est retrouvé surtout dans les minerais, les sous sol, les photocopieurs et le dioxyde de sélénium (SeO_2) de couleur blanche à la lumière du jour est obtenu par la meilleure méthode à savoir l'oxydation du sélénium dans l'air libre. Le composé du SeO_2 est souvent utilisable comme un agent catalyseur dans plusieurs réactions chimiques. La diffraction des rayons X du SeO_2 et ainsi que le spectre infrarouge permettent de savoir les modes de vibration, la structure cristalline et aussi sa compacité. La diffraction des rayons X montre que la structure cristalline du SeO_2 est un quadratique.