

Ecole de printemps 2004
La couleur des matériaux :
Oxydes et composés métalliques

du 22 Mars au 26 Mars
Roussillon - Provence

Les grandes classes de composés et leurs couleurs

Dr Alain Demourgues

ICMCB-CNRS.

87, Av du Dr A Schweitzer. 33608 Pessac Cedex.

Résumé

De nombreux oxydes peuvent être identifiés à travers leur coloration qui apparaît également comme une sonde. L'agencement des polyèdres de coordination des cations métalliques et donc la structure cristalline des composés est à l'origine des transitions électroniques responsables de la couleur. Les différents édifices cristallins vont constituer les grandes classes de composés. Les mécanismes de transfert de charges interatomiques et intraatomiques sont à l'origine de la couleur de la plupart de ces composés.

Les principaux motifs cristallographiques que l'on retrouve sont le tétraèdre [4], l'octaèdre [6] et le site cubique [8]. Autour de ces motifs, on retrouve différents types d'enchaînements. La structure blende où le métal se retrouve dans un environnement tétraédrique est caractéristique des pigments ZnO (blanc, Zincite), CdS (jaune, Greenockite), HgS (rouge, Cinnabre). La couleur est due à un transfert de charges Bande de valence (O-S) – Bande de conduction (Métal) et les tétraèdres sont liés par les sommets au sein du réseau. Si l'on évolue dans les grandes classes de composés, on obtient l'enchaînement de motifs octaédriques et tétraédriques au sein d'un réseau cubique correspondant à la description du réseau Spinel AB₂O₄. C'est la configuration électronique et la symétrie des sites des cations A et B qui va induire les transitions intraatomiques à l'origine de la coloration de ces composés. Proche de cette structure cristalline, le réseau Corindon de l'alumine ne contient que des octaèdres qui s'enchaînent par les faces et par les arêtes. Ainsi la couleur de ces composés comme les aluminosilicates de type Beryl (réseaux d'octaèdres et de tétraèdres) est due à l'énergie des transitions intraatomiques d-d qui est fonction de l'énergie de stabilisation par le champ cristallin (diagramme de Tanabe-Sugano).

Si l'on regarde à présent des réseaux pour lesquels les octaèdres s'enchaînent par les arêtes et par les sommets, on obtient le réseau Rutile TiO₂ (pigment blanc). Le phénomène de coloration est aussi associé à un transfert de charges que ce soit dans les réseaux Spinel, Corindon ou Rutile où les distances métal-métal et métal-oxygène sont relativement courtes. Le réseau Perovskite ou dérivée où les octaèdres s'enchaînent par les sommets constitue également une classe de matériaux qui va développer des colorations marquées. Le réseau fluorine où le cation métallique occupe un site cubique qui s'enchaîne par les arêtes contribue à générer des centres colorés dits centres F dans CaF₂ qui présente alors une coloration violette. Obtenues sous rayonnement UV, la couleur est due aux électrons piégés par les lacunes anioniques d'ions F.

Les différentes classes de composés seront ainsi présentées et les différents phénomènes liés à la coloration seront également répertoriés.