

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Med Kheider Biskra
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie
Département des Sciences de la Matière



Mémoire présenter pour obtenir le diplôme de magister
En chimie, option chimie du solide
Présentée par :

AZZEDDINE GHEMRI

Intitulée

**Etude des propriétés physico-chimiques des ions de chrome dans les verres
 $Sb_2O_3-K_2O-PbO$**

Le Jeudi 16/05/2013 à la salle de soutenance

Devant le jury :

| | | |
|-----------------------|--|------------|
| Pr Omari Mahmoud | Professeur à l'université de Biskra | Président |
| Dr Mohamedi Ferhat | Maitre de conférences A à l'université de Biskra | Membre |
| Dr Sriti Fatima Zohra | Maitre de conférences A à l'université de Biskra | Membre |
| Pr Med Toufik Soltani | Professeur à l'université de Biskra | Rapporteur |

Année universitaire 2012/213

REMERCIEMENTS

Ce fut pour moi une grande chance que de pouvoir préparer cette thèse au laboratoire des sciences des matériaux à l'université Mohamed Khider Biskra.

Je tiens en premier lieu à remercier Monsieur M.T.SOLTANI, professeur à l'Université Mohamed Khider Biskra, qui a encadré ce mémoire, m'a accompagné au quotidien dans la préparation de ce travail avec la plus grande assiduité ainsi qu'avec des qualités humaines remarquables, et dont la présence au quotidien fut un atout majeur pour la réalisation de ce travail, tant d'un point de vue scientifique que moral.

Je tiens également à exprimer ma plus profonde gratitude à l'égard de Monsieur L.GUERBOUZ, professeur au centre de recherche nucléaire d'Alger (CRNA), de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire pour effectuer mon travail. Je le remercie de m'avoir permis d'effectuer ce travail dans les meilleures conditions (dans tous les sens du terme !).

J'adresse mes sincères remerciements à monsieur M.OMARI, professeur à l'Université de Biskra de m'avoir fait l'honneur de présider le jury.

Je remercie, Dr Mohamedi Ferhat, maître de conférences à l'université de Biskra, et Dr Sriti Fatima Zohra, maître de conférences à l'Université de Biskra, de m'avoir fait l'honneur accepté d'examiner mon travail.

Je voudrais également remercier l'étudiant M. Srayche de l'USTHB de m'avoir facilité la réalisation de mes mesures optiques.

Je voudrais également remercier le professeur BOUTARFAYA, Pr. MEGHAZZI, les chercheurs aux laboratoires verres et céramique de l'université Mohamed Khider Biskra et aux enseignant du département de science de la matière et département de biologie pour leurs encouragements et leurs conseils.

Je remercie aussi mes amis avec qui j'ai partagé tant de moments de vie, heureux ou difficiles, et qui m'ont aidé à traverser certaines épreuves au cours de cette période.

DEDICACE

Grâce au dieu le tout puissant, qui m'a donné la volonté, et qui m'a éclairé vers le bon chemin, que nul ne peut se faire sans son désir.

Je dédie ce travail :

À ma cher Maman et mes chers sœurs qui ont tout sacrifié pour moi, Grâce à vous que je suis là, et Grâce à vous que je serais loin. Vous resterez toujours dans mon coeur.

À la mémoire de mon père et mes grandes mères que dieu l'ait pitié et l'ait crée dans son vaste paradis.

À Tous ceux et celles qui m'ont aidé et encouragé de près et de loin

Sommaire

| | |
|--|-----------|
| Introduction générale..... | 1 |
| Chapitre 1 : Généralités sur les verres..... | 2 |
| 1. Qu'est-ce que le verre ?..... | 3 |
| 2. Formation du verre | 3 |
| 3. L'oxyde d'antimoine | 6 |
| 4. Les verres d'oxyde d'antimoine | 7 |
| 5. Le chrome dans les verres | 8 |
| 6. Coloration des verres au chrome | 9 |
| 7. La théorie du champ cristallin | 10 |
| 8. Paramètres de Racah | 12 |
| 9. Diagramme de Sugano-Tanabe des ions de $3d^n$ | 12 |
| Bibliographie..... | 19 |
| | |
| Chapitre 2 : Technique expérimental | 21 |
| I) SYNTHÈSE ET PRÉPARATIONS DES VERRES | 22 |
| 1. Produits de départ | 22 |
| 2. Choix de creusets | 22 |
| 3. Synthèse et mise en forme:..... | 23 |
| 3.1. Synthèse des verres | 23 |
| 3.2. Recuit des verres..... | 24 |

| | |
|--|-----------|
| 3.3. Polissage des verres | 25 |
| II) METHODES DE CARACTERISATION DU VERRE..... | 26 |
| 1. La diffraction aux rayons X | 26 |
| 2. Propriétés optiques | 28 |
| 2.1. Transmission UV-VIS..... | 28 |
| 2.2 Spectroscopie IR..... | 29 |
| 3. Propriétés physiques..... | 30 |
| Module élastique..... | 30 |
| Bibliographie..... | 34 |
| | |
| Chapitre 3 : Interprétation des résultats..... | 35 |
| | |
| 1. Introduction..... | 36 |
| 2. Synthèse des verres | 37 |
| 2.1 Domaine vitreux..... | 37 |
| 2.2 Synthèse des verres pour les caractérisations | 38 |
| 3. Caractérisations des verres | 39 |
| 3.1. L'analyse chimique | 39 |
| 3.2. La diffraction aux rayons X..... | 40 |
| 3.3. Spectroscopie vibrationnelle infrarouge..... | 42 |
| 3.3.1 Rappel de spectroscopie IR de matériaux vitreux..... | 42 |
| 3.3.2 Méthode expérimentale | 42 |
| 3.3.3. Résultats obtenus | 43 |
| 3.4. Spectroscopie UV-VIS-PIR..... | 46 |

| | |
|--|-----------|
| 3.5. Propriétés thermiques des verres | 50 |
| 3.6. Propriétés élastiques des verres | 52 |
| Bibliographie..... | 55 |
| Conclusion | 58 |

INTRODUCTION GENERAL

Datant de plus de 5000 ans, les plus anciens fragments des verres d'oxyde ont été retrouvés en mésopotamie et en Egypte. Les premières traces écrites traitants de l'élaboration et de la fabrication des verres ont été découvertes dans la bibliothèque assyrienne d'Assurbanipal. Elles révèlent l'existence de formulation vieille de 3700 ans faisant intervenir des matières principales tirées de l'Euphrate et du tigre. Au fil du temps, divers éléments (Cu, Fe, Co, Sb, P, Sn....) ont été rajoutées aux verres dans le but de modifier ses propriétés physico-chimiques.

Les éléments de transitions sont les principaux éléments colorants des verres ; dans certains cas, ils constituent également des agents nucléants. Le chrome est un exemple majeur de ces éléments. Il n'a été isolé que sous le dioxyde. Mais le début de son utilisation dans les verres est antérieur, sans qu'il soit toutefois possible de le dater avec précision. Ainsi, s'il n'a probablement pas servi à colorer les vitraux des cathédrales, son utilisation est prouvée dès le milieu du XVIII^{ème} siècle pour la fabrication des gemmes artificielles par les artisans de Londres. Elle s'est ensuite développée au XIX^{ème} siècle pour devenir maintenant d'extrêmement courante, dans les bouteilles de vin notamment.

La localisation du chrome aux différents degrés dans les verres d'antimoine est le but principal de cette thèse, les résultats attendus permettent d'avoir une idée sur la structure vitreuse des verres $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{K}_2\text{O}-x\text{PbO}$ dopé par Cr_2O_3 . l'existence du Cr^{IV} est très intéressante dans cette matrice vitreuse, en raison de son importance technologique et industrielle surtout dans les applications laser.

Le contexte de cette étude sera présenté plus en détail dans le premier chapitre, par la description de la structure générale des verres, de certaines de leurs propriétés physico-chimiques et enfin des informations connues sur les propriétés spectroscopiques et la structure locale autour du chrome dans les verres.

Les techniques expérimentales utilisées dans cette thèse seront décrites dans un second chapitre. Ces techniques concernent la synthèse des verres et leur étude, en particulier celle de la structure locale autour du chrome.

Le troisième chapitre s'intéressera à l'interprétation des résultats obtenus par les études optiques et physiques.

Pour avoir une idée sur la structure du verre, on a synthétisé des échantillons de verre dopé au chrome dans les systèmes ternaires $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{K}_2\text{O}-x\text{PbO}$. L'étude est basée sur les spectres d'absorption dans le domaine UV-Vis-PIR et sur la couleur des verres obtenus.

CHAPITRE 1

GENERALITE SUR LES VERRES

I-1) Qu'est-ce que le verre ?

Les solides sont caractérisés à la fois par leur Incapacité à prendre la forme du récipient dans lequel Ils prennent place, et par leur grande résistance aux forces de cisaillement. On les classe en deux catégories : les solides cristallisés et les solides amorphes, qu'on appelle aussi parfois désordonnés ou non-cristallisés.

Un solide cristallisé est constitué de cristaux dont l'arrangement des atomes, périodique dans l'espace, répond à des règles précises. Dans un solide amorphe au contraire, l'arrangement des atomes, observé par diffraction X, est aussi désordonné que dans un liquide (Fig. 1.1). L'ordre à longue distance qu'on trouve dans les cristaux n'existe plus. Il n'y a qu'un ordre à l'échelle de la distance interatomique.

Mais pour la catégorie importante de solides amorphes qu'on appelle verres, la cristallisation est toujours précédée de la transition vitreuse, qui est le passage de l'état solide à l'état de liquide visqueux. [1] Il est un corps solide formé de façon continu et réversible à partir d'un liquide sans variation brutale de volume et d'enthalpie [2]

I-2) Formation du verre :

Pour expliquer la formation des verres, plusieurs approches, très empiriques, ont été proposées. Ils sont basés sur des critères cristallographiques, thermodynamiques ou sur des considérations concernant la nature de la liaison. Parmi ces modèles on citera les suivant :

Modèle de Goldschmidt

En 1926, Goldschmidt, influencé par les études sur les cristaux [2]. ce critère consiste à juger de la possibilité de vitrification des oxydes simples de formules stoechiométrique A_mO_n . Selon GOLDSCHMIDT les oxydes pouvant former le verre doivent satisfaire à la condition :

$$R_g = R_c/R_a \text{ est compris entre } (0,2 - 0,4)$$

Ou : R_c : est le rayon du cation

R_a : est le rayon anique de l'oxygène.

D'après les considérations classiques de la cristalochimie pour les structures ioniques, ce

rapport est en relation avec le nombre de la coordination du cation central : l'intervalle proposé par GOLDSCHMIDT indique une coordination tétraédrique [3].

| Oxyde | R _g | Oxyde | R _g |
|--|----------------|------------------------------|----------------|
| SiO ₂ (aisée) | 0.28 | BeO (impossible) | 0.12 |
| B ₂ O ₃ (aisée) | 0.15 | MgO (difficile) | 0.53 |
| P ₂ O ₅ (aisée) | 0.25 | TiO ₂ (difficile) | 0.45 |
| GeO ₂ (aisée) | 0.31 | BeF ₂ (aisée) | 0.25 |
| Al ₂ O ₃ (difficile) | 0.39 | -- | -- |

Tableau I-1 : valeur du rapport R_g de quelques oxydes [4].

Modèle de Zachariasen :

Six ans plus tard Zachariasen étendu les idées de Goldschmidt. Zachariasen a noté que les cristaux de silicate forment facilement des verres aux lieux d'arrangement tétraédrique compact décrite par Goldschmidt. En postulant que les polyèdres d'oxygène dans les cristaux d'oxyde serait également présent dans les verres, Zachariasen formé le concept d'une structure de réseau aléatoire continu pour un verre, avec arrangement structural périodiques empêché par des orientations aléatoires. Ceux-ci peuvent être atteints par des variations dans les angles de liaison et de longueurs de liaison, ou par rotation d'unités structurales [5]

Un oxyde simple A_xO_y donne naissance à un verre, si :

*Chaque atome de A est entouré par un faible nombre d'atomes d'oxygène (3 ou 4) formant ainsi un polyèdre.

*Ces polyèdres sont reliés les uns aux autres par leurs sommets et non par une arête ou une face.

*La formation d'un réseau tridimensionnel impose qu'au moins trois sommets du polyèdre soient reliés aux polyèdres voisins.

*Un atome d'oxygène échange au maximum deux liaisons avec le cation A.

*Si la composition comporte un autre oxyde et en particulier un oxyde alcalin M₂O, les oxygènes liés à deux cations A n'échangent pas de liaison avec un cation M.

A partir de ces règles, Zachariasen définit essentiellement trois classes d'oxydes.

Les oxydes formateurs de réseau : sont les oxydes simples qui par refroidissement, conduisent à un verre : SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 , As_2O_3 , P_2O_5 . La liaison entre les tétraèdres voisins se fait par l'intermédiaire d'un oxygène « *pontant* », sommet commun à deux tétraèdres.

Les oxydes modificateurs de réseau : sont essentiellement les oxydes alcalins M_2O , et les oxydes alcalino-terreux MO , composés essentiellement ioniques. L'introduction de ces oxydes dans le réseau du verre a pour conséquence de dépolymériser le réseau en rompant des ponts pour former des entités : l'oxygène porteur d'une charge électronique excédentaire, n'établit plus la liaison entre tétraèdres voisins. C'est un oxygène « *non pontant* ».

Les oxydes intermédiaires : Certains oxydes, suivant la composition du verre, se comportent soit comme des formateurs de réseau, soit comme des modificateurs. Al_2O_3 , Fe_2O_3 , PbO , TiO_2 , ZnO , MoO_3 , WO_3 pour les plus connus. [2]

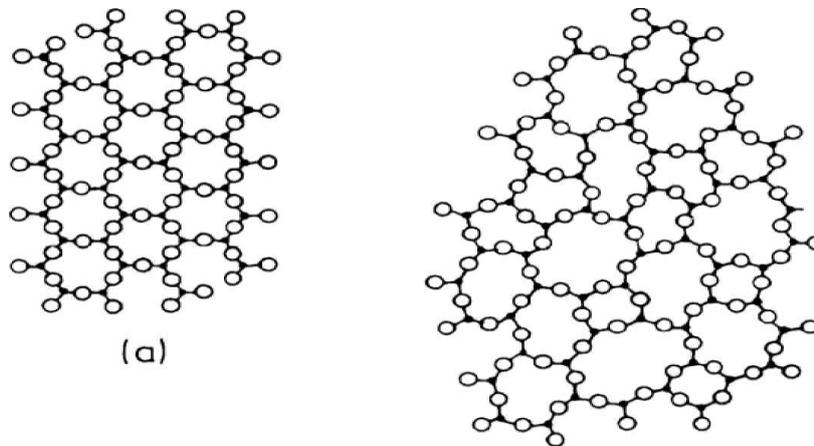


Figure I-1 : Représentation schématique 2D de (a) un composé A_2O_3 cristallin et (b) forme vitreuse du même composé. [5]

Modèle de Poulain

En (1989) suite aux multiples recherches sur les verres fluorés, Poulain a proposé un nouveau modèle concernant les verres multicomposants halogénés. Selon Poulain, le verre est un empilement compact mixte anionique et cationique, les anions et les cations de grandes tailles jouant un rôle structural similaire. Les sites vides proches des cations seraient vides en raison des répulsions électrostatiques. D'autre part ces cations empêcheraient la diffusion des autres cations, également pour des raisons électrostatiques. L'auteur propose le critère suivant :

$$2.5 < F_c/F_a < 10$$

Dans lequel F_c et F_a sont respectivement les forces ioniques du cation et de l'anion. La force ionique est le rapport de la charge Z sur le rayon ionique r . Le rôle de la force ionique est illustré en comparant les formateurs des verres halogénés (Tab. I1.). La diminution de la force anionique du fluor à l'iode est sensiblement compensée par celle des forces cationiques.

| Formateur | BeF ₂ | ZnCl ₂ | BiBr ₃ | CdI ₂ |
|--------------------------------|------------------|-------------------|-------------------|------------------|
| F _c /F _a | 9,6 | 6 | 6,1 | 4,8 |

Tableau I-2 : Evolution du rapport F_c/F_a pour quelques halogénures formateurs

De nos jours, l'appellation de formateur est donnée à tout composé qui constituera le réseau vitreux d'un verre, même si par lui-même, il n'en donne pas. Par exemple, l'oxyde de tellure, TeO₂, porté à l'état liquide, puis trempé à 10⁴ °C/s, ne donne pas de verre. Par contre, si on lui associe un modificateur tel que BaO, il formera un verre [2].

1-3) L'oxyde d'antimoine :

Les oxydes d'antimoine existent sous plusieurs formes, y compris le trioxyde d'antimoine (Sb₂O₃), tétr oxyde d'antimoine (Sb₂O₄) et le pentoxyde d'antimoine (Sb₂O₅). Parmi ceux-ci, comme c'est le cas Sb₂O₃ soit un cube ou un polymorphe orthorhombique (communément connu sous le nom sénarmontite et valentinite respectivement), tandis que Sb₂O₄ peut être monoclinique (clinocervantite) ou, plus couramment, orthorhombique (cervantite). Tétr oxyde d'antimoine est un composé à valence mixte, contenant à la fois des ions Sb³⁺ et Sb⁵⁺ dans des proportions égales dans son réseau cristallin [1] et est stable à

environ 1000° C [2], la valeur exacte en fonction de l'atmosphère et la méthode de préparation des échantillons. Il est à noter que la structure moléculaire de sénarmontite (Fig. I.2.a) ne semble pas se prêter à la formation du verre par rapport à la structure de la «double-chaîne» de valentinite (Fig. I.2.b), qui peut s'attendre à former le «réseau aléatoire continu» décrit par Zachariasen [4] avec plus de facilité.

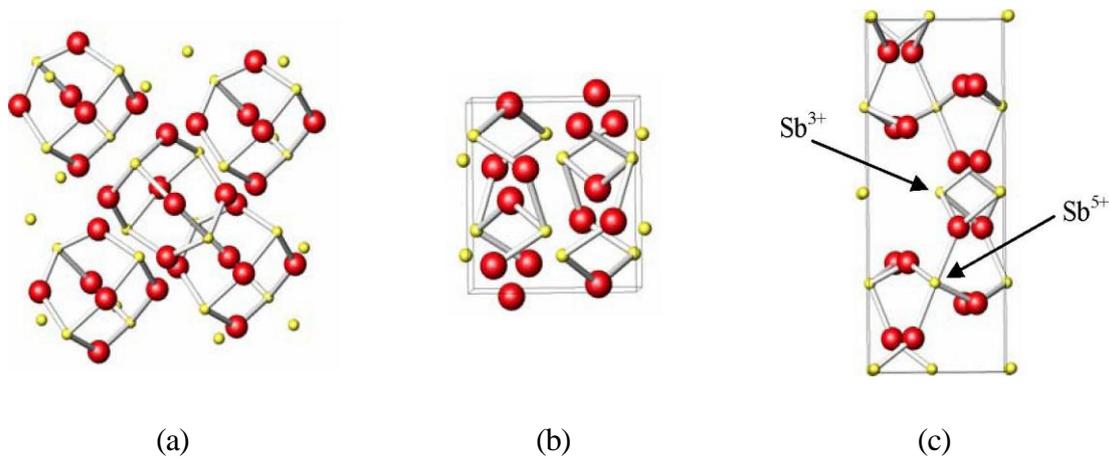


Figure I-2 : la structure de (a) sénarmontite, (b) valentinite and, (c) cervantite. Sb^{5+} (cervantite SbO_6) occupes les sites octaédriques.

I-4) Les verres d'oxyde d'antimoine :

En discussion sur la théorie de la formation de verre, en 1932 Zachariasen énumérés Sb_2O_3 et Sb_2O_5 parmi les oxydes qui pourraient donner des verres. [6] , en outre, ont suggéré la possibilité de former des verres d'oxydes d'antimoine à partir de Sb_2O_4 [7]. La formation de petites quantités de verre de Sb_2O_3 et de la combinaison $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ a été rapportée par Kordes en 1939. [9]

I-5) Le chrome dans les verres :

L'élément chrome fait partie de la série des métaux de transition et peut exister sous différents états d'oxydation [10], il a une configuration électronique $3d^4 4s^2$ sur sa couche externe. Ainsi, son degré d'oxydation peut aller de 0 à +VI. Quasiment tous les degrés d'oxydation sont présents dans les verres [11] de +II à +VI. Le degré 0 a même également été évoqué. Néanmoins, les degrés III et VI sont les plus courants dans les verres silicates. Le degré d'oxydation est la première cause des variations de couleur dans les verres au chrome. Le chrome est un élément dopant majeur dans les verres, son utilisation est liée à la coloration des verres industriels, mais aussi à des propriétés de luminescence (matériaux pour amplification) ou de nucléation[8].

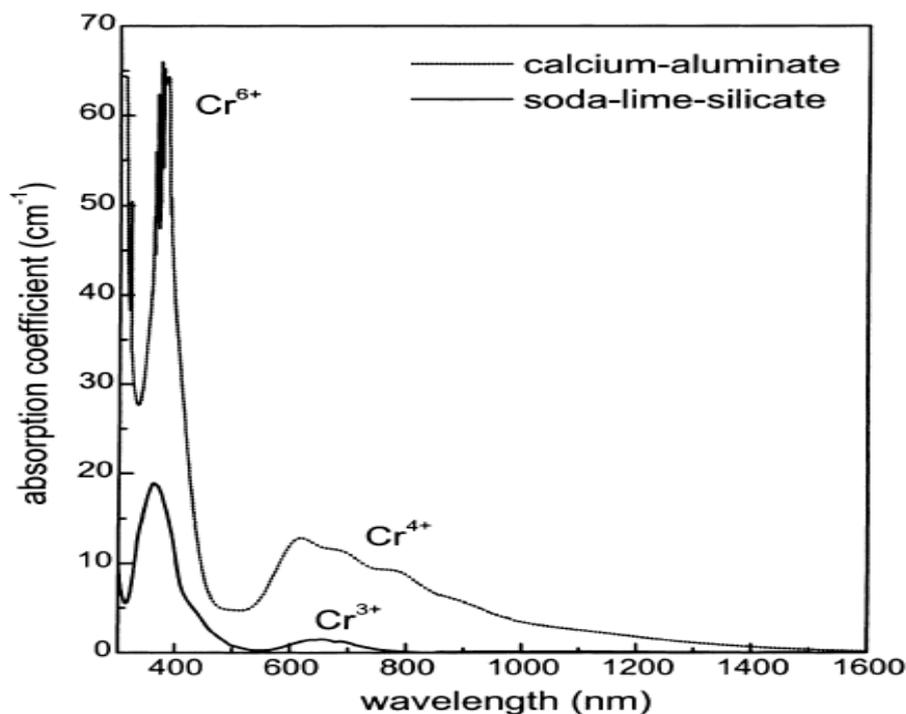
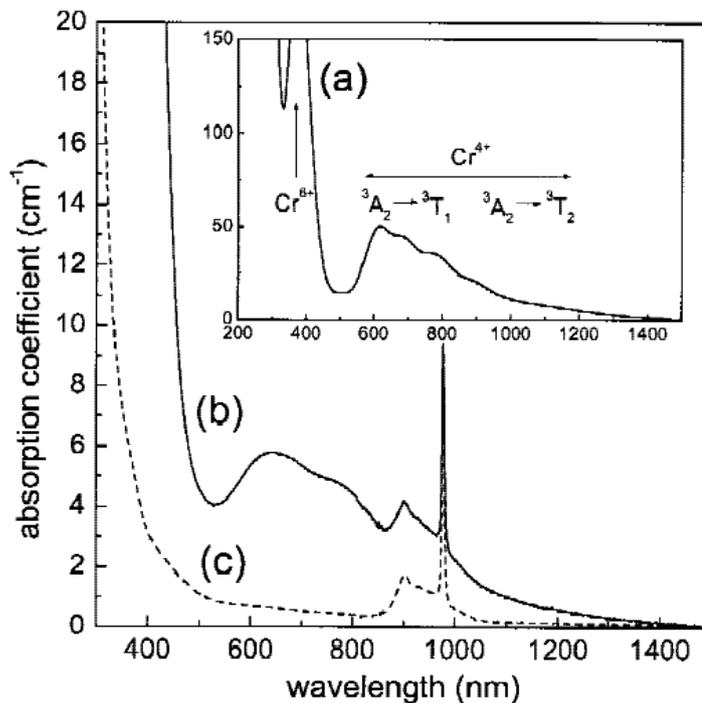


Figure I-3a : spectre d'absorption des verres d'oxyde dopé par 0,06% Cr [12]



FigI-3b : spectre d'absorption des verres de calcium aluminaté dopé avec a) 0,1mol% Cr_2O_3 b) 0,01 mol % Cr_2O_3 c) 0,1 mol % Yb_2O_3 [12]

L'élément Cr a une configuration électronique $3d^4 4s^2$ sur sa couche externe. Ainsi, son degré d'oxydation peut aller de 0 à +VI. Quasiment tous les degrés d'oxydation sont présents dans les verres [11] de +II à +VI. Le degré 0 a même également été évoqué. Néanmoins, les degrés III et VI sont les plus courants dans les verres silicates. Le degré d'oxydation est la première cause des variations de couleur dans les verres au chrome. [8]

I-6) Coloration des verres au chrome :

Cr^{3+} :

Le chrome est utilisé couramment comme agent colorant des verres silicates [13]. En effet, sous son degré d'oxydation III, il apporte une couleur verte au matériau. Il est ainsi utilisé pour les bouteilles de vin de Bordeaux et Champagne. Il a remplacé l'uranium pour la coloration des verres à pied et des bouteilles de vin d'Alsace. Le chrome est également utilisé actuellement pour donner une coloration verte aux vitraux. Son emploi par les artisans verriers de Londres pour colorer des gemmes artificielles a été prouvé dès le XVIII^{ème} siècle [14]

Cr^{+VI} :

Le Cr^{VI} donne lieu généralement à une bande très intense dans le spectre d'absorption optique, vers $27\,500\text{ cm}^{-1}$ (qui donne une couleur jaune aux verres contenant aussi du Cr^{III}). En réalité, une deuxième bande existe à plus haute énergie. Mais dans les verres silicates, elle est le plus souvent masquée par la diffusion ou les bandes de transfert de charge dues à la présence de fer en impureté [11]. Elle a par contre été étudiée dans les borates. Dans les silicates, le site du Cr^{VI} est interprété, notamment par comparaison aux spectres obtenus en solution aqueuse, comme celui d'un groupement chromate $[\text{CrO}_4]^{2-}$. [8]

I-7) La théorie du champ cristallin :

Ce modèle simple permet d'expliquer les propriétés des complexes des métaux de transition [15], qu'ils soient en solution, dans une structure cristalline ou dans un verre. Il repose sur une approche purement électrostatique des interactions métal-ligands. Les hypothèses sont les suivantes :

- les ligands sont assimilés à des charges ponctuelles ou à des dipôles. La symétrie du champ extérieur agissant sur le cation métallique dépend de la disposition de ces ligands autour de l'atome central, autrement dit du polyèdre de coordination.

- l'interaction métal-ligand étant purement électrostatique, il n'y a pas de mise en commun des électrons, et les seuls électrons à envisager sont donc les électrons d de l'ion de transition [13] .

Les orbitales atomiques d non perturbées présentent une dégénérescence 5. Si on les place dans un champ à symétrie sphérique, elles sont déstabilisées par répulsion électrostatique entre les électrons d et ceux des ligands, mais conservent leur dégénérescence. La situation change lorsque les orbitales sont placées dans le champ de ligands, dont la symétrie est inférieure : il y a levée partielle de dégénérescence. Si l'on se place dans le cas d'une symétrie octaédrique (cas de l'ion Cr³⁺), 3 orbitales notées t_{2g} sont stabilisées, tandis que 2 orbitales notées e_g sont déstabilisées. Δ_0 est l'écart énergétique (énergie de dédoublement, ou éclatement du champ cristallin) entre ces niveaux. Le barycentre des énergies des niveaux est conservé lors du passage du champ sphérique au champ octaédrique. [7]

Dans le cas du Cr (III), de configuration $3d^3$, on obtient la configuration suivante donnée dans la Figure I-4.

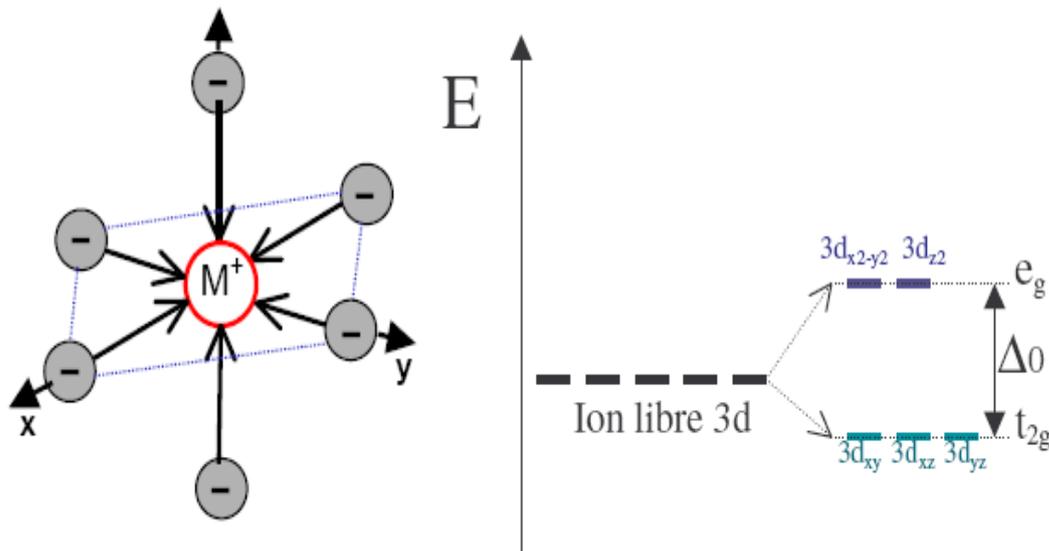


figure I-4: Levée de dégénérescence des orbitales 3d sous l'effet des ligands en géométrie octaédrique

Dans les verres, Δ_0 varie en premier lieu en fonction de l'anion et du formateur de réseau, dans le sens : phosphates < silicates, fluorures, fluorophosphates < borates. Le remplacement progressif de l'anion dans le réseau, et donc du ligand dans la sphère de coordination du chrome III a été mis en évidence de manière spectaculaire par l'évolution du champ cristallin dans des verres de fluorochloro- et fluorobromozirconates, au fur et à mesure du remplacement du F par le Cl ou le Br.

A l'intérieur de cette classification suivant le formateur de réseau, des variations de Δ_0 sont aussi observées, en relation avec le changement de cation modificateur, notamment dans les verres silicates. Cette évolution n'a cependant guère été étudiée ni interprétée. De plus, la comparaison de données issues de sources différentes s'avère délicate. L'écart entre les sources est en effet du même ordre de grandeur que les variations en fonction du cation modificateur (Figure 1-13) et l'incertitude n'est quasiment jamais indiquée.

A titre d'exemple, Tischer (1968) a déterminé un champ cristallin de $15\,680\text{ cm}^{-1}$ dans un verre silicate à 14,8 % de Na_2O (et 2% de Cr_2O_3) alors que Quérel (1998) a obtenu une valeur de seulement $15\,240\text{ cm}^{-1}$ dans un verre silicate à 14 % de Na_2O (et 0,5% de Cr_2O_3). Or, Tischer détermine une diminution de seulement 230 cm^{-1} en remplaçant le Na par le Rb. Cette variation due à la composition du verre (pour un auteur donné) est donc inférieure à la différence entre deux auteurs (pour une composition donnée). De même, pour un verre silicate à 25 % de Na_2O , [16]avaient proposé un champ cristallin de $15\,240\text{ cm}^{-1}$ alors que Tischer

(1968) avait déterminé une valeur de $15\ 645\ \text{cm}^{-1}$ (pour 26,2 % de Na_2O). Là encore, la différence entre les valeurs de Δ_0 proposées par différents auteurs pour des compositions similaires est supérieure aux variations en fonction de la composition.

Il est important de déterminer de manière plus fiable la valeur du champ cristallin dans les verres et d'étudier si elle dépend de la concentration en chrome (ce qui expliquerait alors certaines des différences observées). La forte variation des valeurs de Δ_0 en fonction des auteurs peut venir des choix à effectuer lors de l'ajustement de la bande de champ cristallin. [7]

I-8) Paramètres de Racah

Le paramètre de Racah B a également été souvent calculé dans la littérature, généralement à partir des positions des deux bandes principales. Mais B a aussi pu être simplement lu à partir du diagramme de Tanabe-Sugano. Dans les verres, la valeur de B est inférieure à celle de l'ion libre en phase gazeuse, soit $918\ \text{cm}^{-1}$ ou $1\ 030\ \text{cm}^{-1}$. Comme pour Δ_0 , des variations de B sont constatées entre les verres de différentes compositions, mais également entre des verres de composition similaire, selon les auteurs. Un assez grand nombre de valeurs sont d'ailleurs sujettes à caution, à cause de la présence de Cr^{VI} ou d'un phénomène de diffusion, qui augmente fortement l'incertitude sur la position de la bande à haute énergie et donc sur la valeur de B.

La valeur du paramètre de Racah C n'est que très rarement déterminée. Quand c'est le cas, le modèle retenu (utilisant notamment les positions apparentes des transitions interdites) rend les valeurs proposées fort sujettes à caution à cause de l'oxydation des échantillons. Le paramètre C vaut $3\ 850\ \text{cm}^{-1}$ pour l'ion libre [17]

I-9) Diagramme de Sugano-Tanabe des ions de $3d^n$

En complément de la théorie du champ cristallin (ou par extension, du champ des ligands), la répulsion électronique doit être considérée dans le cas d'une configuration d^n . La répulsion électronique entre les électrons d de l'ion central donne lieu à une série d'états caractérisés par leur multiplicité de spin $2S+1$ et leur moment orbitaire L , et représentés par le terme spectroscopique ^{2S+1}L . Les énergies de ces états peuvent être calculées en fonction de trois paramètres pour la répulsion électronique : l'énergie du champ cristallin et les

dans un champ cristallin octaédrique; le niveau fondamental ${}^4A_{2g}$ et deux niveaux excités, ${}^4T_{2g}$ et ${}^4T_{1g}$. Les autres niveaux excités des ions libres aussi répartis en différents niveaux A, T et E. [20]

Les diagrammes de Sugano-Tanabe, tels que celui illustré à la figure I-5, nous permettent d'en déduire quelques informations utiles sur la nature des bandes optiques d'ions de métal de transition. Comme on peut le voir sur cette figure, il ya deux niveaux, 2E_g et ${}^2T_{1g}$, avec des énergies qui sont à peu près indépendante du champ cristallin (proches de zéro pentes dans le diagramme). En outre, l'énergie de l'état ${}^2T_{2g}$ est également à peu près constante pour $Dq/B > 1$. Ainsi, les positions spectrales des transitions entre le niveau fondamental ${}^4A_{2g}$ et les niveaux 2E_g , ${}^2T_{1g}$, ${}^2T_{2g}$ sont également à peu près indépendante de l'intensité de champ cristallin. Du point de vue dynamique, cela signifie que l'énergie de transition est pratiquement constante avec la coordonnée configurationnelle Q. Par conséquent, ces niveaux d'énergie descendent auprès de zéro ce qui donne des étroites bandes optiques, avec $S \approx 0$, comme ils ont à peu près le même électron-réseau comportement de couplage en tant que niveau fondamental (${}^4A_{2g}$). D'autre part, d'autres niveaux, tels que ${}^4T_{1g}$, ${}^4T_{2g}$, ${}^2A_{1g}$ et ${}^4A_{2g}$ (2F), ont une forte pente dans le diagramme, ce qui signifie que la séparation de l'énergie de ces niveaux et le niveau fondamental ${}^4A_{2g}$ (4F), est fortement dépendante de l'intensité du champ cristallin, $10Dq$. Par conséquent, les transitions de niveau fondamental ${}^4A_{2g}$ (4F) à ces grandes pente niveaux d'énergie sont fortement dépendantes du champ cristallin, et aussi les bandes optiques correspondes apparaissent à des positions très différentes dans les différents environnements octaédriques. En d'autres termes, cela signifie que, pour un ion donné $3d^3$, ces bandes optiques changent fortement d'un cristal à un autre. Du point de vue dynamique, la grande sensibilité de ces énergies de transition pour les petits déplacements de l'environnement local (des petits changements dans $10Dq$) indique que l'énergie de transition est fortement dépendante de la coordination configurationnelle Q, et ainsi de larges bandes d'absorption et d'émission sont associés à ces transitions (grandes valeurs de S). Une règle de base pour l'estimation des valeurs relatives de S est la grandeur la plus large de la pente dans le diagramme Sugano-Tanabe, la plus grande est la valeur de S. L'encart dans la figure I-5 montre la séparation des niveaux d'énergie d'ion libre dans le cas de champ cristallin fort approximativement. Dans ce cas, les interactions électrostatiques entre les électrons 3d sont négligées en comparaison avec le champ cristallin. En conséquence, les orbitales sont produits de trois électrons célibataires, chacun des orbitale soit un orbitale t_{2g} ou e_g . Puis, quatre combinaisons différentes sont possibles: t_{2g}^3 , $(t_{2g}^2 e_g^1)$, (T_{2g}, e_g^2) , et e_g^3 . Parmi ces orbitales, t_{2g}^3 a la plus basse énergie, le prochain niveau supérieur est $(t_{2g}^2 e_g^1)$, et ainsi de suite comme

indiqué dans la figure. Les énergies des différents niveaux du champ cristallin dépendent des paramètres Dq , C et B . Ces paramètres sont obtenus en comparant les niveaux d'énergie avec les énergies expérimentales calculées (ceux dans le diagramme Sugano-Tanabe). Pour le rubis, $Dq/B = 2,3$ et $B = 695 \text{ cm}^{-1}$. Ainsi, la ligne en pointillés verticale affichée sur la figure I-7 à $Dq/B = 2,8$, donne les positions des différents niveaux d'énergie de Cr^{3+} dans Al_2O_3 . Les transitions énergétiques les plus basses sont ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^2\text{E}_g$, ${}^2\text{T}_{1g}$ transition spin-interdits. Comme les ${}^2\text{E}_g$, ${}^2\text{T}_{1g}$ ont une pente proche de zéro sur le diagramme Sugano-Tanabe, les transitions précédentes donnent lieu à deux bandes d'absorption pointue (notez que l'absorption ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^2\text{T}_{1g}$ est très faible). D'autre part, le ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$, ${}^4\text{T}_{1g}$ spin-permis de produire des bandes d'absorption des transitions fortes et larges, cette dernière caractéristique étant due à la forte pente des niveaux terminaux sur le diagramme Sugano-Tanabe (voir Figure I-7). Les deux bandes d'absorption larges dans le jaune-vert (${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$) et dans le bleu (${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$) sont responsables de la couleur rouge de cristaux de rubis. Bien que le spectre d'absorption de rubis montre plusieurs bandes larges et pointues, le spectre de luminescence est beaucoup plus simple que, indifférentes longueur d'onde d'excitation, il ne s'agit que d'une émission forte liée à la transition de plus basse énergie ${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$. [13]

Un autre détail important sur le diagramme Sugano-Tanabe dans la figure 6.8 est la ligne verticale à la valeur $Dq / B = 2,2$, au cours de laquelle les Etats ${}^4\text{T}_{2g}$ et ${}^2\text{E}$ sont égaux en énergie. Cette valeur de Dq / B est généralement dénommé la valeur de croisement. Les Matériaux (cristal + ion) pour lesquels Dq / B est inférieur à la valeur de croisement sont généralement appelés des matériaux à faible champ cristallin. Pour ces matériaux, le niveau le plus bas de l'énergie est le ${}^4\text{T}_{2g}$ et elles présentent aussi une bande d'émission caractéristique large et intense associée à la spin-permis de transition ${}^4\text{T}_{2g} \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$ (qui est généralement une transition vibronique). D'autre part, les matériaux sur le côté droit de la ligne de croisement sont appelés des matériaux de haut champ cristallin. Ces matériaux (comme le cristal de rubis) présenter une émission étroite ligne liée à la spin-interdit de transition ${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$. [19]

L'incorporation des ions de métaux de transitions dans différents matrices condensée (host matrices) a conduit à l'élaboration d'une grande variété de solides lasers accordables. Ces lasers couvrent une large gamme spectrale dans le rouge et dans l'infrarouge. Ils travaillent à la température ambiante, à l'exception de celles basées sur Ni^{2+} et Co^{2+} , qui fonctionnent à basse température (77 K). Il est également important de dire que les ions Ni^{2+} , Co^{2+} , et Cr^{4+} sont incorporés dans les sites tétraédriques dans une grande variété de cristaux, de sorte que les diagrammes de sugano-tanabe octaédriques ne peut pas être utilisé pour

interpréter les spectres. À cet égard, König et Kremer (1997) ont calculé des schémas similaires pour d'autres symétries que celui octaédrique. L'incorporation des ions Cr^{4+} dans les cristaux est actuellement un sujet de recherche actif, en raison de la possibilité de réaliser de nouvelles largement accordables lasers à état solide dans l'infrarouge, qui fonctionnent à température ambiante. En outre, les propriétés spectroscopiques de cet ion sont particulièrement utiles dans le développement d'absorbeurs saturables pour Q-commutation des dispositifs passifs. Maintenant, Cr^{4+} : YAG est le matériau le plus couramment employé comme un Q-commutateur passif dans les lasers Nd: YAG. C'est parce que les ions Cr^{4+} offrent une section transversale une absorption adéquate à la longueur d'onde (1.06 μm) dans les lasers Nd^{3+} , avec le bon état chimique, thermique, et les propriétés mécaniques des cristaux YAG, qui sont nécessaires pour un fonctionnement stable. [21].

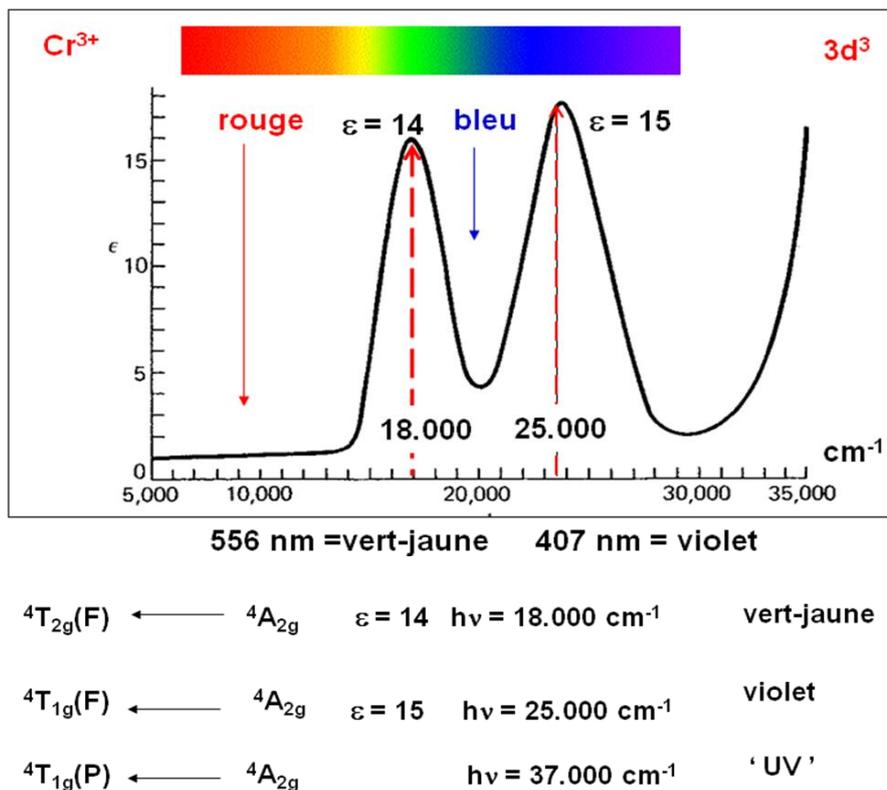


Figure I-6 : spectre d'absorption de cristal de RUBIS

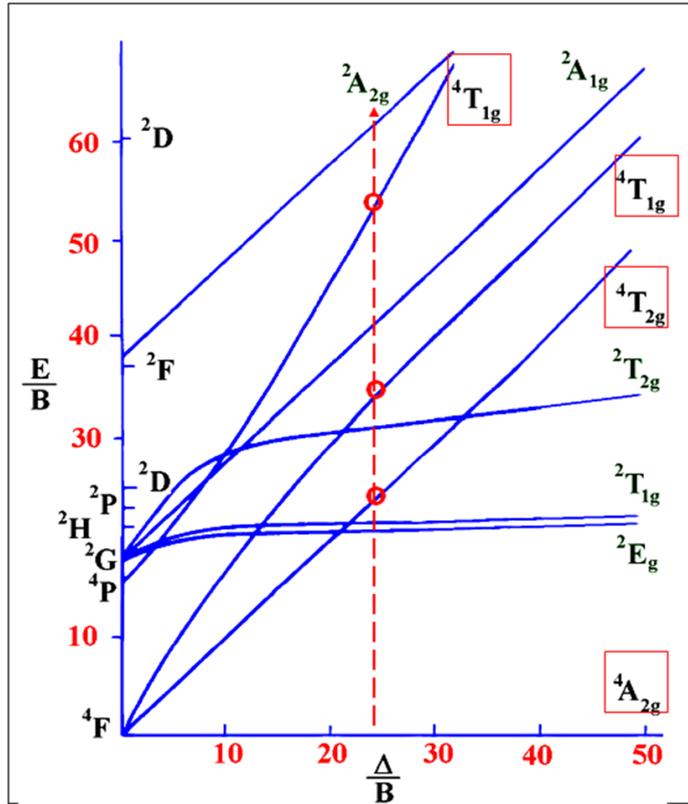


Figure I-7 : diagramme de tanabe sugano de Cr^{3+} dans le rubis

le spectre d'absorption du verre dopé au Cr^{4+} est illustré dans la fig il apparait une large bande entre 650 nm et 1000 nm, correspond à la transition ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_1$ et ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_2$ respectivement. La figure I-8 montre le schéma de Tanabe-Sugano de coordination tétraédrique d'ion Cr^{4+} (d^2). On voit que, dans un site idéal tétraédrique (symétrie T_d), le plus bas niveau de l'ion libre de Cr^{4+} , 3F se divise en trois composants, ${}^3F \rightarrow {}^3A_2 + {}^3T_2 + {}^3T_1$, avec l'énergie de ces niveaux étant ${}^3A_2 < {}^3T_2 < {}^3T_1$.

Les niveaux d'énergie des ions Cr^{4+} sont généralement attribués près du point d'intersection de 1E et les états 3T . Dans le faible champ cristallin le niveau 3T_2 se trouve en dessous de niveau 1E , alors que dans les sites à haut champs l'ordre est inversé. [22]

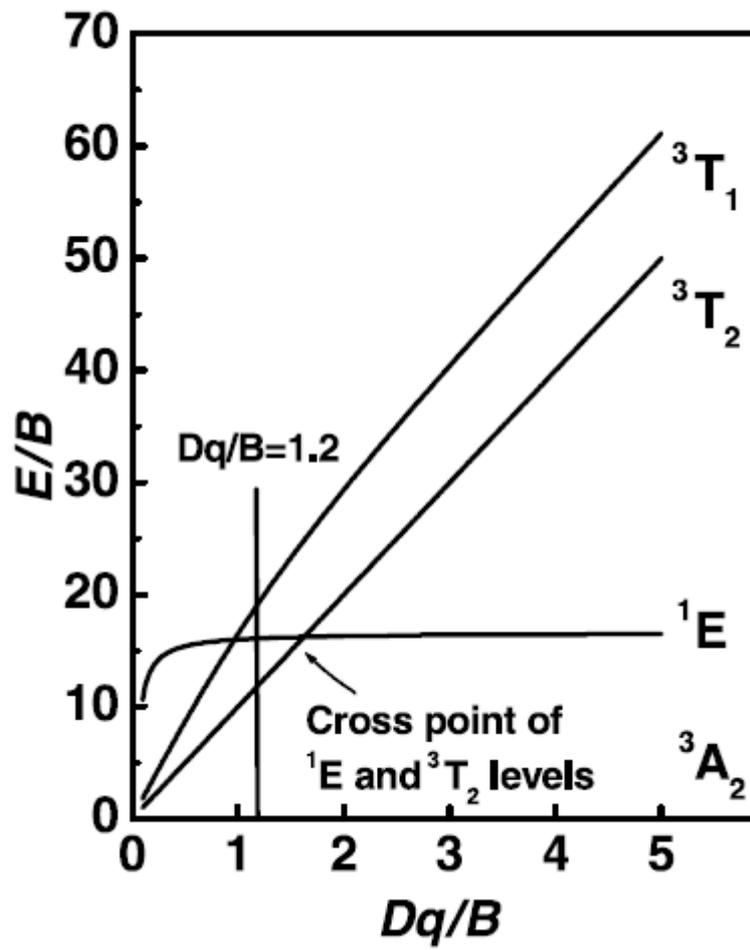


Figure I-8 : diagramme de tanabe sugano de la coordination tétraédrique Cr^{4+}

Bibliographies:

- [1] le verre science et technologie James Barton et Claude Guillement
- [2] M. T. Soltani ; thèse de l'université de biskra.(2005).
- [3] Livre de technologie du verre et céramique Jan Hlavac New York 1983.
- [4] J. Maache, thèse de magister université de Biskra. (2011)
- [5] Phase Transitions in Antimony Oxides and Related Glasses, Robin George Orman, the university of Warwick. Septembre 2005.
- [6] Joseph J. Rothermel, Kuan-Han Sun, Alexander Silverman Journal of the American Ceramic Society Volume 32, Issue 5, pages 153–162, May 1949
- [7] Article antimoine oxides glasses walter a. hedden and burnham w. king, Journal of the American ceramic society juin 1956.
- [8] Olivier Villain, Thèse de doctorat de l'université de pierre et marie curie (juin 2009)
- [9] E. Kordes, 2. phys. Chem., 1939, B43,173
- [10] H. KHEDIM, thèse de doctorat de l'université Nancy 1 (novembre 2008).
- [11] Glass: structure by spectroscopy Wong et Angell 1976
- [12] Yong Gyu Choi a, Kyong Hon Kim a, Yong Seop Han b, Jong Heo Chemical Physics Letters 329 (2000) 370-376.
- [13] Haig v. Bamford et al., [1977] 1 S.C.R. 466 (1976)
- [14] Freestone I C and Bimson M (2003), Journal of Glass Studies 45, 183-185
- [15] chimie inorganique Atkins et Shriver, université DeBock (2001)
- [16] Brawer, S. A. and White, W. B. (1977) Journal of Non-Crystalline Solids, 23, 261:278.
- [17] Burns, R.G. (1993) Mineralogical applications of crystal field theory, 551 p. Cambridge University Press, Cambridge, U.K.).
- [18] Thomas Guillon, thèse de doctorat de l'université de toulouse (2007)

- [19] G.Querel, thèse de doctorat de l'université de Rennes (2007).
- [20] Sugano, S., Tanabe, Y., and Kamimura, H. Multiplets of transition metal ions in crystals. Academic Press, New York (1970)
- [21] An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids, j.Garcia Solé, L.E Bausa et D.Jacque, université de Madrid espagne.(2005).
- [22] Xian Feng , Setsuhisa Tanabe, Optical Materials Volume 20, Issue 1, August 2002, Pages 63–72

CHAPITRE 2

TECHNIQUE EXPERIMENTAL

I) SYNTHÈSE ET PRÉPARATIONS DES VERRES :**I-1 Produits de départ :**

Les oxydes de départ sont utilisés dans la synthèse des verres ont une pureté minimale de 99% et ils proviennent de chez Acros, Merk ou Fluka.

Les caractéristiques physicochimiques des oxydes utilisés sont :

| Produit | Masse molaire | Densité (g/cm ³) | T _f (°C) | Solubilité |
|--------------------------------|---------------|--|---------------------|---|
| Sb ₂ O ₃ | 291.5 | 5.67 (Valentinite) 5.2 (sénarmontite) | 656 | Très faible solubilité dans l'eau. Insoluble dans le solvant organique |
| K ₂ CO ₃ | 138.21 | 2.428 | 891 | Très soluble dans l'eau. |
| Cr ₂ O ₃ | 155,9 | 5,22 | 2 435 | Très faible solubilité dans l'eau. |
| PbCO ₃ | 267,2 | 6,6 | 315 | Très peu soluble dans l'eau |

Tableau 1 : caractéristiques physicochimique des produits de départ [1]

I-2 Choix de creuset :

Il est dépend de la nature des composés utilisés et de leur température de fusion.

La synthèse des verres d'oxyde d'antimoine est effectuée dans trois types de creusets :

- ✓ Creuset en sodocalcique : Ces creusets sont utilisés pour des proportions d'oxyde alcalin inférieur 40% (mol) dans la composition de verre. Ils sont déformés lors de la synthèse des verres. la température de ramollissement ce creuset est voisine de 800°C.
- ✓ Creuset en silice : Si la fusion du mélange n'est pas atteinte on fera recoure aux creusets de silice, qui peuvent résistés à températures de fusion supérieure à 1200°C.

✓ Creuset en carbone vitreux : Ces creusets sont utilisés pour les mesures optiques.

Tous nos verres ont été synthétisés dans des tubes en sodocalcique .

I-3 Synthèse et mise en forme:

I-3-1 Synthèse des verres



Fig 1 : Bec benzène à 800°C

Les verres sont préparés par un mélange de 3g ou 5g (selon la taille de l'échantillon) des produits de départ selon les compositions choisies et mixés dans des creusets en sodocalcique, ce dernier est chauffé à température voisinant 800°C par le bec benzène. Les oxydes alcalins ajoutés sont sous forme de carbonate qui donne lieu à des composés oxydes par dégagement de CO_2 lors de la fusion du verre.

La durée de maintien de la température de fusion est choisie en fonction de composition [1] ; (3-5 minutes environ).le fondu est ensuite coulés sur une plaque de laiton .

L'obtention des matériaux vitreux dépend de la vitesse de refroidissement du bain fondu, on a deux processus de trempes :

- a- Le liquide est coulé sur une plaque de laiton. Le verre obtenu sous forme de bille de 0.5-1mm épaisseur.
- b- Le liquide est coulé sur une plaque de laiton chauffé à une température voisinant la température de transition vitreuse (T_g-10), suivie instantanément d'un recuit dans un four d'environ plusieurs heures à cette même température.

I-3-2 Recuit des verres :



Fig 2 : étuve de recuit T_{\max} 300°

Le recuit est le traitement thermique qui permet l'élimination des contraintes résiduelles. La méthode consiste à réchauffer le verre à une température uniforme dans un domaine de température inférieure à la température de transition vitreuse, pendant 4 heures ou plus et ensuite on le laisse refroidi lentement pour éviter le choc thermique (de haute température à basse température)

I-3-3 Polissage des verres :**Fig 3 : Polisseuse MECAPOL PRECI**

Le polissage a été fait par la polisseuse de la marque PERU par trois méthodes :

1) Polissage par le papier abrasif 240 :

Ce papier permet à la surface du verre d'être bien aplati, et que les deux surfaces ayant la même épaisseur, on a posé le verre sur le papier en ajoutant l'eau distillée pour éviter les chocs sur le verre tout en laissant l'appareil en fonction, mais on résulte que ce verre devient opaque suite au nombre important de rayures.

2) Polissage par le papier abrasif 1200 :

L'utilisation de ce papier pour éliminer les rayures, mais ces derniers ne peuvent pas disparaître totalement, donc

3) Polissage par un papier lisse en utilisant l'alumine :

Suite à cette méthode, le verre devient très poli et prêt aux analyses physique, le polissage a été réalisé par dissolution de l'alumine poudre dans l'eau distillée sur un tissu lisse (on utilise plutôt l'alumine de volume 1μ et en suite $0,3\mu$).

Le polissage est une opération qui consiste à faire polir les échantillons de verre pour différentes caractérisations physiques. Notamment pour les spectroscopies optiques dans UV-VIS-NIR, FTIR, LUMINESCENCE, MEB, DRX, et Le Microsonde.

Les échantillons polis ont généralement des formes cylindriques à face bien parallèles mais de différentes épaisseurs selon l'utilisation.

II) METHODES DE CARACTERISATION DU VERRE:

II-1 La diffraction aux rayons X :



Fig 4: Diffractomètre à rayons x de type Bruker D8 ADVANCE

La diffraction aux rayons X est une méthode classique d'étude de la structure des solides. Lorsque l'on effectue une diffraction aux rayons X sur une poudre cristalline, son diffractogramme présente des raies d'intensités différentes selon la substance étudiée. Par contre, les recherches par rayons x ont montrés que les spectres de diffraction de verre sont très semblable à ceux du liquide à cause de la structure désordonnée qui y règne. Le diffractogramme d'un verre présente des halos ou des raies très larges qui sont créent par des distributions liées au désordre inhérent. [1]

Des diagrammes de diffraction de rayons X de contrôle ont été enregistrés à partir des échantillons vitreux réduits en poudre fine. [1]

Ces échantillons sont de la formule chimique suivante :

$(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{K}_2\text{O}-x\text{PbO}$ ($x= 00,10, 20, 30$). Les mesures en diffraction RX ont été effectuées via un diffractomètre de RX sur poudres Bruker D8 ADVANCE à température ambiante. Une base de données cristallographique actualisée permet d'effectuer des recherches en phases[2] Les courbes typiques de diffraction sont données sur la figure 5.

Nous n'observons pas des pics de diffraction sur les diffractogrammes enregistrés de nos échantillons verres synthésés, mais ils montrent tous les pics diffus et larges caractéristique de l'état vitreux, qui confirment leur nature amorphe et qui ne présentent pas de phases cristallines. [1]

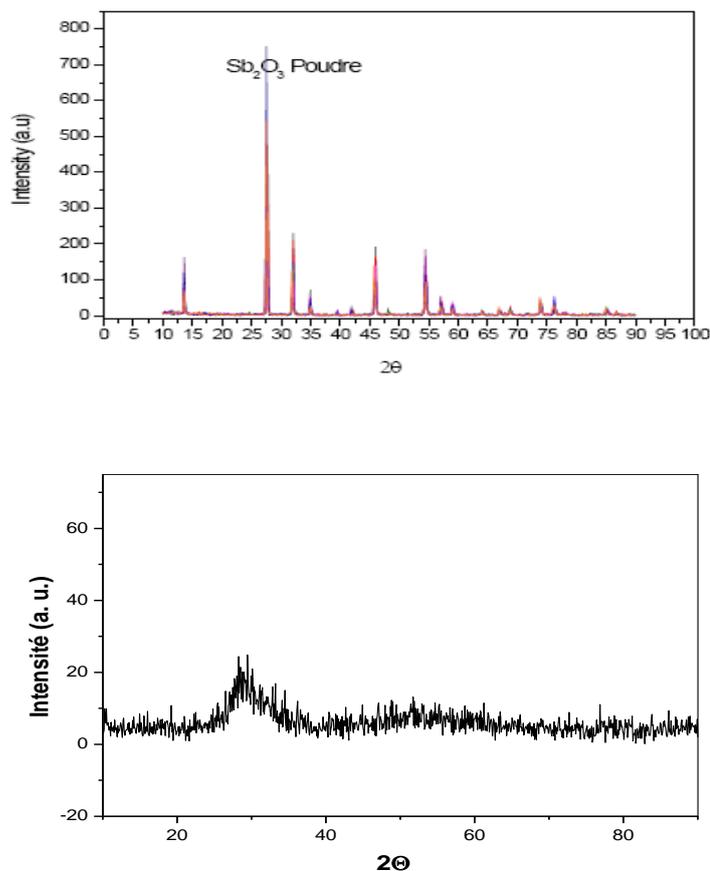


Fig 5 : a) courbe DRX de l'oxyde d'antimoine b) courbe DRX du verre

II-2 Propriété optique :

La transmission est l'aptitude d'un matériau à laisser passer la lumière. Elle est définie comme le rapport entre l'intensité de la lumière émergente et celle de la lumière incidente. On parle donc de coefficient de transmission, et on peut l'exprimer en pourcentage. La notion de fenêtre de transmission (ou domaine de transmission) fait référence aux variations de ce coefficient en fonction de l'énergie incidente du rayon lumineux, soit de sa longueur d'onde spectral.

Lorsque l'on regarde l'évolution de la transmission d'un verre pour l'optique en fonction de la longueur d'onde spectrale du faisceau lumineux traversant le matériau (le graphique est appelé spectre de transmission), deux bornes apparaissent, qui délimitent ce domaine. Aux basses longueurs d'onde, les photons sont absorbés par le matériau au cours des transitions électroniques entre bande de valence et de conduction. Aux hautes longueurs d'onde, l'absorption de photons se fait par la vibration interatomique du matériau. [3]

II-2-1 Transmission UV-VISIBLE :

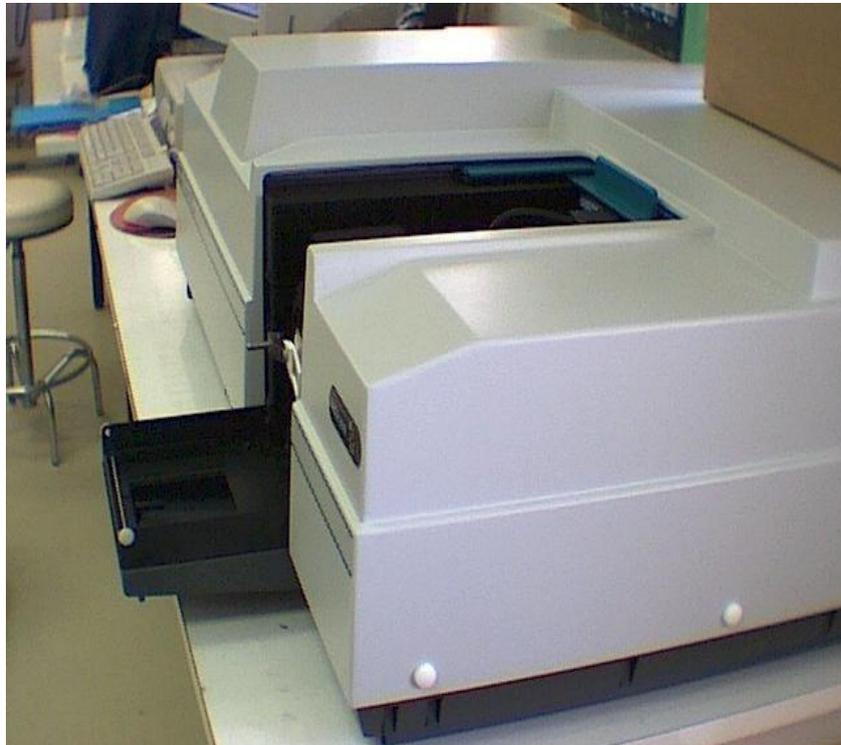


Fig 6 : Spectrophotomètre modèle Cary500 de VARIA

Lorsque un verre est soumis à un rayonnement UV-VIS, l'énergie correspondante pourra provoquer des transitions électroniques entre différents niveaux énergétiques. La limite d'absorption correspond donc au seuil à partir duquel tout rayonnement est absorbé. Pour un réseau formateur de formule M_nX_m , les transitions responsables de cette très forte absorption sont attribuées, à la différence de l'électronégativité entre les éléments anioniques X et cationiques M.

C'est ainsi qu'en raison de la forte électronégativité du fluor, le seuil d'absorption des verres fluorés se situe à des longueurs d'onde particulièrement courtes. Selon le même critère, le soufre, moins électronégatif que l'oxygène, donne des verres pour lesquels la fréquence de coupure est moins élevée que celle des verres oxygénés. [3]

Pour déterminer la valeur de l'énergie de bande interdite il suffit d'appliquer la formule :

$$E_g = hc / \lambda$$

E_g : l'énergie du gap.

$h = 6.62 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$: constante de Planck.

$C = 3 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$: vitesse de la lumière visible.

λ : longueur d'onde de la radiation électromagnétique exprimée.

II-2-2 Spectroscopie Infrarouge :

Le rayonnement infrarouge (IR) est un rayonnement électromagnétique d'une longueur d'onde supérieure à celle de la lumière visible mais plus courte que celle des micro-ondes. La longueur d'onde de l'infrarouge est comprise entre 700nm et 1mm. L'infrarouge est subdivisé en IR proche (PIR: de 0,7 μm à 1,4 μm), IR moyen (MIR: de 1,5 à 3 μm) et IR lointain (de 3 μm à 1 000 μm). [2]

Les groupes moléculaires ou les réseaux constituant de verre possèdent un certain nombre de modes de vibration caractéristiques qui sont déterminés par les masses des atomes constituants, les forces interatomiques et la géométrie des arrangements, c'est-à-dire la structure. Les vibrations modifient le moment électrique dipolaire, ce qui entraîne l'absorption des ondes électromagnétiques dans la région 1 à 100 μm qui correspond au domaine de la spectrographie infrarouge. [4]

Ces absorptions sont quantifiées; la coupure multiphonon dépend des masses des atomes X, Y et de la force du lien :

$$\lambda = 2\pi c(\mu/f)^{1/2}$$

Avec

c : célérité de la lumière.

f: constante de force de la liaison.

$\mu = M_X M_Y / (M_X + M_Y)$: masses réduite des vibrations.

Les vibrations de liaison de faible fréquence de phonon repoussent la limite de transmission vers les grandes longueurs d'ondes. La présence d'éléments lourds (f faible et μ élevée) dans une matrice vitreuse déplace cette limite vers les grandes longueurs d'ondes. [2]

II-3 Propriétés physique

Modules élastique :

Quand un matériau est soumis à un effort mécanique dans la limite d'élasticité, sa déformation est directement proportionnelle à la contrainte appliquée (Loi de Hooke). Le module d'élasticité exprime la proportionnalité de la déformation à la contrainte [1]. Les constantes élastiques usuelles sont généralement : (i) Module d'Young (E), (ii) module de rigidité (k), et (iii) module de cisaillement (ν).

La mesure des propriétés élastiques des verres est rarement obtenue par des essais directs de traction [2]. En effet, l'expérience de tension ne peut être correctement effectuée que pour les fibres de faible diamètre. Dans la plupart des cas, le module d'Young E , est obtenu par des essais de flexion trois points ou quatre points en statique. En dynamique, on utilise la mise en résonance de barreaux ou la propagation d'ondes longitudinales et transversales générées par des matériaux piézoélectriques. Les propriétés élastiques peuvent être calculés à partir de modèles théoriques se basant sur la composition du verre, l'énergie de dissociation des oxydes et la densité d'empilement.

La propagation des ondes ultrasoniques dans le verre s'est avérée intéressante, grâce à la nature non destructive de la technique. Les résultats requis des mesures des modules

élastiques, donnent plus d'informations sur la compacité du matériau et permettent d'interpréter la nature des liaisons dans les verres. La vitesse de propagation d'une onde acoustique est plus rapide lorsque le milieu est plus compact (ne contenant pas de vide). Ainsi, on pourra avoir une idée sur la cohésion des atomes ou les ions d'un corps solide ; plus particulièrement l'homogénéité de la structure vitreuse d'un milieu amorphe.

Récemment, l'attention a été portée à l'étude de la vitesse des ondes ultrasonores dans les verres comme sonde de divers changements structurels.

Les études des propriétés élastiques des verres à base d'oxyde d'antimoine sont très peu, il sera très intéressant d'effectuer des recherches sur ce thème et d'interpréter l'incidence des résultats obtenus sur la stabilité des verres de Sb_2O_3 . [3]

Les ondes transversales (ondes de cisaillement) correspondent à un déplacement des particules perpendiculairement à la propagation de l'onde (figure 7b)

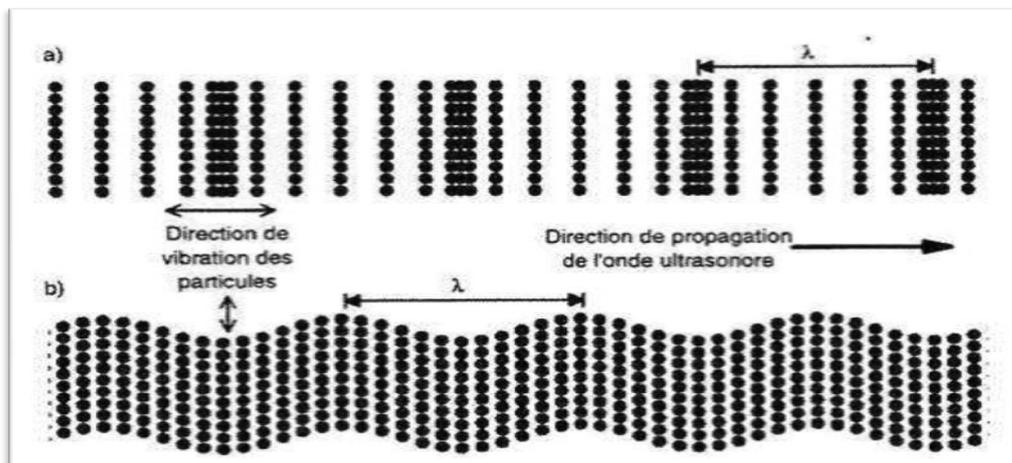


Fig 7 : Les différents types d'ondes de propagation dans un milieu homogène et infini

Les mesures ont été effectuées par la méthode dite de réflexion ou les transducteurs piézoélectriques (émetteurs et récepteurs à la fois) génèrent une impulsion mécanique d'excitation transmise à l'échantillon par l'intermédiaire d'une graisse. On a sur l'écran de l'oscilloscope le signal composé d'une séquence d'échos d'amplitudes décroissantes correspondant aux réflexions successives de l'onde sonore sur la face de l'échantillon opposée à celle en contact avec le transducteur.

La mesure du retard τ (temps mis par l'onde pour faire un aller-retour entre deux échos

successifs) permet de calculer la vitesse de propagation de l'onde à partir de la relation:

$$V = \frac{2e}{\tau} \quad \text{(Equation 1)}$$

Les modules élastiques E, G, K, μ sont déduits des vitesses de propagation longitudinales V_L et transversales V_T d'après les expressions suivantes [5]:

- Module de Young:

$$E = \frac{\rho V_T^2 (3V_L^2 - 4V_T^2)}{V_L^2 - V_T^2} \quad \text{(Equation 2)}$$

- Module de cisaillement :

$$G = \rho \cdot V_T^2 \quad \text{(Equation 3)}$$

- Module volumique:

$$K = \rho (3V_L^2 - 4V_T^2) / 3 \quad \text{(Equation 4)}$$

- Coefficient de Poisson:

$$\nu = \frac{V_L^2 - 2V_T^2}{2(V_L^2 - V_T^2)} \quad \text{(Equation 5)}$$

V_L : vitesse de propagation longitudinale

V_T : vitesse de propagation transversale

ρ : Masse volumique [1]

Toutes ces grandeurs élastiques sont exprimées en GPa ; ρ représente la densité du matériau.

Le montage de mesure est composé de:

- Générateur d'impulsions électriques modèle Olympus NDT 5900PR pulser-receiver opérant dans l'intervalle 1KHz-35MHz.
- Un Oscilloscope (Lecroy, Wave Runner 104 MXi 1GHz, USA).
- Transducteurs longitudinale et transversale en quartz opérant à 10 MHz.
- Résines de couplant pour les deux modes de propagation.

Le transducteur étant accolé au milieu à étudier, l'onde acoustique pénètre et s'y propage. Si la face arrière du milieu à étudier est parallèle à la face d'entrée, on récupère une

série d'échos résultants des réflexions multiples de l'onde acoustique incidente. La mesure du retard entre chaque écho permet de déterminer la vitesse de l'onde dans le milieu à étudier si on en connaît l'épaisseur.

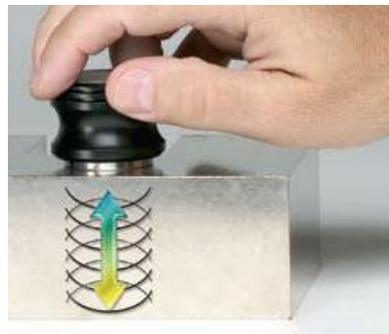
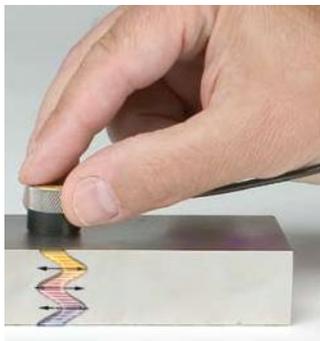
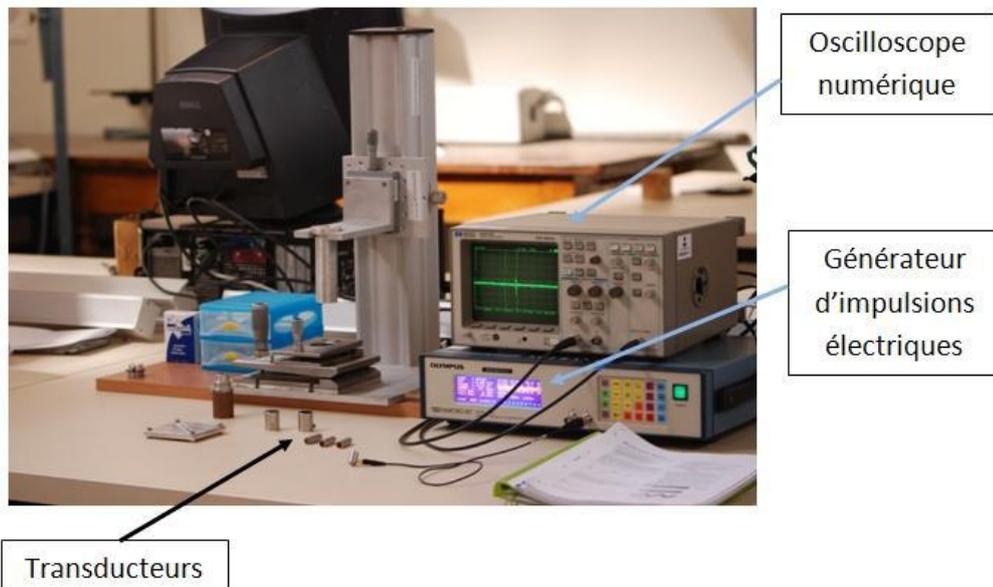


Fig 8 : méthode pulse-echo

BIBLIOGRAPHIES

- [1] Taybi Yasmina, thèse de doctorat université de Annaba .
- [2] Charef khoudja linda, thèse de magister université de Biskra.
- [3] M.T.Soltani, thèse de doctorat université de Biskra.
- [4] Olivier Villain, thèse de doctorat université Pierre et Marie Curie.
- [5] Jenny Le Person, thèse de doctorat de l'université de Renne1.

CHAPITRE 3

INTERPRETATION DES RESULTATS

III-1 Introduction :

Pour avoir une idée sur la structure des verres, on a synthétisé des échantillons des verres dopés au chrome dans le système ternaire $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{K}_2\text{O}-x\text{PbO}$, l'étude est basée sur les spectres d'absorption dans le domaine UV-VIS-NIR, luminescence et sur la couleur des verres obtenues. De plus, les modules élastiques des verres ont été déterminés par l'utilisation de la méthode échographique pulse-écho. Cette étude tiendra en compte la détermination des différentes propriétés des verres du système $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{K}_2\text{O}-x\text{PbO}$ en fonction de la concentration x de PbO introduit dans le verre. De plus, nous avons utilisé l'oxyde de chrome Cr_2O_3 comme sonde structurale. Le chrome a pu être introduit avec de faibles proportions (0.01%). L'étude des sites que prennent les ions du chrome a été étudiée par utilisation des spectres d'absorption dans le domaine UV-Vis-PIR et par utilisation des pastilles de KBr des échantillons de verres dopés.

III-2 Synthèse des verres

III-2-1 Domaine vitreux

Le diagramme représenté dans la figure (III-1) a été déterminé par Dr Soltani[1] , ce diagramme montre le domaine vitreux dans le système ternaire $Sb_2O_3-K_2O-PbO$, dans ce travail on a étudié l'incorporation d'un métal de transition tel que l'oxyde de chrome , et on a montré dans cette étude ce qu'il est possible d'obtenir un verre dopé dans certaine composition de ce domaine vitreux et faire des mesures sur cette composition dopé et non dopé.

Les compositions synthétisées des verres massifs purs et dopés au chrome ont été choisies de façon à ce que la quantité d'oxyde de potassium K_2O présente dans le verre doit être constante (20% mol). Le pourcentage molaire de Sb_2O_3 et K_2O est variable, mais le dopage de chrome est constant. Les compositions des échantillons synthétisés ont été repérées sur une même ligne (diagramme des verres ternaires présenté dans la figure III-1).

Notre étude concerne les verres ayant une formule général : $(80-x)Sb_2O_3-20K_2O-xPbO$ avec un taux de PbO variable tel que : $x=0, 10, 20, 30$. Les mêmes compositions de ces verres ont été dopées par l'oxyde de chrome Cr_2O_3 avec un taux fixe très petit (0,01%) car l'incorporation de ce métal de transition est difficile à cause de sa faible solubilité dans le verre [2].

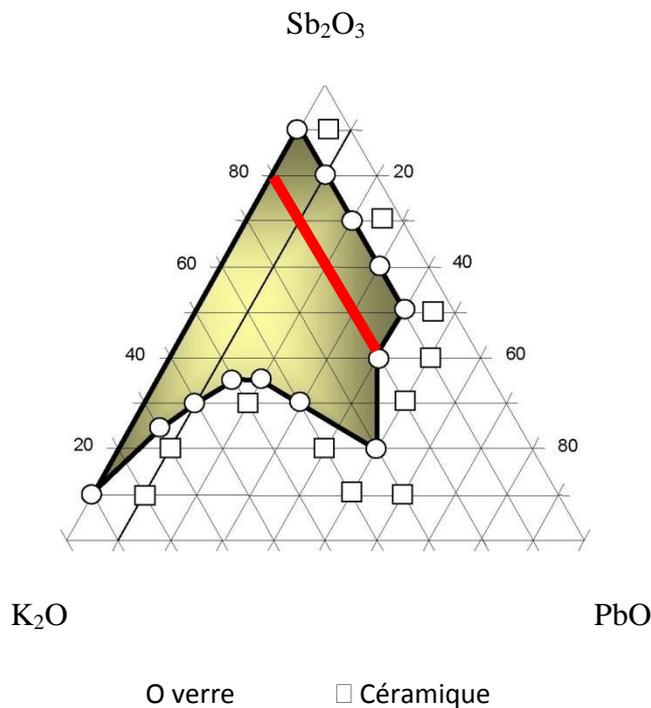


Figure III-1 : Domaine vitreux de système $Sb_2O_3-K_2O-WO_3$ [1]

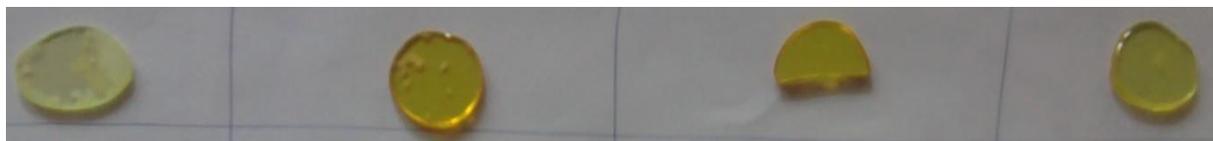
III-2-2 Synthèse des verres pour les caractérisations :

La synthèse des verres de la composition $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 20\text{K}_2\text{O} \cdot x\text{PbO}$ a été faite par les méthodes citées dans le chapitre précédent (chapitre II).

Le tableau III-1 ci-dessous présente les compositions molaires et les nomenclatures des échantillons de verres non-dopés et dopés étudiés. La nomenclature choisie représente Sb_2O_3 par S, K_2O par K et PbO par P. Le chrome dans les verres dopés est désigné par C. Les verres massifs dopés et non dopés élaborés sont illustrés sur les photos des figures III-2 et III-3.

| Acronyme | Sb_2O_3 (% mol.) | K_2O (% mol.) | PbO (% mol.) | Cr_2O_3 (% mol.) |
|----------|----------------------------------|-------------------------------|-----------------------|----------------------------------|
| SKP0 | 80 | 20 | 00 | |
| SKP10 | 70 | 20 | 10 | |
| SKP20 | 60 | 20 | 20 | |
| SKP30 | 50 | 20 | 30 | |
| SKP0C | 80 | 20 | 00 | 0,01 |
| SKP10C | 70 | 20 | 10 | 0,01 |
| SKP20C | 60 | 20 | 20 | 0,01 |
| SKP30C | 50 | 20 | 30 | 0,01 |

Tableau III-1 : Compositions des échantillons purs et dopés.



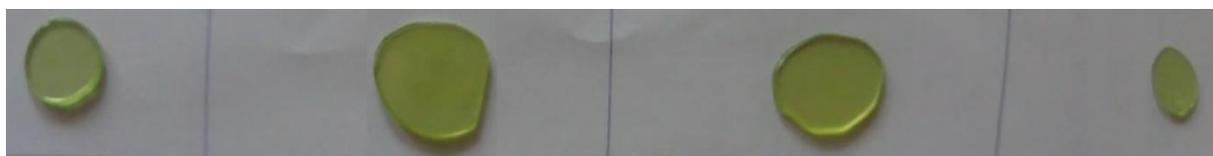
X=00

X=10

X=20

X=30

Figure III-2 : Photographie des verres non-dopés du système $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 20\text{K}_2\text{O} \cdot x\text{PbO}$



X=00

X=10

X=20

X=30

Figure III-3 : Photographie des verres dopés du système : $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 20\text{K}_2\text{O} \cdot x\text{PbO}$

Tous les verres préparés sont transparents à la lumière visible. La couleur des verres non dopés change graduellement du jaune clair au jaune foncé en fonction de l'augmentation du pourcentage molaire de plomb dans la série des échantillons préparés. Les verres dopés au chrome sont de couleurs vertes mais certains échantillons sont de couleurs vert émeraude et les autres de même composition toujours sont de couleurs vert jaunâtre ce qui pourra prévoir

un environnement variable des sites qu'occupent les ions de chrome. Quasiment tous les degrés d'oxydation du chrome peuvent être présents dans le verre en générale. Le degré 0 a même également été évoqué. Néanmoins, les degrés d'oxydation +III et +VI sont les plus courants dans les verres. Le degré d'oxydation est la première cause des variations de couleur dans les verres au chrome [2], tous les verres obtenus de cette séries sont stable à l'atmosphère ambiante.

III-3 Caractérisations des verres

III-3-1 L'analyse chimique :

Nous avons essayé de comparer la composition chimique nominale d'échantillon verre de celles issues de la fusion. Seuls les cations ont été pris en considération, puisque la précision sur la concentration de l'oxygène est limitée. En outre, la teneur en oxygène est reliée à la stœchiométrie et peut être déduite de celle des cations. [3]

Sur le tableau N°III-2, on remarque des faibles différences entre les compositions cationiques nominales et analysées du système 70 Sb₂O₃- 20 K₂O- 10 PbO non dopé et dopé au chrome. Ces résultats d'analyse indiquent que les pertes induites par l'évaporation, au cours de la fusion sont minimales, par contre, les traces de silicium sont originaires des creusets sodocalciques dans lesquelles les verres sont élaborés. Le taux (en % ato.) des éléments K et O analysés diminue par rapport à la composition stœchiométrique alors que Sb et Pb augmente, même résultat a été obtenue dans le cas verre pseudo ternaire Sb, K, Pb [1]. Sachant que l'incertitude relative aux résultats de la microscopie électronique à balayage est de l'ordre de 1%. Quant au taux de Chrome est trouvé très faible et la différence trouvée entre la concentration nominale et analysée ne peut pas être confirmé puisque la quantité de dopage utilisé est très faible (dépassant la limite de détection de la technique EDX). Seulement, on peut confirmer la présence de Cr dans nos verres.

| Acronyme | Composition nominale | | | | | Composition analysée | | | | | |
|---------------|----------------------|-----|------|-------|--------|----------------------|------|------|------|--------|------|
| | Sb | K | Pb | O | Cr | Sb | K | Pb | O | Cr | Si |
| SKP10 | 32,55 | 9,3 | 2,32 | 55,81 | 0 | 31,6 | 6,58 | 3,37 | 53,7 | 0 | 2.75 |
| SKP10C | 32,55 | 9,3 | 2,32 | 55,81 | 0,0034 | 31,6 | 6,58 | 3,37 | 53,7 | 0,0027 | 2.24 |

Tableau N°III-2 : Composition nominale et analysée des verres dopés

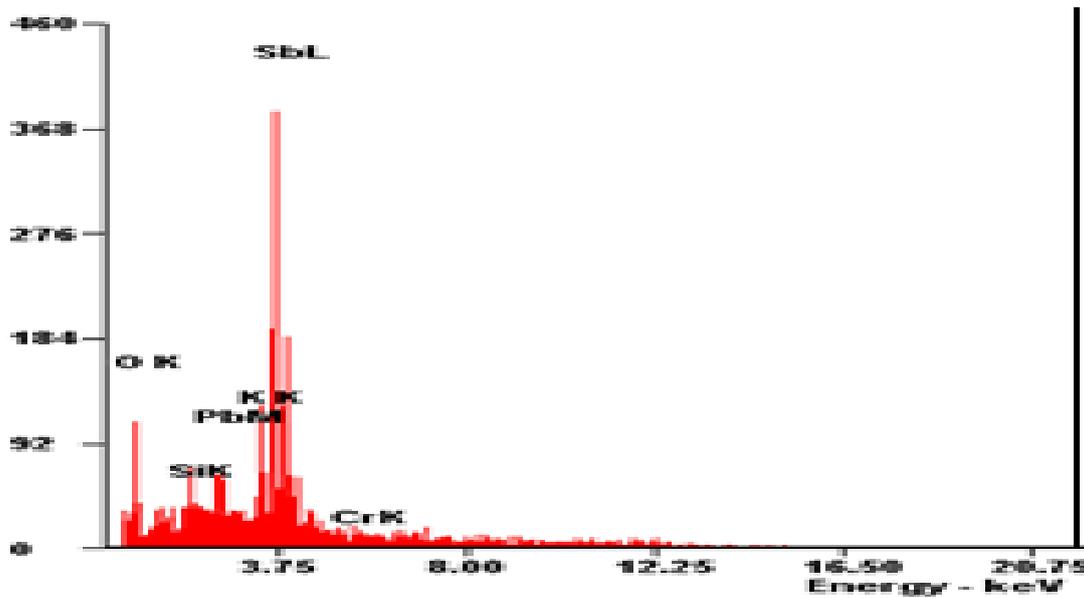


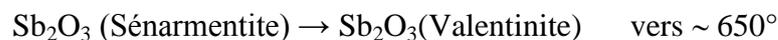
Figure III-4 : Spectre EDX du verre dopé au 0,01% Cr du système $70 \text{ Sb}_2\text{O}_3\text{--}20 \text{ K}_2\text{O}\text{--}10\text{PbO}$

III-3-2 La diffraction aux rayons X :

DRX des échantillons vitreux :

La diffraction aux rayons X est une méthode classique d'étude de la structure des solides cristallins [3]. Dans notre travail, nous l'avons utilisé pour vérifier le caractère amorphe des échantillons synthétisés.

Lorsque la poudre cristalline est soumise sous la diffraction des rayons X, son diffractogramme présente des raies d'intensités différentes selon la substance étudiée. L'absence des pics de Bragg et la présence des halos de diffusion correspondent à l'état amorphe [4] comme on a obtenu dans la figure III-5. Dans cette figure, nous montrons les spectres de diffraction de l'oxyde d'antimoine Sb_2O_3 de la poudre de départ qui se cristallise selon la structure cubique sénarmentite. Par ailleurs, Sb_2O_3 fusionné et trempé présente un spectre tout à fait différent de celui du produit de départ. Cette nouvelle structure rhomboïdale de Sb_2O_3 est appelée valentinite. En effet, lorsqu'on chauffe la poudre de Sb_2O_3 , plusieurs changements de structure peuvent intervenir :



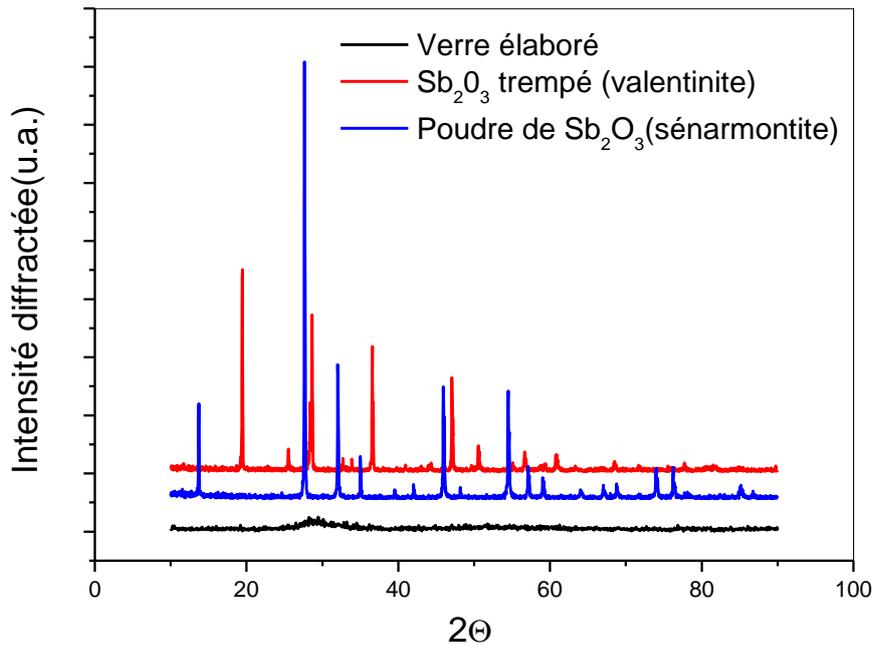
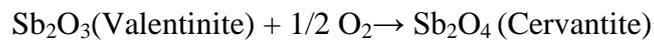


Figure III-5 : Spectre de DRX de Sb_2O_3 poudre (en rouge) trempé (en bleu) et le verre à base de Sb_2O_3 .

Cette réaction chimique est appelé transition de structure de Sb_2O_3 . Dans les deux structures de Sb_2O_3 , l'ion Sb a une charge +3, mais occupe des sites différents comme le montre la figure I-2 (a) et (b). Si la synthèse est effectuée à l'air ambiant (comme notre cas), alors par absorption de l'oxygène ambiant, la réaction chimique suivante pourra avoir lieu :



L'ion Sb dans la cervantite occupe deux états de valence (+3 et +5). Les différentes structures de l'oxyde d'antimoine sont représentées déjà dans la figure I-2. Ainsi, la fumée blanche observé lors de la coulée du verre a pour origine la vapeur de Sb_2O_4 . Alors que la couleur jaunâtre pourra être due à la présence des traces de Sb_2O_5 .

III-3-3 Spectroscopie vibrationnelle infrarouge :

III-3-3-1 Rappel de spectroscopie IR de matériaux vitreux

La spectroscopie infrarouge permet d'obtenir des informations moléculaires car les bandes d'absorption sont directement reliées à la constante de force de liaison entre noyaux atomiques des molécules. Ce mode de caractérisation découle de la modification du moment dipolaire électrique des atomes induisant des modes de vibration caractéristiques des groupements moléculaires du réseau.

Dans le cas de matériaux vitreux, l'interprétation des spectres infrarouge s'appuie sur l'attribution des spectres de phases cristallines voisines à condition que les unités structurales, existant dans le cristal, soient de même type que celles présentes dans les verres. Dans ce cas, les spectres des verres sont généralement similaires mais avec un élargissement des bandes.

Les deux principaux modes de vibrations que l'on trouve, dans une molécule ou motif, et qui peuvent donner lieu à l'absorption sont les:

- vibrations de valence (stretching),
- vibrations de déformation (bending).

III-3-3-2 Méthode expérimentale :

Les spectres ont été réalisés en transmission infrarouges à l'aide d'un spectrophotomètre SHIMADZU – FTIR 8400S de l'université de Biskra. Le domaine de mesure s'étend de 4000 à 400 cm^{-1} . En pratique, on prépare des pastilles à base de bromure de potassium KBr, ou une petite quantité de matière est diluée afin d'avoir un bon signal et éviter sa saturation, donc, pour ne pas observer une accumulation de bandes d'absorption. On pèse une quantité de 200mg de fine poudre de bromure de potassium de pureté 99% (Le bromure de potassium est préalablement placé à l'étuve du fait de son caractère hygroscopique) et on lui additionne une petite quantité de notre échantillon de verre broyé. Le mélange est d'environ 1% en masse d'échantillon à analyser pour 99% en masse de KBr. On broie le mélange bien finement dans un mortier en agate puis on met le mélange dans une pastilleuse qui est introduite dans un appareil de compression ; après avoir fait le vide, la pression appliquée est de 8 tonnes. La pastille obtenue est translucide d'environ 10mm de rayon pour 1mm d'épaisseur, elle est introduite dans le spectrophotomètre infrarouge en mode de transmission dans toute la gamme spectral de l'appareil. Le bromure de potassium est utilisé comme support solide puisqu'il ne présente pas de bandes d'absorption dans l'intervalle de

mesure sélectionné. Les positions des bandes d'absorption sont exprimées en énergie (ou nombre d'onde) en cm^{-1} .

III-3-3-3 Résultats obtenus :

Dans la figure III-6 nous présentons les spectres infrarouges des verres du système $(80-x) \text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{K}_2\text{O}-x\text{PbO}$ ($x=0, 10, 20, 30,40$). Ils présentent pratiquement des spectres similaires aux verres basés Sb_2O_3 [5-7]. Pour interpréter les bandes d'absorption observés sur les échantillons vitreux, on a utilisé d'autres spectres infrarouges des différentes variétés cristallines de l'oxyde d'antimoine à savoir la valentinite, la sénarmontite de Sb_2O_3 , $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ et Sb_6O_{13} . [8]. Ces variétés présentent des bandes de vibrations suivantes :

- Sénarmontite : 675, 740 et 960 cm^{-1} .
- Valentinite : 455, 488, 540, 585, 710 cm^{-1} .
- $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 435, 740, 850 cm^{-1} .
- Sb_6O_{13} : 430, 555, 720, 760, 890 cm^{-1} .

Pour le verre binaire $80\text{Sb}-20\text{K}_2\text{O}$ on observe 3 bandes centrales situées autour de 497cm^{-1} (très large), 603cm^{-1} et 725cm^{-1} , et une quatrième bande centrée à 918cm^{-1} . On peut constater que ces bandes d'absorption sont dus aux vibrations fondamentales de l'unité pyramidal SbO_3 , les mêmes que l'on retrouve dans la valentinite avec un petit décalage des bandes vers les grands nombres d'ondes. La bande vers 918cm^{-1} , a été attribuée par certains auteurs à la variété sénarmontite [5], mais Dubois et Holland ont signalé que cette bande est loin de celle de la sénarmontite (960cm^{-1}) et elle est beaucoup plus attribuée aux modes de vibration Si-OH [9] ou même aux vibrations de $\delta\text{Sb-OH}$ [10]. Cette hypothèse vient du faite que le spectre de Sb_2O_3 ne présente aucune raie de diffraction de la variété sénarmontite, donc on pourra conclure que cette bande est attribuée aux vibrations du groupe Sb-OH comme l'a indiqué Frost [2]. On Remarque dans le verre binaire $80\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{K}_2\text{O}$ aussi l'existence d'une faible bande à 845cm^{-1} , ce qui suggère qu'elle est due à la présence de Sb^{5+} comme dans $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Par ailleurs, les vibrations des liaisons Si-O issue de la contamination des creusets de synthèse peuvent être observées au-delà 1100cm^{-1} [11].

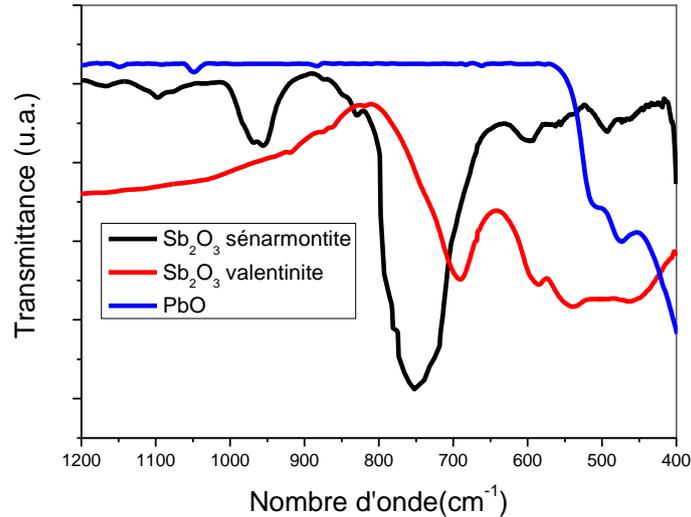


Figure III-6 : Spectre FTIR de PbO, Sb₂O₃ valentinite et Sb₂O₃ sénarmontite

La substitution de l'oxyde d'antimoine par l'oxyde de plomb PbO fait modifier la structure, comme l'élargissement léger des bandes ce qui pourrait être un signe de la présence d'autres modes de vibrations. Pour la bande située à 603cm⁻¹, on observe une dégénération qui s'élargit légèrement vers les hautes fréquences qui pourrait être attribuée au mode de vibration antisymétrique (ν_{as}) de l'unité structural de PbO₄. [12,13].

Sachant que l'oxyde plomb peut jouer le rôle de modificateur par la création d'unités hexagonales [PbO₆]²⁻ de caractère ionique très fort et leurs bandes de vibrations se situent généralement au dessous de 400 cm⁻¹ et donc inobservable dans nos spectre FTIR. Par contre, les unités structurale [PbO₄] de l'oxyde de plomb formateur de réseau pourra avoir lieu généralement dans les verres pour des teneurs forte de PbO dans le verre. Comme la montre le spectre de PbO de la figure III-6, les bandes de vibration de PbO se présentent généralement dans l'intervalle [400-600 cm⁻¹] et dans ce cas ils chevauchent avec les bandes de vibration de Sb-O. Donc, dans cette étude on ne peut pas confirmer le rôle de PbO dans ces verres. La présence de PbO est manifestée aussi par l'apparition d'une nouvelle bande à 860 cm⁻¹. Sachant que le plomb est un élément lourd, sa présence dans le verre pourra être par la substitution des ions de Sb se trouvant dans un environnement hexagonale (région 800-900 cm⁻¹) et le décalage de cette bande vers les grands nombre d'ondes du faite que les liaisons Pb-O à caractère ionique (plus énergétique) sont plus fortes que ceux de Sb-O. Ce qui pourra induire aussi la formation de Sb-O-Pb ou le Sb occupe les hexagonale du groupe Sb₆O₁₃.

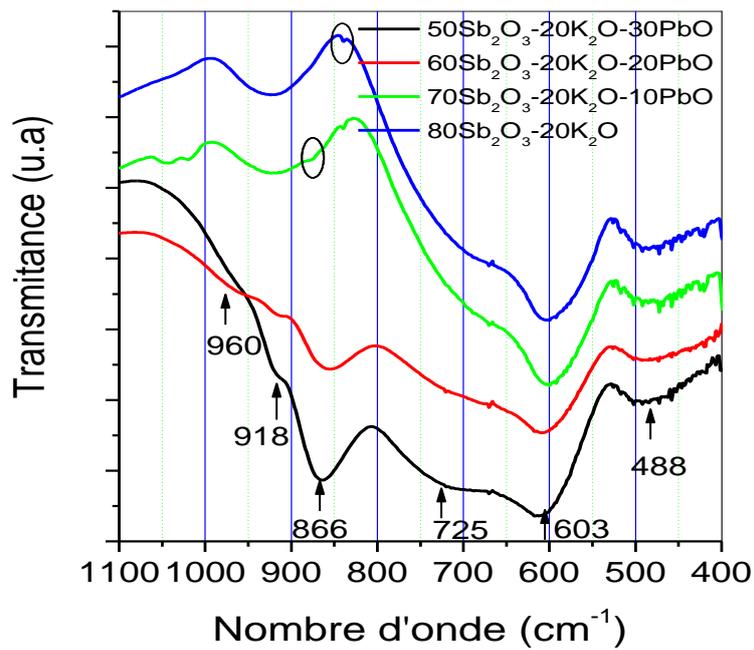


Figure III-7 : Spectres FTIR des verres du système $(80-x)Sb_2O_3-20K_2O-xPbO$

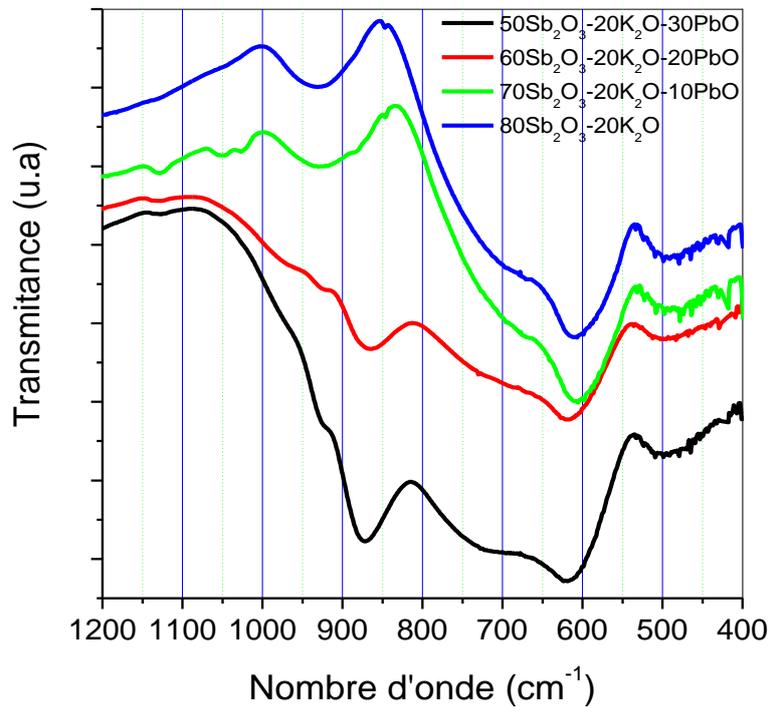


Figure III-8 : Spectre FTIR des verres du système $(80-x)Sb_2O_3-20K_2O-xPbO$ dopé au chrome.

Donc dans cette étude spectroscopique, on pourra supposer que la structure de ces verres est constituée majoritairement d'unités $[\text{SbO}_3]$ formant des chaînes doubles comme dans le cas de la valentinite. La présence de K_2O , pourra en effet fait apparaître des vibrations des unités hexagonales $[\text{SbO}_6]^-$ du même type que celle présentent dans $\text{Sb}_2\text{O}_5\text{H}_2\text{O}$ et l'introduction de PbO fait apparaître une nouvelle bande vers 866 cm^{-1} similaire à celle de $[\text{SbO}_6]^-$. Le déplacement vers les grands nombre d'onde pourra être expliqué par la forte iconicité des liaisons Pb-O et peut être aussi la transformation de $\text{Sb}_2\text{O}_5\text{H}_2\text{O}$ vers Sb_6O_{13} .

III-3-4 Spectroscopie UV-VIS-PIR

Les spectres d'absorptions ont été enregistrés à laide d'un spectrophotomètre à double faisceau Cary500 de VARIAN entre 350 nm et 2500 nm à la température ambiante. Cet appareil se trouve dans le centre de recherche scientifique à Alger (CRNA). La figure III-9 représente les spectres d'absorption entre 400 et 1400 nm des verres dopés. Les ruptures des spectres vers 800 et 1200 sont dues aux changements de lampes du spectrophotomètre.

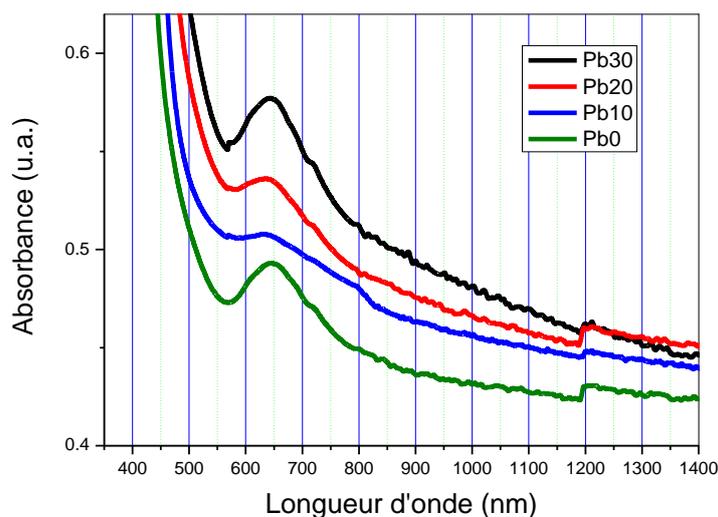


Figure III-9 : Spectres d'absorption dans le domaine UV-V-NIR des verres
 $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{K}_2\text{O}-x\text{PbO}-0,01\text{Cr}_2\text{O}_3$

D'après les spectres d'absorption dans le domaine UV-VIS-PIR des verres $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{K}_2\text{O}-x\text{PbO}$ avec $x=0-30$ dopé au $\text{Cr}=0,01\%$ (% mol), on voit qu'ils sont pratiquement similaires et présentent une large bande d'absorption qui s'étale de 600 jusqu'à 1300 nm. La différence réside dans la diminution de l'intensité des bandes en augmentant le taux de PbO de 10 à 30 (% mol.).

Généralement le chrome peut se présenter dans plusieurs états d'oxydation Cr^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{4+} , Cr^{5+} et Cr^{6+} (Cf chap. I). Les bandes d'absorption se trouvent dans le domaine UV-Vis et dans la plupart des cas il y a chevauchement des bandes de plusieurs états d'oxydation comme le montre les spectres de la figure III-9. Mais on peut constater que la large bande d'absorption pourra être une indication de la présence de Cr^{4+} .

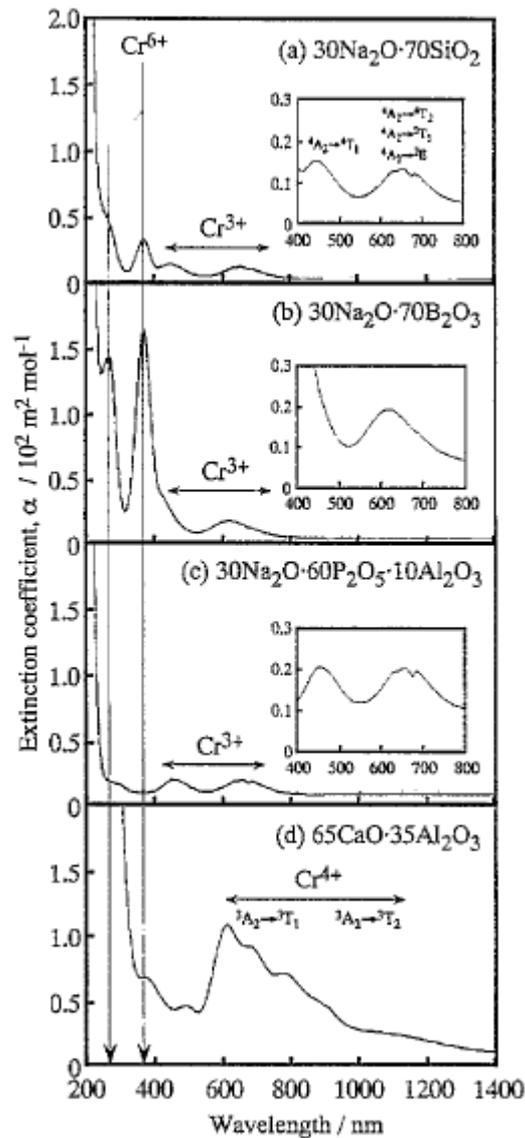


Figure III-10 : Spectre d'absorption de Cr^{3+} , Cr^{4+} et Cr^{6+} dans plusieurs matrices vitreuses [14].

La déconvolution du spectre du verre dopé $80\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{K}_2\text{O}$ dans l'intervalle 450-800 a révélé la présence de 6 bandes d'absorption situées à 484, 563, 615, 648, 676 et 709 nm. L'attribution

et l'assignement des différentes bandes est faite par comparaison aux différents travaux de la littérature.

La bande à 648nm (15432 cm^{-1}) est due à la transition énergétique ${}^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$, correspondent aux transitions d-d des ions Cr^{3+} . Les deux bandes 563nm (17761 cm^{-1}) et 709 nm (14104 cm^{-1}) sont attribuées aux transitions ${}^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^2E_{2g}(F)$ et ${}^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^2T_{1g}(F)$ des ions Cr^{3+} respectivement [2, 15-19].

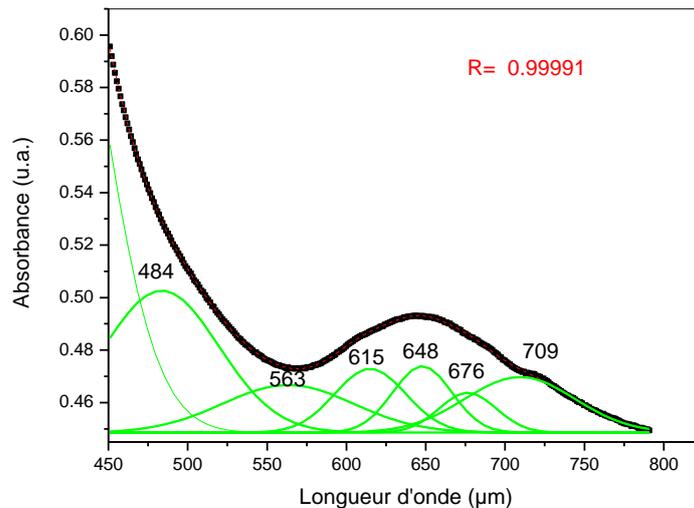


Figure III-11 : spectre d'absorption dans le domaine UV-VIS des verres
 $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{K}_2\text{O}-x\text{PbO}-0,01\text{Cr}_2\text{O}_3$

La bande détecter à 676 nm est due à la transition ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_1$ correspond à l'absorption de photons des ions Cr^{4+} . [18, 21-23], qui occupe les sites tétraédriques.

Par ailleurs, la large bande située dans l'intervalle [1200-2000 nm] apparait dans tous les spectres, est du à la transition ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_2$ correspond à l'absorption des ions Cr^{4+} [12,23,24] qui occupe les sites tétraédriques, l'origine de cet état d'oxydation a été attribué à la présence des radicaux superoxydes (O^{2-}) et les liaison peroxydes (-O-O-) qui oxyderait le Cr^{3+} (Murata et al 1997).

On a remarqué que lorsque le taux de PbO augmente, il ya déplacement de la longueur d'onde de coupure de 385 à 405 pour des teneurs de K_2O variant de 0 à 30 (% mol).

La figure III-9 illustre le déplacement de la longueur d'onde de coupure. Les valeurs de la longueur d'onde de coupure et l'énergie du gap optique sont rassemblées dans le tableau III-3, les variations de la longueur d'onde de coupure et le gap optique sont illustrés dans la figure III-10.

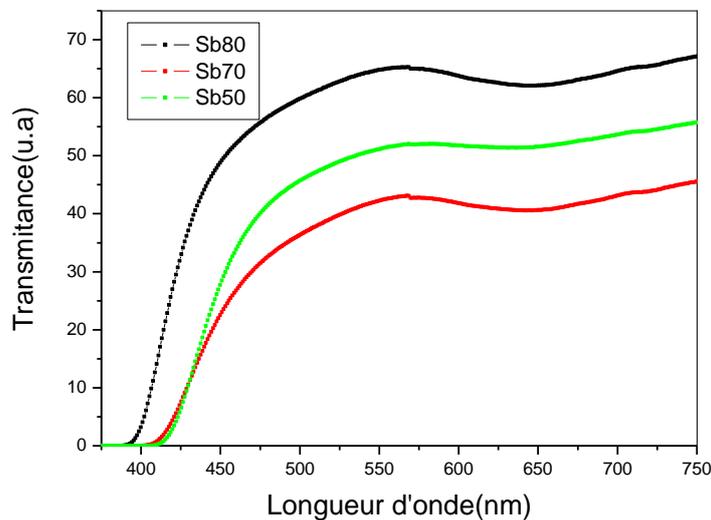


figure III-12 : spectre d'absorption dans le domaine UV-VIS montre le déplacement de la longueur d'onde de coupure et l'énergie de gap optique des verres(80-x)Sb-20K₂O-xPbO (x varie de 0 à 30)

| xK ₂ O(mol %) | Longueur d'onde de coupure (nm) | Energie du gap (ev) |
|--------------------------|---------------------------------|---------------------|
| 00 | 386 | 3,21 |
| 10 | 399 | 3,11 |
| 20 | 406 | 3,05 |
| 30 | 403 | 3,08 |

Tableau III-3 : Valeurs de la longueur d'onde de coupure et l'énergie du gap optique des verres (80-x)Sb-20K₂O-xPbO Cr=0,01%

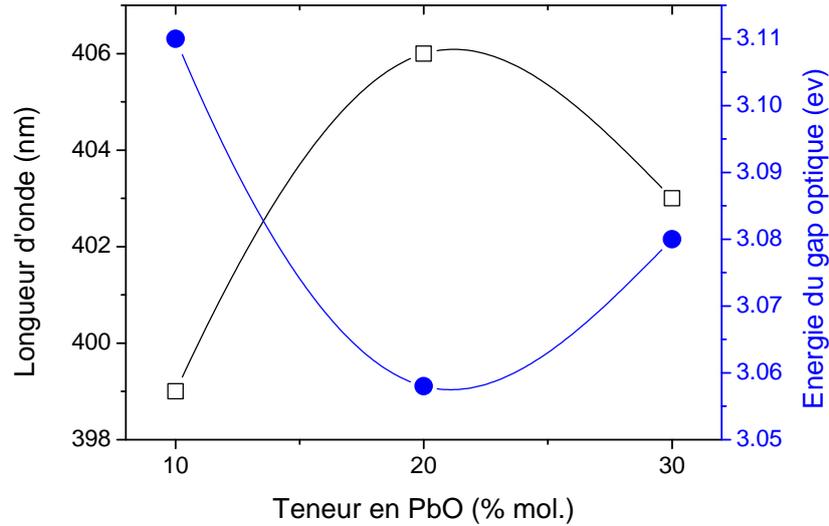


Figure III-13: Longueur d'onde de coupure et énergie du gap optique des verres $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{K}_2\text{O}-x\text{PbO}$ $\text{Cr}=0,01\%$

III-5 Propriétés thermiques des verres :

Dans sa thèse, Soltani a fait une étude détaillé des mesures de températures caractéristiques des verres des systèmes $\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{M}_2\text{O}-\text{PbO}$ ou $\text{M}=\text{Li}, \text{Na}$ ou K . Les courbes de DSC du système $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{M}_2\text{O}-x\text{PbO}$ sont représentés dans la figure III-11 et les températures caractéristiques des verres sont rassemblés dans le tableau III- 4.

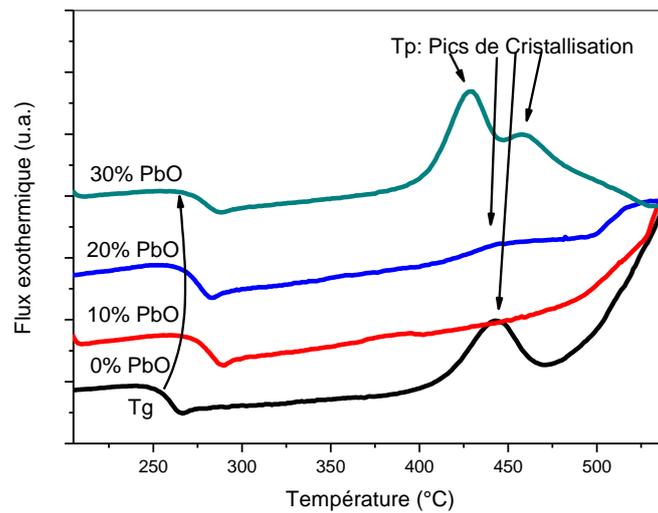


Figure III- 15: Courbes de DSC des verres du système $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{K}_2\text{O}-x\text{PbO}$.

| Sb ₂ O ₃ | K ₂ O | PbO | T _g | T _x | T _p | (T _x -T _g) |
|--------------------------------|------------------|-----|----------------|----------------|----------------|-----------------------------------|
| 80 | 20 | 0 | 254 | 411 | 448 | 157 |
| 70 | 20 | 10 | 261 | 470 | 518 | 209 |
| 60 | 20 | 20 | 258 | 366 | 519 | 118 |
| 50 | 20 | 30 | 255 | 363 | 368 | 108 |

Tableau III-4 : *Températures caractéristiques dans le système 80-x)Sb₂O₃-20K₂O-xPbO.*

La lecture des données thermiques permet de constater que l'introduction de PbO au dépend de Sb₂O₃ fait diminuer la température de transition vitreuse T_g à partir de 10 (% mol.) de PbO. La stabilité thermique des verres suit aussi le même profil de T_g, c.à.d. à partir de (10% mol.) l'introduction de PbO fait diminuer la stabilité des verres. Souvent la température de transition vitreuse exprime la rigidité et la cohésion dans le verre. Un verre plus rigide présente une large T_g comme le cas de SiO₂. Par ailleurs les gros ions comme Sb et Pb sont des éléments très lourds et par conséquent leurs liaisons avec l'oxygène sont beaucoup moins rigides que les liaisons Si-O par exemple. Cela revient aussi du fait que les éléments lourds sont très polarisables et facilement déformables comme on le va verra dans les propriétés élastiques des verres. Cette interprétation pourra bien indiquer que PbO joue le rôle de modificateur de réseau de Sb₂O₃ par la rupture des chaînes [SbO₃] et création d'oxygène non pontant (NBO) dans les liaisons suggérées : Sb-O-Pb. De plus, sur les courbes de DSC, on pourra remarquer que l'introduction de 30 (% mol.) de PbO, fait apparaître deux pics de cristallisation. Ce qui pourra interpréter que le deuxième pic pourra donner lieu à une phase mixte entre Sb₂O₃ et PbO.

Il a été mentionné que Pb²⁺ joue un double rôle dans les verres [25,26]. Dans les verres de phosphate, il y a formation des unités structurales [PbO₄]²⁻ pour certaines teneurs de PbO. Mais lorsque le tau de PbO augmente, il agit comme modificateur de réseau en occupant les sites interstitiels octaédriques. Par contre, un rôle totalement inverse a été signalé dans les verres silicatés.

Donc ce que l'on déduit dans cette partie, est que le PbO joue le rôle de modificateur de réseau en raison de la diminution de la température de transition vitreuse.

III-6) Propriétés élastiques des verres :

Les mesures des vitesses de propagation des ondes ultrasonores et les données essentielles à la mesure des paramètres élastiques sont rassemblées dans le tableau III-5.

| Verre | L (mm) | ρ (g.cm ³) | T_L (μ s) | T_T (μ s) | V_L (ms ⁻¹) | V_T (ms ⁻¹) |
|---------------|-----------|--------------------------------|---------------------|------------------|------------------------------|------------------------------|
| 80Sb-20K-00Pb | 1,72 | 4,91 | 1,12 | 2,12 | 3071 | 1622 |
| 70Sb-20K-10Pb | 1,5 | 4,96 | 1,06 | 1,90 | 2830 | 1579 |
| 60Sb-20K-20Pb | 1,08 | 5,07 | 0,74 | 1,35 | 2919 | 1600 |
| 50Sb-20K-30Pb | 2,02 | 5,15 | 1,48 | 2,62 | 2730 | 1542 |

Tableau III-5 : vitesse de propagation des ondes ultrasonores dans les verres d'antimoine

Les mesures des vitesses de propagation longitudinales et transversales permettent de calculer les grandeurs élastiques à partir des relations citées dans le chapitre précédant :

| Verre | E (GPa) | ν | K (GPa) | G (GPa) | L (GPa) |
|---------------|---------|-------|---------|---------|---------|
| 80Sb-20K-00Pb | 33,7 | 0,30 | 29,08 | 12,92 | 46,32 |
| 70Sb-20K-10Pb | 31,5 | 0,27 | 23,24 | 12,36 | 39,73 |
| 50Sb-20K-30Pb | 31 | 0,26 | 22,04 | 12,24 | 38,37 |

Tableau III-6 : module d'élasticité des verres dopé au chrome (80-x)Sb₂O₃-20K₂O-xPbO (x=00,10,30)

Le comportement élastique d'un solide est le plus souvent caractérisé par le module d'élasticité E appelé aussi module de Young et par le coefficient de poisson [27]. Le module d'Young exprime l'aptitude d'un matériau à se déformer sous l'effet d'une contrainte appliquée. Il d'autant plus élevé que la déformation subite est minime. Par suite, la vitesse de propagation de l'onde acoustique et d'autant plus rapide que l'espace du matériau est plus compacte c.a.d. contient moins de vide. Une structure vitreuse rigide et indéformable possède un module d'Young élevé. [1]

En comparaison avec les constantes d'élasticité de la silice qui sont classés dans la catégorie des verres durs [28]: $E = 72\text{GPa}$, $K = 37\text{GPa}$, $G = 30,5\text{GPa}$ et $\nu = 0,17$, les constantes d'élasticité de nos verres représentent des valeurs faibles, on a un rapport moins de $\frac{1}{2}$ car nos valeurs s'échelonnent à $E = 33\text{GPa}$, $K = 23\text{GPa}$, $G = 12\text{GPa}$ et $\nu = 0,27$. En général, les valeurs faibles sont dus à l'introduction des modificateurs dans le réseau, ils occupent le volume libre mais l'affaiblissent en réduisant les interconnexions. De plus nos verres sont composés essentiellement d'éléments lourds Sb et Pb, qui sont des éléments très polarisables et donc déformables aux ondes ultrasonores et donc ils présentent des modules assez faibles comparativement aux verres traditionnels à base de silice ou de phosphate.

Par ailleurs, on constate que l'augmentation de l'oxyde de plomb fait diminuer les modules d'élasticité et les valeurs relativement basses des modules d'élasticité peuvent s'expliquer par la structure en chaîne du réseau vitreux autour des unités de Sb_2O_3 et par le volume libre important [27]. L'addition de l'ion alcalin dans les verres provoque un affaiblissement de la structure à cause de la formation des oxygènes non pontants qui dépolymérise le réseau vitreux [1]. Lorsque des modificateurs sont introduits dans le réseau, ils occupent le volume libre, mais l'affaiblissent en réduisant les interconnexions, l'oxyde de plomb fait décroître le module de Young bien qu'il ait une intensité de champ élevée [27] selon Scholze [29], le rôle de PbO est à rapprocher de celui de K_2O car Pb^{2+} est comme K^+ , un gros ion fortement polarisable. Dr Soltani a trouvé que l'augmentation de PbO dans les verres d'antimoine diminue les propriétés élastiques du verre [1].

Le module d'Young, ne suffit pas d'expliquer le comportement élastique du verre. On doit faire recours aux autres paramètres. En effet, Le module longitudinal L reflète les déformations provoquées par les variations des longueurs des liaisons accompagnées par un changement du volume, ce qui laisse L prendre des valeurs importantes. Par contre, Le module de cisaillement G tient en compte des déformations angulaires des polyèdres de la structure vitreuse. Le coefficient de poisson exprime le rapport de ces deux effets.

Si on observe les courbes de la figure III- , on s'aperçoit que tous les modules élastiques diminuent avec l'élévation de PbO dans le verre. Le coefficient de poisson passe de 0.3 à 0.26 synonymes d'une structure en feuillets. Si chaque déformation n'est provoquée que par des variations de la distance entre les liaisons, on peut aboutir à un coefficient de poisson égal à 0,25. S'il se produit une déformation des angles, donc des polyèdres, ν devient alors inférieur à 0,25. Mais la présence dans la structure vitreuse des ions de grande dimension, donc déformable, ν peut alors devenir supérieur à 0,25. Un coefficient de poisson faible

signifie que pour un allongement donné il se produit seulement une faible contraction transversale, donc une structure vitreuse rigide [1].

De plus la faible diminution des modules élastiques avec l'insertion de PbO pourra induire que le structure de ces verres reste pratiquement monotone et les ions Pb^{2+} occupent des sites substitutionnels en formant des liaisons du type O-Sb-O-Pb-O et donc les ions Pb^{2+} forment des unités octaédrales $[PbO_6]^{2-}$ pour équilibrer la charge induite par les ions K^+ . Donc le rôle formateur de PbO n'est pas observable, par ailleurs les bandes d'absorption vers 860 cm^{-1} suggère bien la formation d'oxygène non pontant induit par PbO.

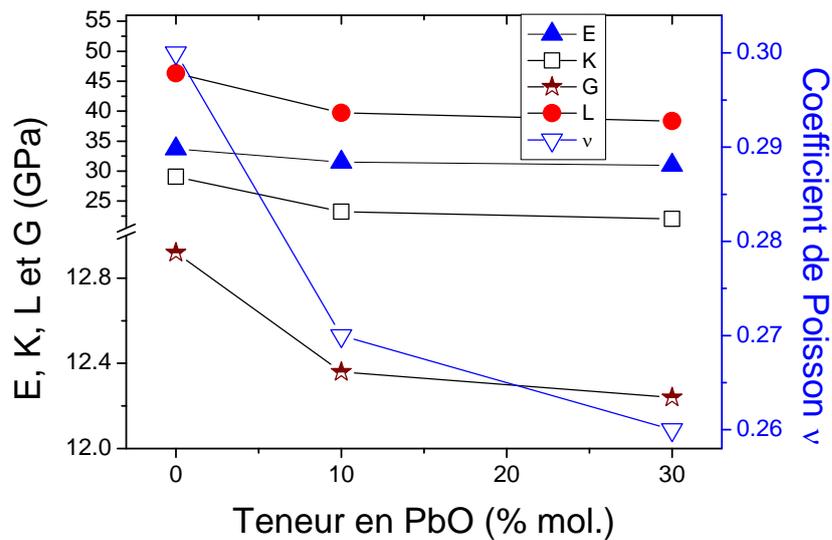


Figure III-16 : module d'élasticité des verres $(80-x)Sb_2O_3-20K_2O-xPbO$

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Dr M. T. Soltani, thèse de doctorat d'état, université de Biskra (2005).
- [2] O. Villain, thèse de doctorat, université de Pierre et Marie Curie France (2009).
- [3] Y. Taybi, thèse de doctorat d'état, université d'Annaba (2010).
- [4] M. Blétry, thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble France (2004)
- [5] T. Som and B. Karmakar, *J. Lum.* 128(2008) 1989.
- [6] H. Hasegawa, M. Sone and M. Imaoka, *Phys. Chem. Glasses.* 19 (1978) 28.
- [7] J. Bednaric and J. Neely, *Glastechn. Ber.* 55 (1982) 126.
- [8] P.J. Miller, C.A. Cody, *Spectrochim. Acta* 38A (1982) 555.
- [9] O. Humbach H. Fabian, U. Grzesik, U. Haken, W. Heitmann, *J. Non-Cryst. Solids* 203 (1996) 19.
- [10] Ray L. Frost, Jiri Cejka, Jiri Sejkora, Daniel Ozdín, Silmarilly Bahfenne, Eloise C. Keefe ?
- [11] T. Thao, thèse de doctorat, université de Lille France (2007).
- [12] A V. Rao, M Srinivasa Reddy, V Ravi Kumar et N Veeraiah, *Ind. J. of Pure and appl. Phys.*, 45, (2007)926.
- [13] A. Padmanabham, V. Ravi Kumar, T. Satyanarayana, N. Veeraiah, *J. Phys. Chem. Sol.* 70(2009) 669.
- [14] T. Murata, M. Torisaka. H. Takebe, K. Morinaga, *J. Non-Crys. Solids*, 220, (1997)137.
- [15] C. R. Mendonça, B. J. Costa, Y. Messaddeq, and S. C. Zilio, *Phys. Rev. B* **56**, 2483 (1997).
- [16] R.V. Ravikumar , R. Komatsu, K. Ikeda, A.V. Chandrasekhar, B.J. Reddy, Y.P. Reddy, P.S. Rao, *Sol. Sta. Com.*, 126 (2003) 251.
- [17] D.K. Durga, P.Yadagiri Reddy , N. Veeraiah, *J. Lum.* 99 (2002) 53.
- [18] W.Strek, P.J. Deren, E. Lukowiak, J. Hanuza, H. Drulis, A.Bednarkiewicz, V. Gaishun J. *Non-Crys. Solids*, 288 (2001) 56.
- [19] V.C. Costa, F.S. Lameiras, M.V.B. Pinheiro, D.F.Sousa, L.A.O. Nunes, Y.R . Shen, K.L.Bray , *J. Non-Crys. Solids*, 273 (2000) 209.
- [20] S.M. Kaczmarek, *Opt. Mat.*, 19 (2002) 189.
- [21] Xian Feng, Setsuhisa Tanabe, *Opt. Mat.* 20 (2002) 63.
- [22] V.Felice, B. Dussardier, J.K. Jones, G. Monnom, D.B. Ostrowsky, *Opt. Mat.*, 16 (2001) 269.
- [23] Bykov, M. Yu. Sharonov, V. Petricevic, I. Popov, L. L. Isaacs, J. Steiner, R. R. Alfano, *J. Non-Cryst.Solids*, **352**, (2006) 5508.

- [24] J.E. Aronson, C.R. Haythornthwaite, D.W.Hewak, W.S. Brocklesby . Univ of Hertfordshire (2004).
- [25] P. J. Bray, S. G . Gravina, P. E. Stallworth, S. P. Szu and J. Zhong, Exp. Tech. Phys., 36 (1988) 397.
- [26] A. E. Geissberger, F. Bucholtz and P. J. Bray, J. Non-Cryst. Solids, 49 (1982)117.
- [27] J. Barton et C. Guillemet, Le verre science et technologie, édition EDP science 2005.
- [28] F. Rahhal, Thèse de magister, université de Biskra (2008).
- [29] Scholze, “Le verre nature, structure et propriétés”, Springer,Berlin (1977).

CONCLUSION

CONCLUSION

Ce mémoire a été consacré à l'étude des verres à base d'oxyde d'antimoine (Sb_2O_3) dopé aux ions de chrome. Cette étude nous a permis de mesurer plusieurs propriétés physiques des verres dans la composition $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{K}_2\text{O}-x\text{PbO}$.

Les résultats présentés dans cette thèse ont permis de mieux caractériser la structure locale autour du chrome dans des verres d'oxydes d'antimoine et de déterminer son évolution en fonction de la structure et de la composition des verres. Les principales techniques utilisées ont été la spectrométrie d'absorption UV-VIS-PIR et la spectrométrie IR à transformée de Fourier (FTIR). Ces techniques ont également permis de quantifier les trois degrés d'oxydation principaux (III, IV et VI) du chrome dans les verres.

L'apparition du Cr^{+VI} donne une importance au sujet recherché car il améliore les propriétés optiques comme l'augmentation du champ cristallin et les paramètres de Racah lorsqu'il existe avec un autre degré d'oxydation comme Cr^{+III} ou Cr^{+VI} .

RESUME

Le verre à base d'oxyde d'antimoine a attiré l'attention grâce à sa faible température de synthèse à l'air, et par ses propriétés optiques particulières comme sa largeur de transmission infrarouge et un indice de réfraction élevé. Nous avons élaborés et étudiés des verres ternaires dans le système $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{K}_2\text{O}-x\text{PbO}$ purs et dopés par l'oxyde de chrome Cr_2O_3 . La couleur des verres dopés changent du jaune au vert émeraude et au vert jaunâtre ce qu'explique l'occupation des ions Cr^{+III} , Cr^{+IV} et Cr^{+VI} dans des sites tétraédriques et octaédriques. La densité des verres est proportionnelle à la quantité d'oxyde de plomb et les différentes études indiquent que PbO joue le rôle de modificateur de réseau dans le réseau de Sb_2O_3 par la rupture des chaînes $[\text{SbO}_3]$ et création d'oxygène non pontant (NBO) dans les liaisons suggérées : Sb-O-Pb . De plus, sur les courbes de DSC, on pourra remarquer que l'introduction de 30 (% mol.) de PbO , fait apparaître deux pics de cristallisation. Ce qui pourra interpréter que le deuxième pic pourra donner lieu à une phase mixte entre Sb_2O_3 et PbO .

المخلص

لقد جلب الزجاج المكون من أكسيد الأنثيموان اهتمام الكثير من الباحثين بسبب عدة خصائص منها انخفاض درجة حرارة تحضيره مقارنة مع السيليسيوم، امكانية تحضيره في الهواء، م أيضا لخصائصه الضوئية المميزة مثل اتساع نفاذية الأمواج تحت الحمراء ، واتساع قرينة انكساره.

تم تحضير الزجاج بالطرق المعروفة سابقا، حصلنا على تراكيب في الأنظمة الثلاثية غير المطعمة $\text{Sb}_2\text{O}_3-\text{K}_2\text{O}-\text{PbO}$ ونفس النظام الثلاثي مطعم بأكسيد الكروم .

قمنا بتحضير عينات من هذا الزجاج غير المطعم و المطعم بالكروم في النظام الثلاثي المذكور سابقا، فلاحظنا أن لون الزجاج المطعم يتغير من الأصفر إلى اللون الأخضر الياقوتي و اللون الأخضر المصفر وذلك عند تطعيمه بالكروم، هذا ما يفسر احتلال أيونات الكروم $+6$ ، الكروم $+3$ و الكروم $+4$ مواقع رباعية و سداسية. أكدت الأبحاث أن كثافة الزجاج تتعلق طردا بكمية أكسيد الرصاص ، كما أن هذا الأخير يلعب دور مغير في شبكة Sb_2O_3 وذلك بتكسيه لسلاسل $[\text{SbO}_3]$ و إنشاء جسور أوكسجينية للروابط المقترحة Sb-O-Pb . بينت منحنيات DSC أنه عندما نضيف 30 % مول من PbO يظهر لنا منحنى تبلور ، هذا ما يوضح لنا أن المنحنى الثاني هو دلالة على وجود منطقة مختلطة بين PbO و Sb_2O_3