



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des Science Exactes et des Science de la Nature et de la vie
Département des Science de la Matière

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine des Science de la Matière
Filière de chimie
Spécialité Chimie des Matériaux
Réf :

Présenté et soutenu par :

Maroua Gahmous et khaoula Mataar

Le : Samedi 26 Juin 2021

Thème :

***Etude structurale du verre d'oxyde
d'antimoine dopé***

Jury :

Mme : Lehraki Faiza	M.C.A	Université de Biskra	Président
Mme : Houhou Salima	M.C.B	Université de Biskra	Rapporteur
Mr : Djail Kamal	M.C.A	Université de Biskra	Examineur

Année universitaire : 2020 – 2021

REMERCIEMENTS

Au terme de ce travail, on rend grâce à Allah avant tout.

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au laboratoire chimie .

*Département de chimie de matériaux, Faculté de science de la matière
université Mohamed Kheider "Biskra".*

*Nos premiers remerciements vont d'abord à notre encadreur **Mme, Houhou Salima** Pour avoir d'abord proposé ce thème, pour son encouragement, son attention, sa patience et surtout ses orientation très avisées qui nous a aidé à poursuivre cette étude jusqu'à la dernière minute.*

Nous voudrions exprimer notre gratitude à l'ensemble des membres de jury, qui nous ont fait honneur, en acceptant d'examiner ce travail.

On tient à remercier notre collègues de laboratoire. Sincèrement merci à tous les ingénieurs de laboratoire de chimie université de Biskra .

On termine nos sincère remerciement au proches et amis, qui nous ont toujours soutenu et encouragé au cours de notre parcours pédagogiques.

Enfin nous remercions toutes personnes qui ont de près ou de loin contribué à ce résultat.

Merci à tous et à toutes

Dédicace

Avec l'aide de DIEU le tout puissant je dédie ce modeste travail à mes chères :

A ma très chère mère Fatiha

Qui m'a soutenu et encouragé durant ces années d'études

A mon très cher père Omer

Qui m'a soutenu moralement, matériellement et a tout sacrifié pour assurer mon éducation.

Que Dieu prolonge ta vie et te protège pour moi

A mon fiancé Abderraouf

Qui n'ont pas cessée de me conseiller, encourager et soutenir tout au long de mes études.

Qu'Allah te préserve pour moi et pour tes parents.

A mon cher grand-père Ben Houili

Celui qui a tout le mérite de mon succès je lui souhaite une bonne santé

A mes chères sœurs et mes chers frères

Massouda, Sanaa, Israa, Souhaib, Mossaab Et à mes chères Les enfants de ma sœur ;

Mohamed, Omer, Mariem, Ziad

A mon chère grand-mère Hania

Je lui souhaite un bon rétablissement, que Dieu le préserve

A mes oncles et mes tantes.

Surtout Mon chère tante Daya et mon chère oncle Bachir. Merci d'avoir tous épaulés et

votre générosité, Que Dieu leur donne une longue et joyeuse vie.

A mes chères amies Achouak, Samia, Fatma, Yasmine

Mon amie et binôme Kfaoula qui a partagée avec moi les moments difficiles de ce travail

Avec la gentillesse et la politesse.

Et a toutes les familles Gahmous.

Maroua Gahmous

Dédicaces

Avec mes sentiments les plus profonds je dédie ce modeste travail

A mon père bouzid la segneur a pitié et ma mère djemaa.

c'est grâce à vous que reviennent le mérite et l'honneur d'être ce que je suis.

C'est grâce à votre soutien moral et matériel et à votre sacrifice que j'ai pu continuer

avec succès mon parcours universitaire.

A mes très chers frères Rachide et Amer, et Abed Nour

A mes frères dounia et hanane et madjeda et khadidja.

A mon binôme a chère sœur Maroua.

A mes très chères amies: laïla, Khawla, chahra , Monira ,Maroua, Amira

et mon amie a sœur laïla badri.

A toute ma famille et tous ceux qui sèment le bonheur sur mon Chemie

Et a toutes les familles Maatar

Khaoula Maatar

Sommaire

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction Générale.....	01
<i>Chapitre I : Généralité sur les verres</i>	
1-1-Introduction.....	03
I-2-Historique.....	04
I-3-Définitions de verre.....	05
I-4-Transition de verre vitreux	06
I-5-Structure et vitrification.....	09
I-5-1- Structure selon de Zachariasen	09
I-5-2-Critère de Goldschmidt	12
I-5-3-Règles de Zachariasen.....	13
I-6-Les grandes familles de verres	13
I-6-1-Les verres de chalcogénures	13
I-6-2-Les verres d'halogénures	15
➤ Les verres de chlorures	15
➤ Les verres de fluorés.....	15
I-6-3-Les verres métalliques.....	18
I-6-4-Les verres d'oxydes	19
I-7- Les verres d'oxyde d'antimoine.....	22
I-7-1-Historique.....	22
I-7-2- Structure d'oxyde d'antimoine	23
I-7- 3-Propriétés Physiques et chimiques.....	25
I-8-structure L'oxyde de cobalt (II,III)	26
I-8-1-Propriétés structurales et synthèse des oxydes de cobalt.....	27
Bibliographie.....	30
<i>Chapitre II : Méthodes de caractérisation</i>	
II.1. Introduction :	37
II-2 Procédure expérimentale.....	37

Sommaire

II-2-1 Produits de départ	37
II-2-2 Choix du creuset	38
II-2-3 Synthèse	38
➤ La fusion de verre.....	39
➤ Recuit du verre.....	39
➤ Polissage de verre	40
II-3- Méthodes de caractérisation des verres.....	41
II-3-1- Spectroscopie vibrationnelle infrarouge	41
➤ Présentation.....	41
➤ Principe.....	42
➤ Fonctionnement du spectromètre FT-IR.....	42
➤ Génération du spectre FT-IR	43
➤ Résolution spectrale	44
II-3-2- La spectroscopie d'absorption UV-visible	44
➤ Principe de la spectroscopie UV – Visible	46
II-3-3-Spectre d'excitation	49
II-3-4- Spectre d'émission	49
Bibliographie.....	50

Chapitre III : Résultats et discussions

III-1-Introduction.....	51
III-2-Domaine vitreux.....	51
III-2-1- Systèmes Binaires	51
III-3 -Résultats	52
III-4-Propriétés optiques.....	53
III -4-1- Spectroscopie infrarouge.....	53
III-4-1-1- Méthode expérimentale	53
III-4-1-2- Résultats obtenus	53
III-4-1-3- Les références ou éléments de discussion	53
➤ Spectres FTIR des variétés de l'oxyde d'antimoine	54
III-4-2- Spectroscopie UV-VIS.....	55
III-4-2-1 Interprétation du spectre des verres dopés.....	55

Sommaire

➤ Calcul du gap optique	58
III-4-3- Luminescence des verres	59
Bibliographie.....	62
Conclusion générale.....	63

Liste des figures :

N° des Figures	Titre des Figures	Pages
Figure -I.1	obsidienne noire marbrée des USA	4
Figure -I.2	Perles en verre coloré (Mésopotamie, 3000 av. JC)	4
Figure- I.3	La paraison est prête au bout de la canne à souffler	5
Figure- I.4	Spectre de diffraction X d'un verre et d'une phase cristalline correspondante. a) silice vitreuse b) cristobalite	6
Figure I -5	Genèse de l'état vitreux.	7
Figure I-6	Représentation schématique du domaine de transition vitreuse et de la température fictive <i>TTF</i> d'un verre.	9
Figure I-7	Représentation schématique plane de la structure [5]: a- d'un composé hypothétique cristallin A_2O_3 b- de la forme vitreuse de ce composé	10
Figure I-8	(a) Rupture d'une liaison Si-O-Si par le sodium (b) Modèle du réseau continu désordonné de Zachariasen-Warren [5-9]	11

Figure I-9	Modèle du réseau aléatoire modifié selon Greaves (1985) [10].	12
Figures I-10	(a) Courbe RX d'un verre métallique montrant les halos diffus, (b) Image de diffraction électronique d'un verre métallique montrant les cercles concentriques, (c) L'analyse thermique d'un verre métallique mettant en évidence la température de transition vitreuse (T_g) [65].	18
Figures I-11	(a) Exemple de rubans de verre métallique à base de zirconium, (b) Exemple de tiges de verres métalliques à base de fer	19
Figure I-12	Verre $Sb_2O-SbCl_3$ d'après Orman	23
Figure I-13	Schématisation de la structure de la variété sénarmontite et valentinite de Sb_2O_3	24
Figure I-14	Structures de (a) sénarmontite, (b) valentinite, (c) cervantite	25
Figure I-15	structure cristalline a) de CoO et b) de Co_3O_4	28
Figure II-1	Balance KERN	38
Figure II-2	Etuve de type Heraeus.	40
Figure II-3	Polisseuse de type Presi.	41
Figure II.4	spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier FTIR Shimadzu 8400S	43
Figure II-5	Schéma de principe d'un spectromètre FT-IR	43

Figure II-6	Génération du spectre FT-IR	43
Figure II-7	Signaux spectraux espacés de d et leur interférogramme	44
Figure II-8	La spectroscopie UV – Visible	46
Figure II-9	Dispositif expérimental de la spectroscopie d'excitation et d'émission	49
Figure III-1	Domaine vitreux du système binaire $Sb_2O_3-K_2CO_3$.	51
Figure III-2	Photographie des échantillons du système $SK_x (100-x) Sb_2O_{3-x} K_2CO_3$.	52
Figure III-3	Spectres infrarouges de $Sb_2 O_3$ valentinite.	54
Figure III-4	Spectres infrarouges des verres $SK_x (x = 10,20 ,30 40)$.	55
Figure III-5	Spectre d'absorption des verres SK_x	56
Figure III-6	Spectres de transmission UV-Visible des verres SK_x .	57
Figure III-7	Spectre d'excitation du verre $SK_{30} 0.025\% C$.	60
Figure III- 8	Spectre d'émission du verre $SK_x (x=10, 20, 30) 0.025Co$	60

Liste des tableaux :

N° de tableau	Titre des tableaux	Page
Tableau I-1	Critère de Goldschmidt	12
Tableau I-2	Paramètres structuraux des mailles de CoO et Co ₃ O ₄	27
Tableau II-1	Caractéristiques physicochimiques des produits de départ	37
Tableau II-2	Les ordres grandeurs des transitions énergétiques	47
Tableau III-1	Compositions des échantillons étudiés	52
Tableau III-2	Les valeurs de la longueur d'onde et l'énergie du gap optique des verres SK	58

Introduction générale

Introduction générale

Bien qu'il soit connu depuis des millénaires, le verre n'a suscité de réels intérêts que dans la seconde moitié du 20^{ème} siècle. Sa résistance mécanique et sa stabilité chimique sont sans cesse améliorées. Sa transparence qui était limitée à la lumière visible se voit élargie à l'ultraviolet et l'infrarouge. Bien d'autres caractéristiques telles que la conductivité ionique, les propriétés optiques adaptées à la luminescence, aux télécommunications optiques par fibres de verres et au photochromisme s'avèrent d'une importance capitale. Une recherche de nouvelles compositions possédant des propriétés optiques particulières à savoir la transparence dans le moyen et lointain infrarouge (IR) vient palier aux limites théoriques de la silice qui incarnait jusque là l'état vitreux et autres inconvénients des matériaux cristallins.

Le verre est probablement le matériau le plus ancien de l'humanité. Considéré autre fois comme objet artistique, actuellement le verre est utilisé essentiellement en optique pour ses propriétés et également utilisé en chimie, en agroalimentaire, en construction ainsi qu'en confinement de déchets nucléaires.

Si les verres fluorés ont suscité un certain engouement à la fin du XX^{ème} siècle, un intérêt croissant se focalise sur les « verres d'oxydes de métaux lourds » ou HMOG (Heavy Métal Oxyde Glasses) qui ouvrent des perspectives prometteuses. Par rapport aux verres classiques, ces verres se caractérisent par une plus faible énergie de phonon, un indice de réfraction plus élevé et un spectre de transmission infrarouge plus étendu. Ils possèdent des propriétés optiques non-linéaires, et peuvent être utilisés comme matériaux pour l'optique active. Actuellement, beaucoup d'études ont été menées sur les verres de tellurates à base de TeO_2 ou des verres multi composants basés sur des oxydes de gallium, de bismuth, et de plomb.

Plus récemment, les recherches se sont orientées vers l'étude des verres riches en oxyde d'antimoine, verres déjà signalés depuis plusieurs années et qui touchent à des champs d'applications différentes de la science des matériaux. Ces verres se distinguent par des propriétés de photosensibilité, des caractéristiques optiques non linéaires. Ces dernières sont liées à l'hyper polarisabilité de la paire libre de l'antimoine (III). On a aussi pu développer des vitrocéramiques transparentes contenant des nanoparticules de Sb métallique induisant un fort effet non linéaire.

Introduction générale

Ce travail s'insère dans un ensemble de travaux d'exploration et de recherche, pour les quelles différentes pistes ont été envisagées. Il porte sur la recherche de nouvelles matrices vitreuses dont les propriétés physico-chimiques et spectroscopiques pourraient conduire à des applications optiques nouvelles, spécialement dans l'infrarouge proche ou moyen.

Le manuscrit s'articule autour de trois chapitres :

- Le premier chapitre de ce mémoire effectue une présentation générale sur les verres et donne une description aux oxydes formateurs de verre, on adressera un classement des grandes familles de verres et donne une idée sur la transition vitreuse des verres basée sur l'oxyde d'antimoine et une partie de ce chapitre est réservé à une revue sur l'oxyde d'antimoine et ces propriétés physico chimique.
- Dans un second chapitre, nous présentons la description des conditions expérimentales de synthèse des verres du système binaire $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$, ainsi qu'une description détaillée des techniques expérimentales utilisées dans ce travail
- Le troisième chapitre regroupe les propriétés optiques des verres. Il étudie en occurrence des spectres de transmission dans les domaines de l'UV-Vis, l'infrarouge et Luminescence.

Chapitre I

Généralité sur les verres

1-1-Introduction :

Utilisé par l'homme depuis plusieurs millénaires, le verre est un matériau dont les propriétés ont pu être considérablement améliorées au cours du temps en jouant d'abord sur la composition, la microstructure et la maîtrise de la surface puis, plus récemment, grâce à la mise au point de produits de plus en plus complexes (revêtements superficiels, matériaux vitreux hybrides...).

Ce sujet, qui présente les grandes tendances actuelles des développements technologiques des produits vitreux industriels, montre que le verre reste un matériau d'une grande modernité et de grand avenir.

Qu'il donne lieu à des créations artistiques, qu'il s'intègre à l'architecture ou encore qu'il favorise le développement scientifique, le verre participe et témoigne de notre histoire sociale. Une histoire qui se clarifie d'exposition en exposition. Le verre, un médium à apprivoiser, d'événement en événement. Une année à ne pas manquer.

Le verre est un solide amorphe caractérisé par une fenêtre de transparence au spectre électromagnétique et une température de transition vitreuse. Sa structure est désordonnée, analogue à celle d'un liquide, ne présentant qu'un ordre à courte distance. C'est un matériau hors équilibre, possédant une énergie interne en excès. Il sera plus ou moins stable face à la dévitrification, processus de retour à l'équilibre au cours duquel ses atomes vont s'ordonner pour cristalliser. Ils ont de plus la particularité, lorsqu'ils sont chauffés au-dessus de leur température de transition vitreuse, de présenter une viscosité suffisante permettant une mise en forme aisée (tirage de fibres, moulage..), propriété que ne présentent pas les solides cristallins. Les trois grandes familles de verres généralement distinguées sont les verres d'oxydes, d'halogénures et de chalcogènes aux quels peuvent être ajoutés les verres métalliques ainsi que les verres organiques. Connus depuis longtemps pour leur utilisation dans le bâtiment, l'emballage, etc... ces matériaux sont devenus au cours de ces dernières décennies l'objet de nombreuses études dans le domaine de l'optique avec la réalisation de fibres optiques pour les télécommunications, fibres laser, guides d'ondes et autres dispositifs pour l'amplification optique, l'optoélectronique, etc...

I-2-Historique :

Le verre est l'un des plus anciens matériaux utilisés par l'homme, la première fois il y a 100000 ans sous forme d'obsidienne, (verre naturel d'origine éruptive) pour fabriquer des outils, des armes coupantes et des bijoux.



Figure -I.1 : obsidienne noire marbrée des USA

Les premiers verres fabriquées par l'homme 3000 ans avant J-C, Leur fabrication reprend un procédé découvert par des marins en Mésopotamie environ 4500 ans avant J-C. Ils ne sont pas transparents ou translucides mais opaques, de couleur verte et bleue.



Figure I-2 : Perles en verre coloré (Mésopotamie, 3000 av. JC)

Puis vient l'élaboration de flacons par la technique de noyau (sorte de moulage) 1500 avant J-C. Les phéniciens, vers 200 avant J-C. bouleversent les techniques de façonnage en inventant la canne de soufflage. Cette technique du verre soufflé est reprise par Rome avant de se répandre dans toute l'Europe.



Figure I-3 : La paraison est prête au bout de la canne à souffler.

Enfin, la fabrication du verre plat pour coulée sur une table métallique fut découverte en France au XVIIème siècle. Ce procédé, modernisé et optimisé (laminage, polissage,...) fut utilisé jusqu'à l'invention de la technique dite « float », qui consiste à coulé le verre sur un bain d'étain.

Cette technique rend inutile le laminage et le polissage. Dans le domaine scientifique, jusqu'au XXème siècle, la recherche a porté essentiellement sur la composition du verre. En particulier, l'invention d'instrument d'optique a fortement contribué à l'avancée de connaissances sur le verre (ajout d'oxyde de plomb pour augmenter l'indice de réfraction, diversification des compositions des verres d'optique par ajout d'oxyde de bore et de phosphore). L'intérêt pour la structure du verre n'a pris son essor, en revanche, que dans la seconde moitié du XXème siècle, fortement stimulée par l'apparition de technologies modernes mettant en œuvre des verres (télécommunications par fibres optiques, xérographie, par exemple). Aujourd'hui encore, outre ses aspects utilitaires, le verre est largement utilisée pour créer les objets d'art (sculpture, bijoux, vases, lampes, lustres, bibelots, etc...) [1].

I-3-Définitions de verre :

Le terme verre a une portée très vaste dans le langage scientifique, alors qu'il est très difficile de le définir, puisqu'il est en perpétuelle évolution. Il est synonyme de désordre ; or ily'a plusieurs types de désordre : le désordre de vibration, de substitution, topologique et de spin. C'est ainsi qu'on peut observer le « verre de spin » qui a un réseau de spin orienté.

L'état vitreux reste un état voisin de l'état cristallin qui lui correspond. Ceci est confirmé par les spectres de diffraction X. Le spectre du verre ne comporte que des anneaux concentriques plus ou moins diffus alors que le spectre du cristal donne des cercles de diffraction (voir la figure N°4).

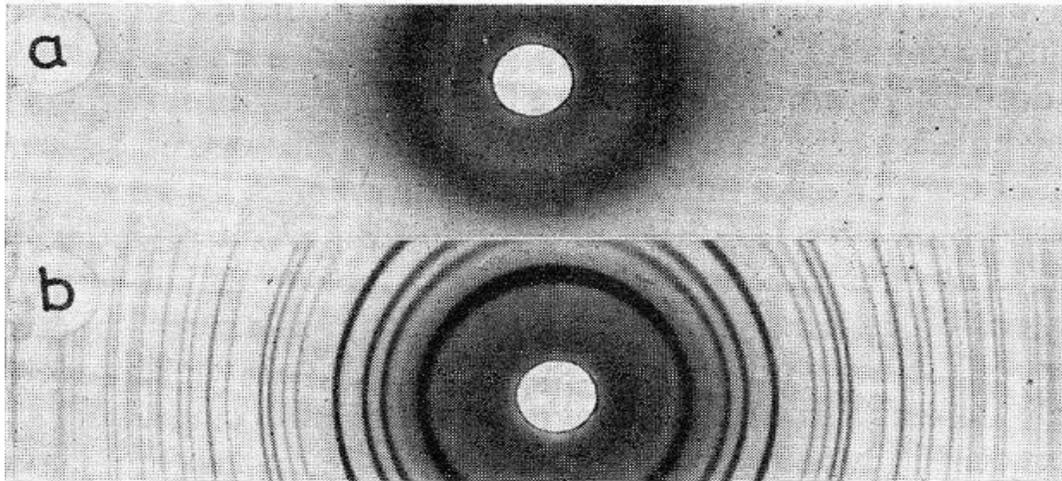


Figure I -4: Spectre de diffraction X d'un verre et d'une phase cristalline correspondante.

a) silice vitreuse

b) cristobalite

Le verre peut être défini comme « un matériau amorphe qui ne possède pas un ordre à long distance », ce qui constitue la caractéristique essentielle du cristal. Selon cette définition les termes « amorphe » et « non cristallin » sont synonymes et interchangeables. Il est à noter que les solides vitreux forment un groupe spécial des matériaux amorphes ; car, si l'on peut dire que les verres sont amorphes, en revanche tous les solides amorphes ne sont pas nécessairement des verres. Donc, on peut hésiter sur la définition exacte d'un verre, mais on peut adopter la définition proposée par Zarzicky qui est : « Le verre est un solide non cristallin qui présente la transition vitreuse [2].

I-4-Transition de verre vitreux :

Le phénomène de la transition vitreuse est bien illustré par l'évolution du volume en fonction de la température. La figure I-5 montre schématiquement l'exemple d'un liquide suffisamment visqueux à TL pour franchir cette température sans cristalliser.

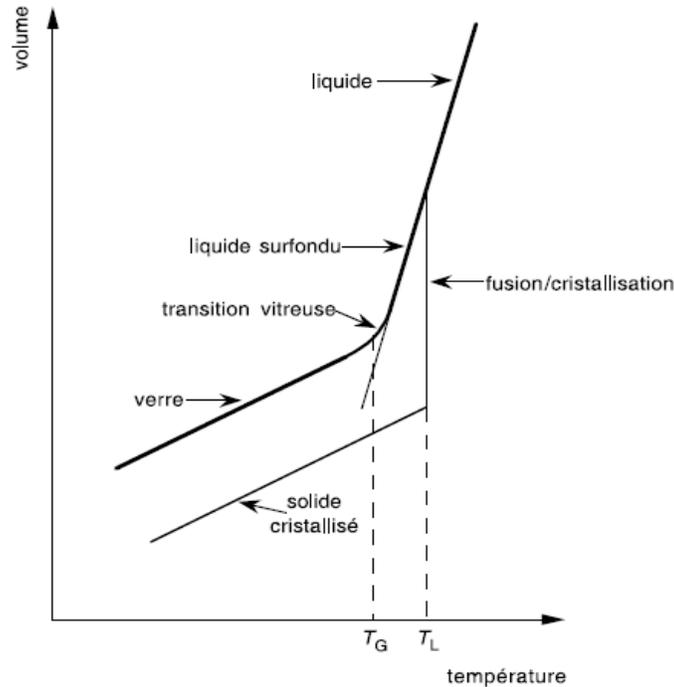


Figure I-5 : Genèse de l'état vitreux.

On voit sur cette figure que le volume au-dessous de T_L se situe d'abord dans l'extrapolation des valeurs qu'il prend au-dessus de T_L . Mais à la température T_{TGG} où la viscosité atteint environ 1012 Pas, il y a une diminution significative de la pente de la courbe de variation qui devient proche de celle que présente le solide cristallisé. En revanche à cette température T_G on n'observe pas de changement brutal du volume comme c'est le cas lorsqu'il y a passage de l'état liquide à l'état solide. Ceci montre qu'il n'y a pas de variation structurale au passage de T_G . La substance obtenue au-dessous de T_G , qui a la structure du liquide mais les propriétés du solide, est le verre.

La transition vitreuse s'observe aussi en suivant les variations, en fonction de la température, de diverses propriétés comme l'indice de réfraction, l'enthalpie, la conductivité électrique : on constate systématiquement à T_G un changement de la pente de la courbe représentative de la propriété en fonction de T .

Pour bien comprendre la transition vitreuse, il faut rappeler trois notions essentielles :

- Un liquide est caractérisé par sa structure c'est-à-dire un arrangement moléculaire propre à chaque température et d'autant plus compact que la température est basse.

- Le temps de mise en équilibre de la structure d'un liquide à une température donnée, qu'on appelle « temps de relaxation » ou plus correctement « temps de retard », est proportionnel à la viscosité.
- La transition vitreuse se produit lorsque la structure n'a plus le temps de suivre la variation de température.

En première approximation on peut considérer que la transition vitreuse a lieu lorsque la viscosité est de l'ordre de 10^{12} Pas ce qui correspond à un temps de relaxation structurale de l'ordre de 103s. Mais la notion de temps de relaxation implique que TG doit s'abaisser lorsque la vitesse de refroidissement diminue. En effet, un examen plus attentif montre que la transition vitreuse se produit à une viscosité d'autant plus élevée, c'est-à-dire à une température d'autant plus basse, que le refroidissement (ou le chauffage) est lent. Par conséquent la transition vitreuse pour un liquide donné, contrairement à un véritable changement d'état, ne se produit pas à une température immuable, mais varie selon la vitesse de refroidissement (ou de chauffage) dans un domaine de température qu'on appelle l'«intervalle de la transition vitreuse » ou « domaine de transition » (Figure 3).

Le liquide surfondu est en équilibre à chaque température. Dans l'intervalle de la transition vitreuse, on l'appelle d'ailleurs « le liquide d'équilibre » ; ses propriétés sont indépendantes de son passé thermique.

En revanche un verre est, au point de vue thermodynamique, un système hors-équilibre ; ses propriétés dépendent, quoiquemarginalement, de son passé thermique.

En 1946, Tool [3], à la suite des nombreuses expériences qu'il avait effectuées sur la recuisons du verre, dans les laboratoires du NBS, suggéra que l'état structural d'un verre n'est totalement déterminé que si on connaît d'une part sa température réelle T et d'autre part la température à laquelle ce verre serait en équilibre, et qu'il appela sa « température fictive ».

On admet que cette température fictive T_F est la température du liquide à partir de laquelle le verre en question serait obtenu par refroidissement instantané. Si l'on connaît la température réelle d'un verre et la valeur d'une de ses propriétés, comme l'indice de réfraction ou le volume spécifique V , on peut facilement évaluer graphiquement sa température fictive dans le Diagramme (T, V) (Fig. I- 6).

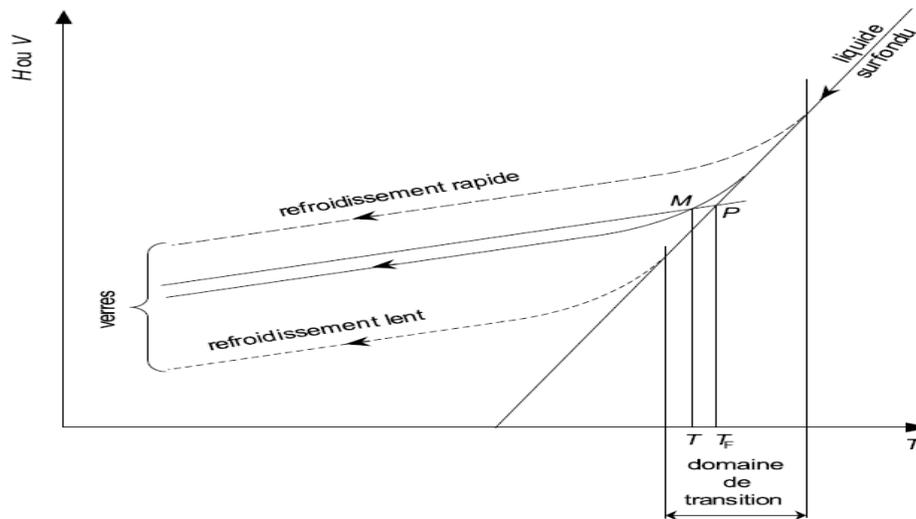


Figure I-6: Représentation schématique du domaine de transition vitreuse et de la température fictive TTF d'un verre.

C'est l'abscisse TF de l'intersection P de la droite figurant la variation du volume du liquide surfondu, avec la droite, menée du point M représentatif du verre, parallèlement à la droite décrivant la variation du volume du solide en fonction de la température. Le concept de température fictive ne s'applique qu'aux verres. Au-dessus de l'intervalle de la transition vitreuse, on a nécessairement $TF = T$.

Si on fait séjourner un verre à une température T située dans l'intervalle de la transition vitreuse, sa température fictive TF va tendre vers T . Un tel traitement thermique, qu'on appelle stabilisation ou relaxation structurale, transforme progressivement un verre en liquide d'équilibre.

I-5-Structure et vitrification :

I-5-1-Structure selon Zachariasen:

La différence d'énergie entre un verre et un cristal de même composition étant très faible, Zachariasen (1932) a émis l'hypothèse qu'il existait les mêmes liaisons ou les mêmes motifs structuraux dans les deux matériaux: ce sont les tétraèdres de SiO_4 par exemple dans un verre de silicate. La disposition, cependant, de ces tétraèdres dans l'espace est très différente d'un matériau à l'autre [4] (l'orientation relative du polyèdre qui est variable dans le verre, ce qui va augmenter la non périodicité de la structure). Les différences de structures entre le verre et la forme cristalline d'un oxyde A_2O_3 qui forment des cristaux à deux dimensions sont schématisées sur la

figure I-7. Les deux réseaux sont composés de triangles AO_3 liés entre eux par les sommets, la seule différence vient de ce que l'angle A-O-A n'est pas constant dans le verre.

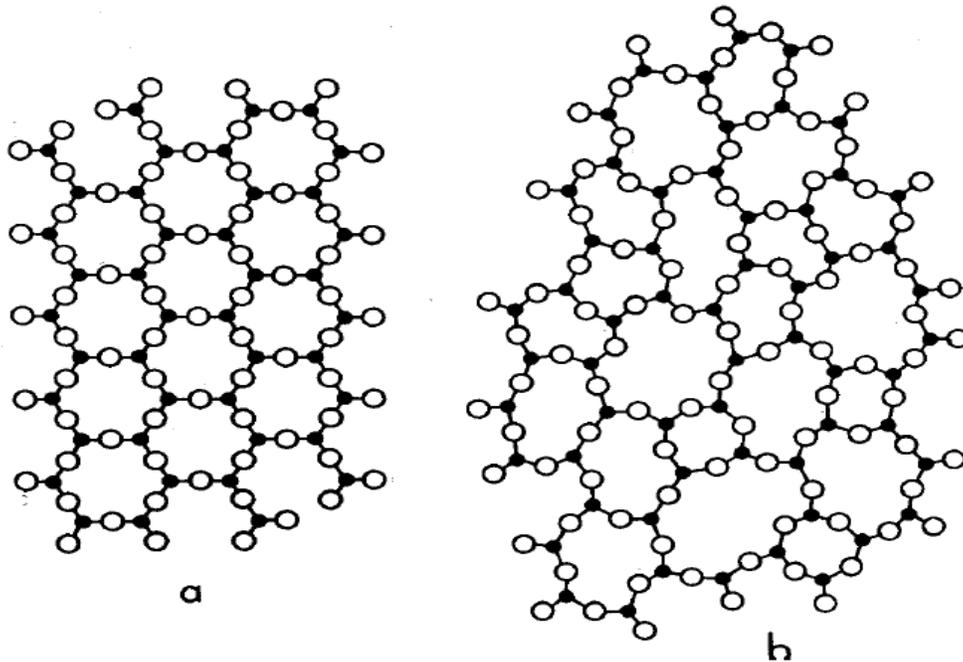


Figure I-7 : Représentation schématique plane de la structure [5]:

a- d'un composé hypothétique cristallin A_2O_3

b- de la forme vitreuse de ce composé

Le réseau tridimensionnel constitué par les tétraèdres SiO_4 est modifié par l'introduction d'alcalins ou d'alcalino-terreux (Na^+ , K^+ , Ca^{+2}), ces ions sont nommés modificateurs de réseau [6,7]. Les liaisons Si-O-Si se rompent et le réseau apparaît alors discontinu, plus lâche. Dans ces verres, les oxygènes se présentent alors à la fois sous forme d'oxygènes pontant (reliant deux atomes de silicium) et non-pontant (reliant un atome de silicium et un atome alcalin ou alcalino-terreux).

Par exemple, dans le cas d'un verre de silice, l'introduction de Na_2O implique la rupture de certaines liaisons Si-O-Si formant des liaisons pendantes Si-O- compensées par une paire de cations Na^+ . On assiste alors à une dépolymérisation du réseau primitif SiO_2 et l'apparition d'un certain nombre d'oxygènes non pontant (voir figure I-8(a)).

Différents modèles ont été avancés pour décrire la localisation des ions modificateurs au sein du réseau vitreux. Le modèle du « Continuos-Randon-Network (CRN) théorie » « **réseau aléatoire**

continu » développé par Zachariasen et Warren dans les années 1930 [8,5] est construit sur une répartition homogène et aléatoire des ions modificateurs de réseau au sein du verre . Ainsi, à l'enchaînement désordonné des tétraèdres SiO_4 s'ajoute une distribution parfaitement aléatoire des différentes unités Q_n (figure I-8 (b)).

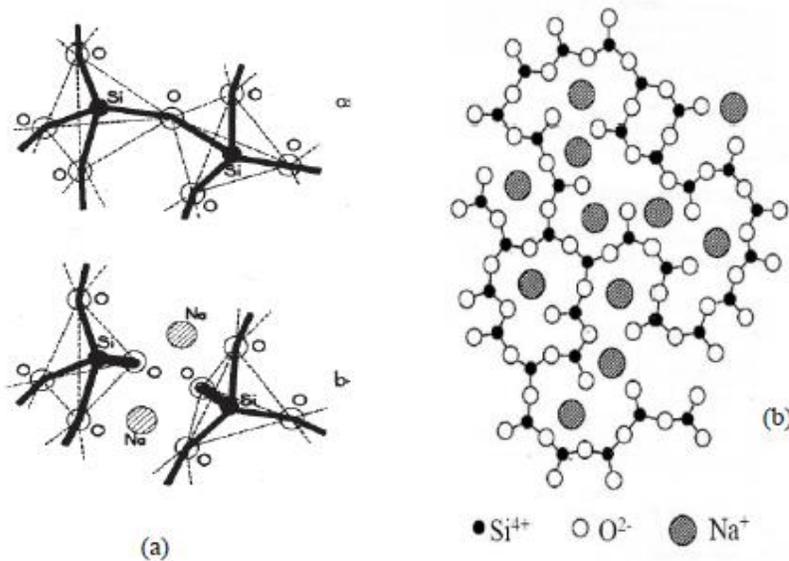


Figure I-8 : (a) Rupture d'une liaison Si-O-Si par le sodium (b) Modèle du réseau continu désordonné de Zachariasen-Warren [5-9]

Enfin, parmi les modèles du verre proposés dans les années 80, se trouve celui de Greaves (1985) [10], a été revu plus récemment grâce aux nouvelles méthodes de caractérisation accessibles, comme l'EXAFS [11,12], la diffusion de neutrons ou de rayons X[13,14,15] ou encore la dynamique moléculaire[16,17]. Greaves [10] se base sur des mesures structurales en spectroscopie d'absorption des rayons X (*EXAFS : extended X-ray Absorption Fine Structure*). Cette technique lui a permis, de démontrer que la distance entre deux cations modificateurs voisins dans le verre et dans le cristal correspondant est la même et de montré que la distribution des ions modificateurs est en fait inhomogène au sein du réseau, avec des zones riches en modificateurs (sous forme de canaux) et de zones riches en formateurs (Figure I-9) (ce modèle a été nommé par Greaves « Modified-Random-Network » (MRN) (modèle du réseau continu aléatoire modifié)).

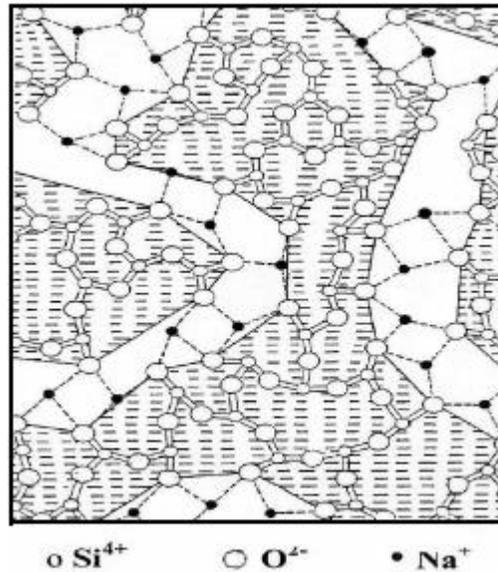


Figure I-9 : Modèle du réseau aléatoire modifié selon Greaves (1985) [10].

I-5-2-Critère de Goldschmidt :

Goldschmidt [18] s'intéresse aux oxydes simples de formule générale AmO_n stipule que le rapport du rayon cationique sur le rayon anionique doit être compris entre 0,2 et 0,4 pour favoriser la formation du verre. Dans cet intervalle, seules les coordinations tétraédriques sont permises. Hors, on sait qu'il existe des verres contenant différents types de polyèdres. On sait également que certains oxydes vérifiant pourtant la condition de Goldschmidt ne vitrifient pas comme c'est le cas du BeO.

Donc ce critère n'était pas suffisant pour expliquer la vitrification de certains oxydes (tableau I-1).

Oxyde	r_c/r_a	Vitrification
MgO	0,53	difficile
TiO ₂	0,45	difficile
Al ₂ O ₃	0,39	difficile
GeO ₂	0,30	aisée
SiO ₂	0,19	aisée
P ₂ O ₅	0,13	Aisée
BeO	0,12	difficile
B ₂ O ₃	0,09	Aisée

Tableau I-1: Critère de Goldschmidt.

I-5-3-Règles de Zachariasen :

Zachariasen [5] fut le premier, en 1932 à formuler un modèle basé sur un concept cristallographique et émit l'hypothèse d'une structure vitreuse en réseau continu (Continuous Random Network) et totalement désordonnée. Il définit alors quatre règles de vitrification s'appliquant au cas particulier d'un verre d'oxyde $MxOy$:

1. Aucun atome d'oxygène ne doit être lié à plus de 2 cations M.
2. Les polyèdres de coordinance peuvent avoir des sommets communs mais ni arête ni face commune.
3. Le nombre d'oxygènes entourant un cation doit être petit (3 ou 4)
4. La formation d'un réseau tridimensionnel impose qu'au moins trois sommets du polyèdre soient reliés aux polyèdres voisins.

A partir de ces règles, les oxydes de types AO et A_2O ne peuvent pas former du verre.

En 1978, Cooper [19] a démontré que les règles 1 et 2 de Zachariasen sont essentielles. Elles sont valables pour les oxydes A_2O_3 qui montrent que l'oxygène forme un triangle autour de l'atome A ainsi que les oxydes de la forme AO_2 et A_2O_5 si les oxygènes forment un tétraèdre. Mais il a démontré que ces règles sont beaucoup plus basées sur la topologie que sur des bases énergétiques. Donc, il semble à Cooper que seules les deux règles premières sont essentielles, car par exemple, si les polyèdres sont des tétraèdres, ceux-ci peuvent partager avec leur voisins une arête et deux sommets opposés.

Une répartition des oxydes en trois classes : formateurs, modificateurs et intermédiaires a été proposée suivant leur nombre de coordination [20], la différence d'électronégativité entre le cation et l'oxygène [21] et la force de la liaison [22].

I-6-Les grandes familles de verres :**I-6-1-Les verres de chalcogénures :**

Ces verres qui ne contiennent pas d'oxygène sont basés sur les éléments du groupe VI (S, Se, Te). Ces éléments forment des verres lorsqu'ils sont mélangés à un ou plusieurs éléments des groupes III (Ga, In), IV (Ge, Si), V (Sb, As) ou VII (F, Cl, Br ou I).

La découverte de ces verres, appelés " verres de chalcogénures", date du début des années 1950 [24, 25]. Un grand nombre de systèmes vitreux à base d'éléments chalcogènes sont connus

aujourd'hui, parmi lesquels nous pouvons citer : As-S, Ge-S, As-Se, Ge-Se, Ge-As-Se, Ge-PS, La-Ga-Ge-Se, Ge-Sb-Se, Ge-Se-Te, As-Ge-Se-Te, As-Se-Te.

Ces matériaux présentent des liaisons plus faibles que celles existant dans les oxydes ; des liaisons homopolaires et hétéro polaires peuvent coexister. La configuration électronique des éléments chalcogènes est s_2p_4 , 2 électrons p pouvant former des liaisons avec 2 voisins.

La bande de valence est composée des électrons p non-appariés, tandis que la bande de conduction est composée des états d'anti-liaison des liaisons covalentes. Contenant des éléments plus lourds (S, Se, Te), ces verres sont plus denses que les verres oxydes.

Le nombre de coordination, les forces de liaison et les angles de liaison montrent une structure ordonnée à courte distance (jusqu'au second plus proche voisin), proche du cristal correspondant. En revanche, la structure à moyenne distance est controversée : une structure quasi cristalline distordue ou un réseau continu aléatoire (Continuous Random Network structure) peuvent être en visages.

Les verres chalcogénures sont, pour la plupart, opaques dans le domaine visible mais présentent une bonne transmission dans l'infrarouge. La coupure vers les faibles longueurs d'onde est produite par l'excitation électronique, tandis que vers les longueurs d'onde élevées, elle est due aux vibrations atomiques. La coupure dans l'infrarouge est supérieure à 10 μm .

Elle est repoussée vers les grandes longueurs d'onde lorsque la masse atomique des éléments formant le verre augmente (12 μm pour les verres à base de soufre, 15 μm , pour ceux à base de selenium, 20 μm ou plus pour certains verres tellures).

Ces matériaux à caractère semi-conducteur présentent des indices de réfraction élevés et des énergies des phonons réduites. Les valeurs de leurs gaps électrique et optique se trouvent dans le domaine 1-3 eV et diminuent dans l'ordre S, Se, Te.

Ce sont des matériaux de choix pour l'optique associée à la fenêtre spectrale de l'atmosphère (8 - 12 μm) et pour le laser CO_2 dont la longueur d'onde d'émission est située à 10,6 μm .

Les verres chalcogénures sont également photosensibles et présentent des propriétés non linéaires très intéressantes (leur indice de réfraction non linéaire peut être jusqu'à 500 fois plus élevé que celui de la silice). Ils sont enfin faciles à mettre en oeuvre sous forme de couches minces, si bien qu'ils constituent des matériaux extrêmement attractifs pour la réalisation de microcomposants optiques travaillant dans l'infrarouge.

La principale motivation pour travailler avec des verres de chalcogénures est en lien avec leurs propriétés de transparence dans l'infrarouge (IR) [26, 24, 27]. Les applications dans ce domaine peuvent être rangées en deux catégories : l'optique active ou passive.

Dans le domaine de l'optique active, la basse énergie de phonon des verres de chalcogénures permettant d'obtenir un rendement quantique important pour les terres-rares rend ces matériaux pertinents pour une utilisation en tant qu'amplificateur optique [28], grâce à leur fort indice de réfraction non linéaire (environ 500 fois supérieur à celui de la silice), les verres de chalcogénures ont montré leur fort potentiel en optique non linéaire [29].

Les applications passives sont, quant à elles, liées à la transparence exceptionnelle de ces matériaux dans le moyen infrarouge (mIR), telles que la réalisation de lentilles pour des caméras à vision nocturne, de guides d'onde planaires pour l'optique intégrée [30] ou de capteurs infrarouge [31, 32].

I-6-2-Les verres d'halogénures :

Les verres à base d'halogénures (fluorures, chlorures, bromures, iodures) transmettent plus loin dans l'infrarouge que les verres d'oxydes. Cette limite spectrale de transparence dépend des énergies de vibration moléculaire du réseau. En remplaçant l'oxygène par des éléments plus lourds comme le fluor, le chlore, le bore ou l'iode. Pour la plupart, les verres d'halogénures sont instables chimiquement. Seuls les verres de fluorures présentent des propriétés mécaniques et chimiques satisfaisantes.

➤ Les verres de chlorures :

Le système vitreux à base de ZnCl_2 qui est le plus connu des verres de chlorures [33], il forme un verre tétraédrique comme le verre de silice. Des études plus récentes [34] ont montré que la structure de ZnCl_2 vitreux peut être décrite par un empilement compact désordonné de sphères Cl formant avec les ions Zn^{2+} des tétraèdres distordus (ZnCl_4^{-2}). Ces tétraèdres se partagent les sommets et les liaisons Zn-Cl ont un caractère covalent. Des verres de chlorures dans le système ternaire $\text{ThCl}_4\text{-NaCl-KCl}$ ont été obtenus [35] et apparaissent comme structurellement analogues aux verres fluor zirconates. D'autres ternaires à base de CdCl_2 ont été également synthétisés ($\text{CdCl}_2\text{-BaCl}_2\text{-NaCl}$). Ces verres sont hygroscopiques et peu stables. Leur intérêt pratique est négligeable. Néanmoins, les compositions les plus stables en CdCl_2 sont obtenues en combinant des fluorures et des chlorures dans des systèmes poly halogénés [36] qui représentent une

nouvelle classe de verres potentiellement intéressants dans la transmission infrarouge et dans les fibres optiques à faibles pertes. Plus récemment, des études [37, 38] ont montré l'existence de systèmes stables confirmant l'aptitude à la vitrification des poly halogénures de cadmium. Dans ces systèmes, l'incorporation du Pb a eu pour effet d'en améliorer la durabilité chimique [37].

Dans le but d'étendre la transparence infrarouge, des investigations ont été entreprises pour trouver des compositions chlorofluorées à base de Cd [39, 40]. Ces travaux montrent que ces verres sont sensibles à la corrosion à cause de la présence des ions de chlorure. La contamination par l'eau se fait par un mécanisme d'échange ionique entre Cl^- et OH^- à la surface du verre suivi par la diffusion des groupes hydroxyles dans le verre.

L'addition d'ions chlorures engendre des températures de transition vitreuse plus basses et des indices de réfraction plus élevés en comparaison aux verres fluorés purs. Ce comportement est dû principalement aux faibles liaisons M-Cl et à la forte polarisabilité des ions Cl^- . Néanmoins, ce type de verres possède des domaines de transparence en infrarouge beaucoup plus étendus (jusqu'à 9 μm) par rapport aux verres fluor zirconites. Leur faible énergie de phonons en fait également des candidats potentiels pour l'amplification optique autour de 1,3 μm , si les conditions de stabilité thermique et chimique sont réunies pour le fibrage.

➤ **Les verres de fluorés :**

Les fluorures constituent une nouvelle classe de matériaux vitreux originaux de par leur structure, puisque ceux sont des verres minéraux non tétraédriques et de par leur faible énergie de phonons qui leur confère des propriétés optiques remarquables.

La faible polarisabilité du fluor induit un faible indice de réfraction. Les verres fluorés peuvent être des matrices d'accueil de choix pour les terres rares grâce à l'unicité de la liaison métal-fluor. En effet, on remarque des propriétés intéressantes liées aux niveaux d'énergie telles que des transitions radiatives relativement intenses et des durées de vie des niveaux excités particulièrement longues dans le cas de dopage des verres fluorés par des terres rares.

Les verres fluorés présentent un grand intérêt pour la réalisation de systèmes optiques.

Ils sont beaucoup plus transparents que la silice dans l'infrarouge moyen [41]. Leur fenêtre de transmission s'étend jusqu'à 6-7 μm . Leur faible énergie de phonons qui est d'environ 500 à 600 cm^{-1} leur permet d'être de bons candidats pour la réalisation d'amplificateur. Leur minimum d'atténuation théorique est également beaucoup plus faible que celui de la silice et permettraient d'atteindre des pertes théoriques de l'ordre de 0,05 dB/Km à 2,5-3 μm .

Les premiers verres fluorés connus depuis longtemps dérivent de BeF_2 [23] (Goldschmidt, 1927). Ils sont décrits comme les analogues de la silice. Leur utilisation a resté limitée en raison de la toxicité du fluorure de béryllium mais aussi de leur hygroscopicité. Heyne [42] a ensuite été le premier à signaler la présence de verres fluorobéryllates formés de l'association du BeF_2 avec des fluorures alcalins et alcalino-terreux.

Ces verres ont été étudiés et développés plus

vers 1945 par K.H. SUN [43] qui l'amenait à décrire des nouveaux composés de fluorures d'aluminium, de plomb et d'éléments alcalinoterreux.

D'autres auteurs ont repris ces travaux et confirmés que la substitution de béryllium par l'aluminium tend à diminuer les problèmes de résistance à l'humidité et de toxicité. Les verres fluorés se classent en deux familles :

*Des verres à base de métaux lourds appelés HMFG (Heavy Metal Fluoride Glasses) :

la découverte des fluorozirconates par Poulain et collaborateurs en 1974, [44,45] a été le point de départ d'une prolifération de nouvelles compositions vitreuses fluorés.

Le principal représentant de ces verres est le ZBLAN ($53 \text{ZrF}_4 - 20 \text{BaF}_2 - 4 \text{LaF}_3 - 3 \text{AlF}_3 - 20 \text{NaF}$) [46] qui devient le verre référence, remarquable par sa faible vitesse critique de refroidissement et sa très bonne stabilité thermique vis-à-vis de la dévitrification. Des dispositifs spéciaux dans le domaine médical et des fibres optiques ont été développés à partir de ces verres. [47,42].

Le verre ZBLA [49] exempt d'élément alcalin presque aussi stable que le ZBLAN et caractérisé par une vitesse critique [49] de refroidissement de 17 K/mn, a été utilisé également pour le fibrage optique [50].

D'autres verres à base d' InF_3 [51,52] et à base de GaF_3 [53,54] appartenant toujours à la famille des verres (HMFG) ont été élaborés et étudiés pour leur bonne transparence dans l'infrarouge ($8\mu\text{m}$). *Miranday [55] a montré que les fluorures trivalents de métaux de transition MF_3 avec $\text{M}=\text{Fe}, \text{Cr}, \text{V}, \text{Ga}$, pouvaient être vitrificateurs. Les recherches ont été poursuivies et ont permis de classer un type nouveau de verres fluorés nommés TMFG : Transition Métal Floride Glasses.

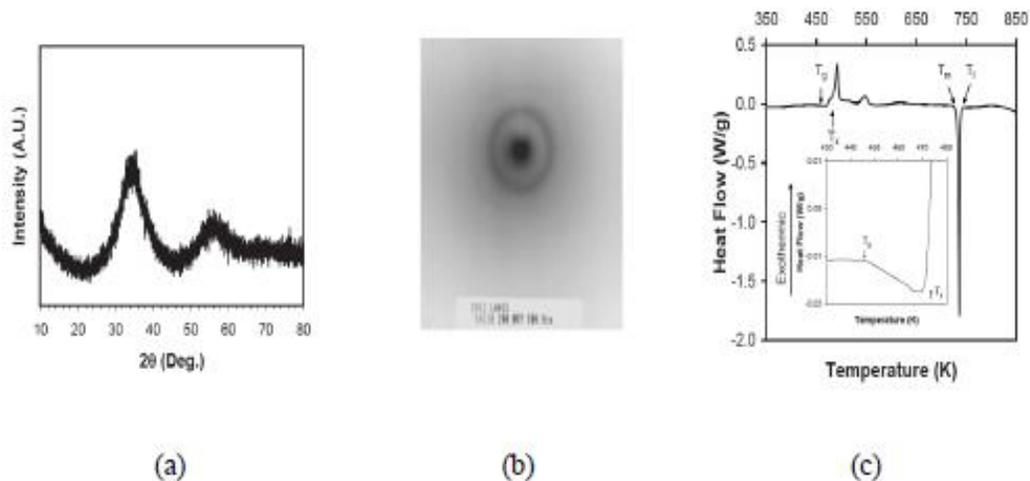
Un représentant principal des verres TMFG est le verre PMG ($\text{PbF}_2 - \text{MnF}_2 - \text{GaF}_3$) découvert et caractérisé par Miranda et collaborateurs [56,57]. Ce verre possède une faible température de ramollissement (aux environs de 300°C), un indice de réfraction de 1,5 et une très bonne transparence dans l'infrarouge moyen ($0,3-6\mu\text{m}$). Les éléments de transition 3d y occupent des sites octaédriques et leurs propriétés magnétiques ouvrent des perspectives pour des effets

magnéto-optiques. Ces verres contiennent un taux élevé d'ions paramagnétiques (cations à couche 3d incomplète), qui leur confère de bonnes propriétés magnétiques et électriques [58]. On trouve aussi les verres PM(Z)G ($\text{PbF}_2\text{-Mn(Zn)F}_2\text{-GaF}_3$) [57], les verres PBI($\text{PbF}_2\text{-BaF}_2\text{-InF}_3$) [58], et les verres BYZIT($\text{BaF}_2\text{-YbF}_3\text{-InF}_3\text{-ThF}_4$) [59].

I-6-3-Les verres métalliques :

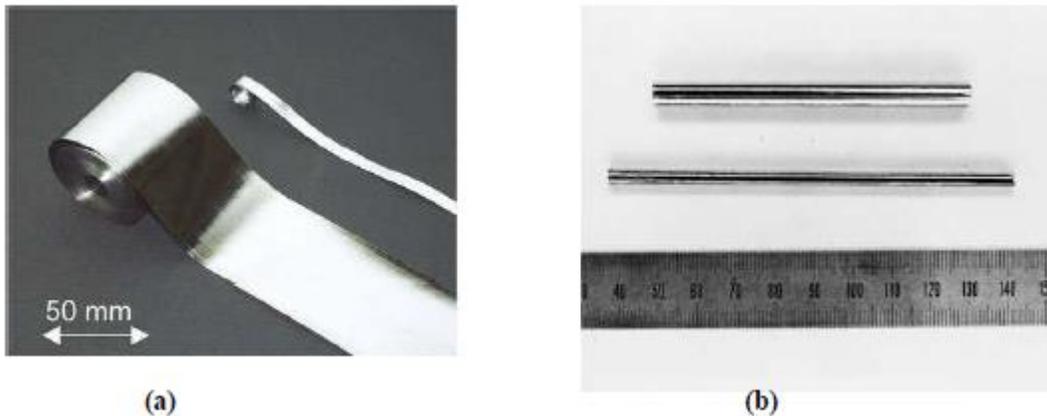
Les verres métalliques sont des alliages amorphes obtenus par trempe depuis la phase liquide [60]. Ces alliages peuvent aussi être obtenus par d'autres techniques telles que : le broyage [61], le laminage [62], le dépôt en couche mince [63], ou le dépôt électrochimique [64]. Les verres métalliques se distinguent des métaux cristallisés par l'absence de microstructures (pas de joints de grain, ni de grain), et l'absence d'ordre atomique à longue distance, ce qui se traduit par:

- 1- L'absence de raies de diffraction et la présence d'halos diffus sur un courbe RX (figure I-10a)
- 2- Présence de cercles concentriques sur le cliché de diffraction (figure I-10b).
- 3- L'analyse thermique d'un verre présente un phénomène endothermique de transition vitreuse suivi d'une cristallisation exothermique (figure I-10c).



Figures I-10: (a) Courbe RX d'un verre métallique montrant les halos diffus, (b) Image de diffraction électronique d'un verre métallique montrant les cercles concentriques, (c) L'analyse thermique d'un verre métallique mettant en évidence la température de transition vitreuse (T_g) [65].

les verres métalliques se présentent le plus souvent sous formes de rubans ou tiges (figures I-11a et I-11b).



Figures I-11 : (a) Exemple de rubans de verre métallique à base de zirconium,
(b) Exemple de tiges de verres métalliques à base de fer.

Les verres métalliques peuvent être classés en deux types principaux :

a) Alliages métal - métalloïde

(M1M2...) 80 (m1m2...)20 où Mi est métal de transition: Au, Pd, Pt, Fe, Ni, Mn et mi un métalloïde: Si, Ge, P, C, B. Le rapport 80/20 est approximatif.

b) Alliages métal - métal

Exemples: $Mg_{65}Cu_{35}$, $Au_{55}Cu_{45}$, $Sn_{90}Cu_{10}$, $Zr_{72}Co_{28}$, $Zr_{50}Cu_{50}$

L'utilisation de ces verres est limitée car ils ne peuvent être obtenus qu'à l'état de fils ou de rubans, par exemple dans la fabrication des cadrans de montres, des bijoux, des boîtiers de téléphones portables, ou de clés USB.

Le lecteur pourra se reporter à la littérature pour de plus amples informations concernant d'autres applications possibles des verres métalliques [66, 67,68].

I-6-4-Les verres d'oxydes :

Les verres d'oxydes constituent la plus grande famille de verres industriels. Le constituant majoritaire de ces verres est la silice SiO_2 , que l'on trouve dans le sable et dont le quartz est l'une des formes cristallisées. Peut être obtenue de différentes manières: par fusion du quartz et par hydrolyse de $SiCl_4$ en phase vapeur.

En raison de leur extrême importance au plan industriel, avec des applications allant de l'isolation, l'emballage, à des secteurs plus sophistiqués comme les fibres optiques, les matériaux vitreux à base de silice SiO_2 dominant très largement le monde des verres [69].

La silice est un formateur de verre de premier choix grâce à ses propriétés, telles que sa résistance aux agents chimiques (sauf HF) et sa résistance aux chocs thermiques de par un très faible coefficient de dilatation ($\sim 0.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). La silice possède en outre une bonne transparence dans l'ultraviolet. Mais son domaine de transparence dans l'infrarouge est limité par une importante énergie de phonons (1120 cm^{-1} pour la liaison Si-O [70]). De plus, ses propriétés optiques dépendent de son degré de pureté. Des fibres de silice ultra pure ont été produites pour des applications spéciales. De part ses propriétés optiques, le verre de silice est utilisé pour les gaines d'éléments chauffants, les ampoules de lampes halogène, les pièces d'optiques pour l'ultra-violet et le proche infrarouge, les récipients pour la préparation des semi-conducteurs et les hublots de la navette spatiale.

Les oxydes SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , As_2O_3 et Sb_2O_3 peuvent former des verres seuls ou en association avec un ou plusieurs autres oxydes.

L'anhydride borique (B_2O_3) est un oxyde donne également un verre au refroidissement. L'obtention de la forme cristallisée est très difficile. La structure du verre de B_2O_3 est basée sur l'unité triangulaire BO_3 . Du fait de son caractère hygroscopique, il n'est jamais utilisé seul dans la pratique mais il fait partie de la composition de nombreux verres industriels. Les verres de borates sont rendus moins sensibles à la corrosion par ajout d' Al_2O_3 ou de composés de terres rares. Les verres à haut indice de réfraction seront des borates de lanthanides.

Chimiquement très proche de la silice, l'oxyde de germanium GeO_2 présente des propriétés physiques analogues à celles de la silice. En tant que dopant, il augmente de manière significative l'indice de réfraction de la silice (1,4585), ce qui en fait un élément de choix pour la réalisation du cœur des fibres optiques pour les communications à longue distance.

Cet oxyde existe sous deux formes cristallines : la première est de type rutile qui est stable jusqu'à la température de 1049°C avec une coordinance 6, et une deuxième de type quartz avec une coordinance 4, qui est stable au dessus de la dernière température jusqu'à la température de fusion 1116°C . C'est avec le deuxième type qu'on obtient facilement un verre au refroidissement. La structure vitreuse se fige en donnant une structure qui ressemble beaucoup à celle du verre de silice, qui est à base de tétraèdre (GeO_4) et chaque tétraèdre est relié à quatre autres tétraèdres. La

distance interatomique Ge-O est de 0,174 nm et l'angle Ge-O-Ge moyen est de 133° [71]. Ce verre solide a une structure beaucoup plus solide que celle du verre B₂O₃, mais moins solide que celle du verre de silice, car la liaison Ge-O est plus faible.

L'anhydride phosphorique P₂O₅ comme les trois autres, est un formateur de réseau vitreux dont les tétraèdres PO₄ constituent la base de l'ossature du réseau. A cause de sa faible tenue à l'eau, il n'est utilisé que s'il associé à d'autres oxydes pour donner des verres très stables chimiquement [72,73]. Les phosphates ont généralement un coefficient de dilatation élevé et un indice de réfraction faible. Ces deux propriétés sont mises à profit dans le domaine de l'optique.

Des verres ont été obtenus par l'association de plusieurs formateurs cités précédemment, mais également par l'association avec d'autres oxydes (oxydes alcalins ou alcalino-terreux). Ces oxydes améliorent souvent les propriétés des verres et élargissent leur domaine d'application.

C'est le cas du verre commercial silico-sodo-calcique (SiO₂-Na₂O CaO) qui constitue le verre à vitre. Na₂O abaisse la viscosité, diminue la résistance chimique (le verre SiO₂-Na₂O est soluble dans l'eau) et augmente le coefficient de dilatation. L'oxyde de calcium CaO améliore la résistance chimique des verres en diminuant leur solubilité.

Les verres silicatés sont structurellement constitués de chaînes de tétraèdres SiO₄, plus ou moins réticulées en fonction de la composition du mélange de départ. Par rapport à la silice pure, pour laquelle le réseau est tridimensionnel, l'apport d'oxygène grâce à l'introduction de divers oxydes tels Na₂O, BaO, CaO, PbO, permet d'ouvrir le réseau et les cations viennent alors se placer en positions interstitielles entre les chaînes.

La plupart des verres techniques sont des verres multi composants complexes optimisés pour résister à la cristallisation et aux chocs thermiques. Le Pyrex, par exemple, est formé à partir d'une dizaine d'oxydes, comme B₂O₃, Al₂O₃, ... Le principal handicap des verres d'oxydes est leur transmission infrarouge se limitant à la région spectrale autour de 3 μm. Au-delà de cette longueur d'onde ces verres sont opaques et ne peuvent donc être utilisés dans le domaine du moyen infrarouge. C'est notamment pour combler cette lacune, qu'un grand nombre de compositions plus exotiques, c'est-à-dire non oxyde, ont été testées.

Les oxydes «intermédiaires» peuvent également modifier les propriétés des verres. Par exemple, l'alumine Al₂O₃ améliore la résistance mécanique et chimique et diminue la tendance à la démixtion. L'oxyde de zinc ZnO augmente la dureté des verres.

Les oxydes de métaux de transition et les terres rares sont utilisés dans les verres de couleur. La formation vitreuse a également été observée dans le cas d'oxydes plus exotiques tels que : As, Sb ou Te obtenu par des trempes rapides. Ces verres nommés « verres d'oxydes de métaux lourds » ou HMOG (*Heavy Metal Oxide Glasses*) sont attractifs de par leurs propriétés optiques spécifiques [74]. Les verres de tellure sont le fruit de l'association du TeO_2 avec des oxydes alcalins, alcalino-terreux ou l'oxyde de plomb [75, 76]. Ils ont été étudiés pour leurs propriétés optiques non linéaires, leur transmission en infrarouge et leur large bande d'amplification optique. Les verres arséniates ne sont pas intéressants à cause de la toxicité de l'arsenic. Les verres antimoniates [77] et bismuthates [78], les vanado-tungstates [79] ont également été reportés.

I-7- Les verres d'oxyde d'antimoine :

I-7 -1- Historique :

En 1932, Zachariassen [80] en examinant les propriétés de coordinence du cation Sb^{3+} dans l'oxyde cristallise, conclut que Sb_2O_3 était susceptible d'exister sous la forme vitreuse.

de travaux ont été effectués pour former un verre mono-composant à partir de Sb_2O_3 [81, 82, 83, 84]. Ces derniers efforts n'ont pas abouti à donner une évidence pour ce type de verre, par contre plusieurs méthodes arrivent à une préparation de verre en présence

Des polluants pendant la fusion particulièrement la silice [85, 86] comme déterminé par plusieurs auteurs [82, 83, 87].

Autres travaux : Masuda et al [81] ont échoué d'obtenir aucun verre de Sb_2O_3 pure, en revanche autres ont introduit une petite quantité de B_2O_3 [82] pour stabiliser le matériau.

En 1939, Kordes [88] fut le premier qui a pu obtenir des fragments de verre de Sb_2O_3 par usage d'une hypertrempe d'un bain rapidement amené à la fusion. Par addition de petite proportion d'oxydes alcalins, Hadden et Kinde ont décrit le système $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{R}_2\text{O}$ (avec $\text{R} = \text{Na}^+, \text{K}^+$) [89]. Bishay et Askalini ont étudié le système $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{R}_2\text{O}$ ($\text{R} = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$) auparavant, Hasegana [82], Miller [86] et Bednarik [83] avaient synthétisé des verres Sb_2O_3 par différentes méthodes en présence d'oxydes formateurs de verre tels que $\text{SiO}_2, \text{B}_2\text{O}_3$. Les systèmes $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{Ti}_2\text{O}_3$ et $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{Cs}_2\text{O}$ sont des verres intéressants dans le domaine d'IR [90].

Depuis 1984, les verres d'oxyde d'antimoine halogénés furent attribués à Dubois [87] avec la mise en oeuvre des systèmes binaires $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{R}_m\text{X}_n$ (avec $\text{R} =$ cation monovalent ou divalent ; X

= F, Cl, Br, ou I). Par leurs qualités physiques supérieures, les verres Sb_2O_3 PbCl_2 représentent cette famille de verre d'oxyde d'antimoine halogéné. Ahmed et Hollan ont mis au point le verre Sb_2O_3 - PbCl_2 - ZnCl_2 [91]. M. Glénot [92] présente les verres Sb_2O_3 - PbCl_2 - NaCl_2 et Sb_2O_3 - PbCl_2 - MCl_2 (M= Sr, Ba, In, BiO) et M. Legouera [93] présente les verres Sb_2O_3 - ZnBr_2 , Sb_2O_3 - ZnBr_2 - MoO_3 , et Sb_2O_3 - ZnBr_2 - WO_3 .

Un verre oxychloré Sb_2O_3 - ZnCl_2 a été synthétisé par F. Rahal [94], verres de bonne stabilité dans toutes les proportions sauf Sb_2O_3 pure. Orman et al [95] ont aussi pu synthétiser un autre verre oxychloré Sb_2O_3 - SbCl_3 (figure I-12), dont ils ont étudié la dévitrification : ils ont trouvé que le verre Sb_2O_3 - SbCl_3 peut au contact de l'eau se cristalliser en se transformant en valentinite, ceci peut être dû à une réaction entre le chlore et l'eau. Par contre le chauffage de ce verre le transforme en sénarmontite.

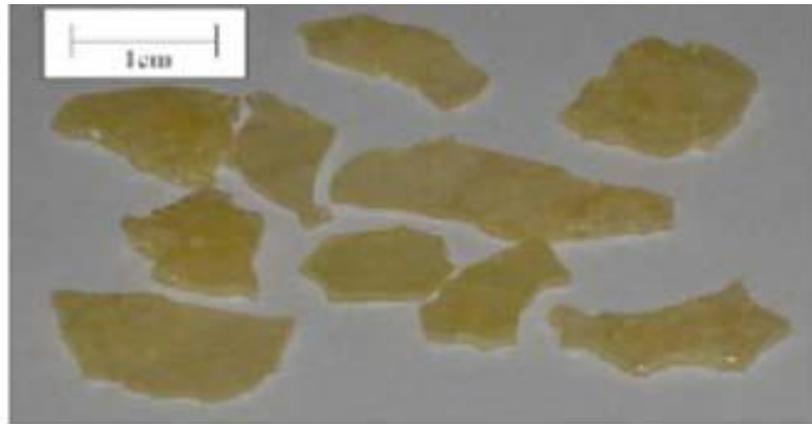


Figure I -12: Verre Sb_2O - SbCl_3 d'après Orman.

I-7-2- Structure d'oxyde d'antimoine :

L'oxyde d'antimoine existe sous plusieurs formes incluant : le trioxyde d'antimoine Sb_2O_3 , le tétraoxyde d'antimoine Sb_2O_4 , et le pentaoxyde Sb_2O_5 . Le trioxyde d'antimoine se présente sous la forme d'une poudre blanche très fine sans odeur. Les études cristallographiques ont montré que l'oxyde d'antimoine Sb_2O_3 , existe sous deux variétés cristallines : sous forme cubique, ou bien orthorhombique, ce qu'on appelle respectivement sénarmontite et valentinite. Tandis que le Sb_2O_4 peut être monoclinique (clinocervantite) ou souvent, orthorhombique (cervantite). Le tétra oxyde

d'antimoine est un mélange de composants d'inter-valences contenant les ions : Sb^{3+} , et Sb^{5+} dans son réseau cristallin [96], il est stable jusqu'à $1000^{\circ}C$ [97].

La variété cubique cristallise sous forme d'octaèdre comme dans le cas de l'arsenic, le réseau est analogue à celui du diamant dans le quel les groupes Sb_4O_6 occupent les positions habituelles des atomes de carbones [98]. La variété orthorhombique possède une structure en chaînes formées alternativement d'un atome d'antimoine et d'un atome d'oxygène. Ces chaînes sont pontées entre elles par des atomes d'oxygènes, situés entre deux atomes d'antimoine. Ces deux structures sont schématisées sur la figure I- 13 [99]. La température de transition solide-solide d'une forme cubique (sénarmontite la forme la plus stable à basse température) a été le sujet de plusieurs auteurs.

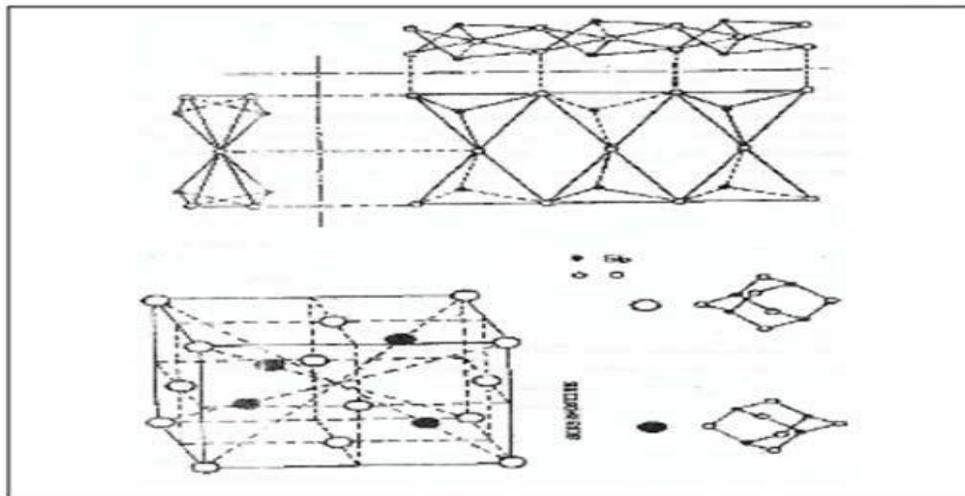


Figure I-13 : Schématisation de la structure de la variété sénarmontite et valentinite de Sb_2O_3 .

Jones et al [100] ont calculé une valeur de $650^{\circ}C$ à partir des données thermodynamiques et ont confirmé empiriquement que la transition a été remarqué aux environs ce point et que le chauffage de valentinite au dessus de $600^{\circ}C$ pe donner une sénarmontite thermo dynamiquement plus stable. Lors du chauffage à l'air, l'oxyde d'antimoine Sb_2O_3 , est partiellement oxydé en donnant un oxyde mixte Sb_2O_4 qui peut être considéré comme un composé classique d'inter-valence Sb (III,V) [99]. Sb_2O_4 se décompose au-delà de $900^{\circ}C$ en redonnant Sb_2O_3 plus de l'oxygène. Cet oxygène sert d'agitateur gazeux permettant d'éliminer les bulles présentes dans le bain fondu.



Peu d'études ont été faites sur le point de fusion de Sb_2O_3 mais on rapporte dans la littérature, que la température de fusion est de 655°C [101,102]. Cependant Golemski et al [103] ont rapporté une température de 643°C dans leurs travaux, tandis que d'autres [97] ont mentionné que la fusion peut s'effectuer entre 640 et 655°C en dépendance de la vitesse de chauffage.

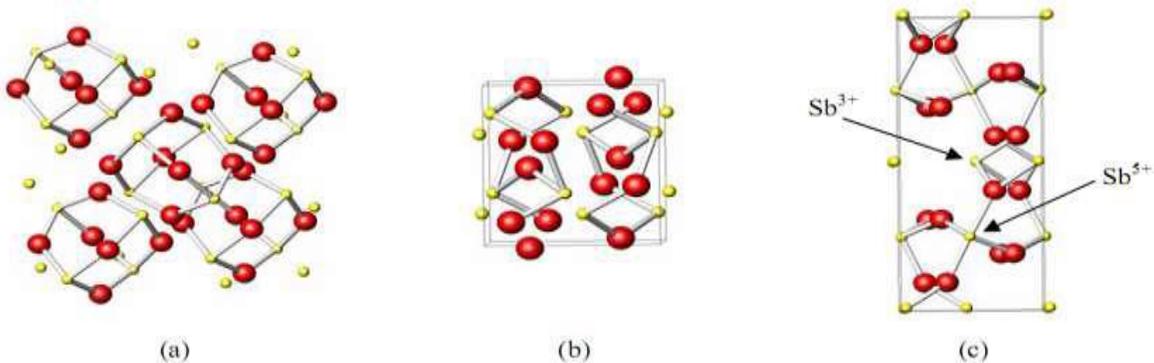


Figure I-14 : Structures de (a) sénarmontite, (b) valentinite, (c) cervantite.

I-7- 3-Propriétés Physiques et chimiques :

Le trioxyde d'antimoine se présente sous la forme d'une poudre blanche très fine sans odeur. Le produit commercial contient comme impuretés des traces d'arsenic. Le trioxyde d'antimoine est insoluble dans les solvants organiques et très faiblement solubles dans l'eau. Il se dissout dans les solutions acides et les bases fortes. Dans les solutions acides donnant des acides polyantimoniés complexes ; et dans les solutions basiques forme d'antimoniates.

Ses principales caractéristiques physiques sont les suivantes :

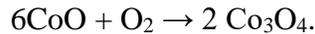
- Masse molaire ; 291.52g/mole
- Point de fusion : 656°C (en l'absence d'oxygène).
- Point d'ébullition : $1\,425^\circ\text{C}$ (la substance se sublime partiellement avant d'atteindre

Cette température

- Densité : $5,2$ (cubique) ; $5,67$ (orthorhombique)
- Tension de vapeur : 133 Pa à 574°C
- Densité de vapeur (air = 1) : $19,8$ à $1\,560^\circ\text{C}$

I-8-L'oxyde de cobalt (II,III):

L'oxyde de cobalt (II,III) est un composé chimique de formule Co_3O_4 . Il s'agit d'un solide noir, cristallisé dans le groupe du spinelle. On l'obtient par chauffage de l'oxyde de cobalt (CoO) à l'air libre à $400\text{ }^\circ\text{C} - 500\text{ }^\circ\text{C}$:



L'oxyde de cobalt (II,III) est un composé à valence mixte contenant des ions cobalt divalents et trivalent, dont une formule plus exacte serait $\text{CoO}\cdot\text{Co}_2\text{O}_3$. Il appartient au groupe du spinelle cubique inverse, de groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ et de paramètre cristallin $a = 809\text{ pm}$, avec 8 moles par maille. Les anions d'oxygène O^- sont distribués selon un empilement compact cubique à faces centrées tandis que les cations de cobalt Co^{2+} occupent les sites tétraédriques et les cations de cobalt Co^{3+} occupent la moitié des sites octaédriques.

L'oxyde de cobalt (II,III) se décompose en oxyde de cobalt(II) CoO aux environs de $900\text{ }^\circ\text{C}$. Ce composé est réduit en cobalt élémentaire par des réducteurs tels que le coke ou encore l'aluminium. Il est insoluble dans l'acide chlorhydrique $\text{HCl}_{(\text{aq})}$, l'acide nitrique HNO_3 et l'eau régale, mais est soluble dans l'acide sulfurique H_2SO_4 concentré et l'hydrogène sulfate de potassium KHSO_4 fondu.

Ce composé est considéré comme cancérigène et mutagène.

L'oxyde de cobalt (II,III) est un intermédiaire important dans la production de cobalt métallique. On l'obtient par grillage et lixiviation de différents minerais de cobalt, essentiellement des sulfures et des arséniures ; il est réduit en cobalt élémentaire à l'aide de carbone ou par procédé aluminothermique.

Il peut être utilisé comme catalyseur pour l'oxydation de l'ammoniac de NH_3 en acide nitrique HNO_3 , ce qui revient bien moins cher que les alliages de platine utilisés habituellement. L'inconvénient est la sélectivité plus faible des catalyseurs à base d'oxyde de cobalt (II,III). Comme d'autres composés du cobalt, c'est également un pigment bleu utilisé pour la coloration des céramiques.

➤ Propriétés chimiques

Formule : Co_3O_4

Masse molaire : $240,7972 \pm 0,0009\text{ g/mol}$

Co 73,42 %, O 26,58 %,

➤ **Propriétés physiques**

T° fusion décomposition à environ 900 °C

Masse volumique 6,97 g·cm⁻³ à 20 °C

I-8-1-Propriétés structurales et synthèse des oxydes de cobalt :

Dans la technologie du verre, les ions de cobalt sont connus pour agir comme des agents favorisant le processus de cristallisation. Bien évidemment, leur influence sur les caractéristiques structurales des verres dépend de la composition des verres. Les ions cobalt existent dans deux états de valence stables, Co²⁺ et Co³⁺ dans les oxydes vitreux [104]. La concentration relative de ces deux types d'ions influence fortement la structure et les propriétés du verre hôte, comme montré récemment pour un verre de type boro phosphate [105].

Les liaisons chimiques qu'établissent ces ions avec leur environnement proche conduisent à l'observation de deux phases oxydées, CoO et Co₃O₄.

D'un point de vue thermodynamique, la phase Co₃O₄, dite oxyde de spinelle, est la forme la plus stable de l'oxyde de cobalt à température ambiante [106]. Les deux oxydes cristallisent dans une phase de type cubique, avec des paramètres de maille très différents (Tableau I-2).

Oxyde de cobalt	Groupe de symétrie	Maille	Paramètre de maille(nm)
CoO	Fm3m	Cubique	0.425
Co ₃ O ₄	Fd3m	Cubique	0.808

Tableau I-2: paramètres structuraux des mailles de CoO et Co₃O₄ [107]

Pour l'oxyde de type CoO, les ions Co^{2+} sont entourés par six atomes d'oxygène (Figure I-15_a) [108]. Signalons qu'il existe également une phase wurtzite (structure hexagonale compacte) moins stable [109]. Les nano cristaux de CoO possèdent des propriétés magnétiques, que ne possède pas le CoO sous forme massive [110-111]. La synthèse de nano cristaux d'oxyde de cobalt, de taille et forme uniformes, a fait l'objet, récemment, de nombreuses publications, avec des applications potentielles dans les domaines de la catalyse ou la détection gazeuse entre autres [112-113]. Il existe différents procédés expérimentaux (surtout chimiques) pour synthétiser des nano cristaux de type CoO : décomposition thermique et chimique dans des solvants organiques [114-115] ou encore co-précipitation [116].

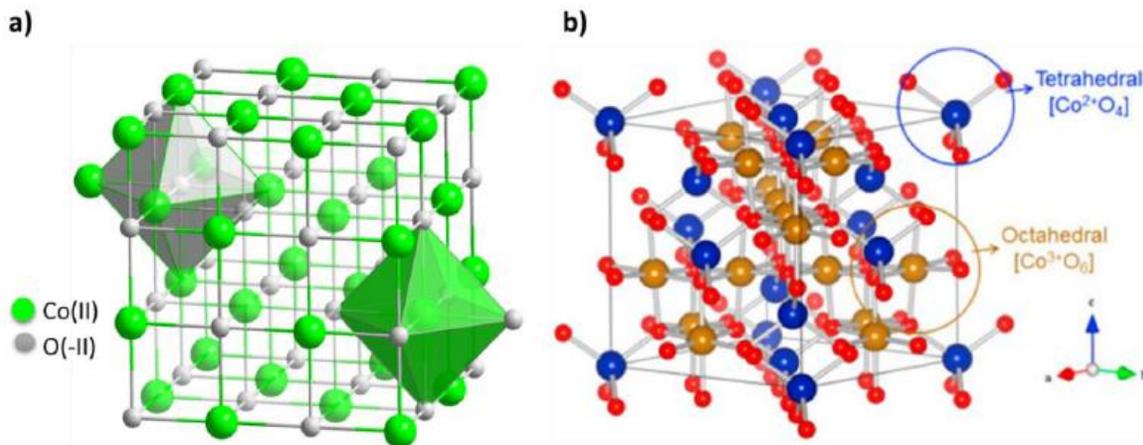


Figure I-15 : structure cristalline a) de CoO et b) de Co_3O_4

Pour l'oxyde de type Co_3O_4 , les ions Co^{2+} et Co^{3+} peuvent occuper deux types de site [117] dans la maille cubique (Figure I-15-b)):

- sites tétraédriques pour les ions Co^{2+}
- sites octaédriques pour les ions Co^{3+}

Les ions Co^{2+} possèdent un moment magnétique permanent que ne possèdent pas les ions Co^{3+} . L'oxyde Co_3O_4 se comporte comme un antiferromagnétique qu'il soit sous forme massive ou de nano cristaux : seule la température de Néel TN (en dessous de laquelle le matériau est

antiferromagnétique) diffère faiblement avec $T_N \approx 30$ K pour l'oxyde de cobalt massif et $T_N \approx 26$ K pour les nano cristaux d'oxyde de cobalt [107].

Les applications potentielles de l'oxyde de cobalt Co_3O_4 synthétisé à l'échelle nanométrique sont essentiellement la détection ultrasensible de gaz [118] et la catalyse [119]. Différentes techniques de synthèse de nano cristaux de Co_3O_4 ont été rapportées très récemment dans la littérature telles que : méthode sol-gel [120], dépôt chimique en phase vapeur [121], synthèse électrochimique [122], etc.

Certains efforts ont été concentrés sur la synthèse contrôlée de Co_3O_4 nanocristallin avec de nouvelles morphologies telles que des cubes [123], des barres [124], des fils [125], des tubes [126] et des feuilles [127]. Bien que la synthèse de Co_3O_4 nanocristallin ait beaucoup progressé, la synthèse de Co_3O_4 avec une taille de particule et une morphologie contrôlées reste un défi.

Il faut noter cependant que la croissance de nano cristaux d'oxyde de cobalt, sous forme CoO ou Co_3O_4 , dans des lames de verre sodo calcique n'a pas encore, à ma connaissance, été reportée dans la littérature.

Bibliographie :

- [1] S.Satta, Mémoire de fin d'étude en Master, université de Biskra,(**2014**).
- [2]Taibi Yasmina, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba, (**2010**).
- [3]Harper, C.A., handbook of ceramics, glasses, and diamonds 2001: McGRAW-HILL.
- [4] H. Scholze, Le Verre. Nature, structure et propriétés, Institut du Verre, PARIS, (**1980**).
- [5] W.H. Zachariasen, The atomic arrangement in glass, J. Am. Chem. Soc., 54, 3841-3851 (**1932**).
- [6] B.E.Warren, X-ray determination of structure of liquid and glass, Jour. Appl. Phys. 8, 10, 654-655. (**1937**)
- [7] B.E. Warren, The basic principles involved in the glassy state, Jour. Appl. Phys., 13, 602-610. (**1942**)
- [8] B.E. Warren, J. Am. Ceram. Soc. 24, 256 (**1941**).
- [9] B.E. Warren, , H. Krutter et O Morningstar, J. Amer. Cer. Soc., 19, 202, (**1936**)
- [10] G.N. Greaves, "EXAFS and the structure of glass", J. Non. Cryst. Solids., 71 (1-3), p 203-217 (**1985**).
- [11] G. E. Brown Jr., G. A. Waychunas, C. W. Ponader, W. E. Jackson, D. A. McKeown, J. Phys. (Paris) 47 C-8,661 (**1986**).
- [12] G. N. Greaves, Glass Science and Technology, 4A, Ed. D. R. Uhlmann and N. J. Kreidl (Academic Press, London, (**1990**)).
- [13] A. C. Wright, G. Etherington, J. A. Erwin-Desa, R. N. Sinclair, J. Phys. (Paris) 43 C-9 (**1982**) .
- [14] M. E. Milberg, C. R. Peters, Phys. Chem. Glasses 10 (**1969**) .
- [15] I. Yasui, H. Hasegawa, M. Imaoka, Phys. Chem. Glasses 24 (**1983**) .
- [16] C. Huang, A. N. Cormack, J. Chem. Phys. 93 (**1990**) .
- [17] C. Huang, A. N. Cormack, J. Chem. Phys. 95 (**1991**) .
- [18] V.M. Goldschmidt, Geochemical distribution laws of the elements, Skrifter. Norske. Videnskaps. Akad., (Oslo), I. Matemat. Naturv.klass., N° 8, 7, (**1927**).
- [19] A.R. Cooper & W.H. Zachariasen, J. Non-Cryst. Solids&, 49 (**1982**).
- [20] W.H. Zachariasen, J. Am. Chem. Soc., 29, (**1932**).
- [21] J.E. Stanworth, properties of glass, Clarendon Press (1950) Oxford,(**1950**).
- [22] K.H. Sun, J. Am. Cer. Soc., 30, (**1947**).

- [23] I. Yasui, H. Hasegawa, M. Imaoka, *Phys. Chem. Glasses* 24 (1983).
- [24] V.M. Goldschmidt, *Geochemical distribution laws of the elements*, Skrifter. Norske.
- [25] A. R. Hilton, *Applied Optics*, 5 (12), (1966), p. (1877).
- [26] J. A. Savage, S. Nielsen, *Infrared Physics*, 5 (4), (1965).
- [27] R.K.Watts, M.de Wit, W.C.Holton, *Applied Optics*, 13, (1974) .
- [28] J.Zarzycki, *Materials Science and Technology*, 9, (1991).
- [29] V.Nazabal, P. N mec, J. Jedelský, C. Duverger, J. Le Person, J.L. Adam and M. Frumar, *Optical Materials*, 29, (2006).
- [30] Q.Liu, X.Zhao, K.Tanaka, A.Narazaki, K.Hirao, F.Gan, *OptCommun.* 198, (2001).
- [31] V.Balan, « Verres chalcogénures pour l'optique intégrée », Thèse de l'université de Montpellier II, (2003).
- [32] J.Keirsse, « Mise au point d'un biocapteur pour l'imagerie métabolique et la sécurité alimentaire », Thèse de l'université de Rennes1, (2003).
- [33] K.Michel, « Capteur optique à fibre infrarouge dédié à la détection et à l'analyse de la pollution de l'eau », Thèse de l'université de Rennes1, (2003).
- [34] H. Rawson, "Inorganic glass-forming systems", Academic Press (New York) (1976).
- [35] J.A.E. Desa, A.C. Wright, J. Wong & R.N. Sinclair, *J. Non. Cryst. Solids.*, 51 (1), (1982) 57-86.
- [36] H. Hu & J.D. Mackenzie, *J. Non. Cryst. Solids.*, 51 (2), (1982) .
- [37] M. Matecki, M. Poulain & M. Poulain, *J. Non. Cryst. Solids.*, 56 (1-3), (1983) .
- [38] M. Matecki & M. Poulain, *Mater. Sci. For.*, 32-33 (Halide Glasses 5), 167-172 (1988).
- [39] A. Jha & J.M. Parker, *Phys. Chem. Glasses.*, 32 (1), 1-12 (1991).
- [40] M. Matecki & M. Poulain, *J. Non. Cryst. Solids.*, 140 (1-3), 82-86 (1992).
- [41] J.L. Adam, C. Ricordel & B. Boulard, *Eur. J. Solid. State. Inorg. Chem.*, 35 (6-7), 509-518 (1998).
- [42] P. France, in: "Fluoride glass optical fibres", Applications", ed. P. W. France, Blackie, Glasgow, p. 238 (1990).
- [43] G. Heyne, "The preparation and properties of some beryllium fluoride glasses", *Angew. Chem.*, 46, 473-477 (1933).
- [44] K.H. Sun, "Fluoride glass", US Patent n°2466509, (1949).

- [45] M. Poulain & J. Lucas, Verres. réfractaires, 32 (4), 505-513 (1978).
- [46] M. Poulain, M. Poulain & J. Lucas, Revue de Chimie Minérale, 16 (4), 267-276 (1979).
- [47] K. Ohsawa & T. Shibata, J.Lightwave.Technol., LT-2(5), 602-606 (1984).
- [48] G. Mazé, in: "Fluoride Glasses", Applications and Prospects, ed. A. Comyns, J. Wiley & Sons, Chichester, p. 201 (1989).
- [49] A. Lecoq and M. Poulain, Verres Réfract. 34, 333 (1980).
- [50] M.A. Esnault- Grodemouge et al. Mater. SCi. Forum 5, 241 (1980).
- [51] G. Mazé, V. Cardin and M. Poulain, Proc. SPIE 618, 58 (1988).
- [52] M. Poulain, M. Poulain & G. Mazé, French Patent n°2478618, (18 Mars 1980).
- [53] A. Boutarfaia, M. Poulain, Ann, Chim, Sci, Mat. 28, 95-108 (2003).
- [54] Y. Messaddeq, A Delben, M.A. Aegerter, A. Soufiane & M. Poulain, J. Mater. Res., 8(4),885-889 (1993).
- [55] A. Soufiane & M. Poulain, J. Non-Cryst. Solids., 161(1-3), 206-209 (1993).
- [56] J. P. Miranday, C. Jacobani, R. De pape - Rev. Chim. Min. 16, 277 (1979).
- [57] J. P. Miranday, C. Jacoboni and R. De Pape, J. Non-Cryst. Solids 43, 393 (1981).
- [58] C. Jacoboni, A. Le Bail & R. De Pape, Glass.Technol., 24(3), 164-167 (1983).
- [59] J.P. Miranday, C. Jacoboni & R. De Pape, Revue de Chimie Minérale, 16(4), 277-282 (1997).
- [60] J. Lucas, J.Mater. Sci, 24 5 (1989)
- [75] Á. Révész, A. Concustell, L.K. Varga, S. Suriñach, M.D. Baró, Mat. Sci. and Eng., A 375–377 (2004).
- [61] H. Zhang, D.G. Naugle, App. Phys. Let. 60 (1992).
- [62] J. Koike, D.M. Parkin, M. Nastasi, J. of Mat. Res., 5 (1990).
- [63] A. Iljinis, D. Milcius, J. Dudonis, Vacuum 81 (2007).
- [64] C.A.C. Souza, J.E.May, A.T. Machado, A.L.R. Tachard, E.D. Bidoia, Surface CoatingsTechnology 190 (2005).
- [65] G. O. Dubajic, thèse de l'université de Bordeaux 1, (2008).
- [66] A. Inoue, Acta Materialia, 48 (2000).
- [67] A.Inoue, Takeuchi A., Materials and Science Engineering A 375-377 (2004).
- [68] Wang W.H., Dong C., Shek C.H., Materials and Science Engineering R 44 (2004)
- [69] F. Auzel, "Rare earths in fluoride glasses", Mat. Sci. Forum., 67-68 (Halide Glasses VI),

(1991).

[70] L. Wen, G. Jijian, J. Am. Ceram. Soc. Bull. 80, 3, 62. (2001)

[71] A.J.Leadbetter, A.C.Wright, A.J. Apling: "Neutron scattering in amorphous solids". In: [188].

[72] J. Zarzycki, "Les Verres et l'Etat Vitreux", Edition Masson (Paris), (1982).

[73] A. El Kadrani, Thèse de l'université de bordeaux1 (2003).

[74] W.H. Dumbaugh& J.C. Lapp, J. Am. Ceram. Soc., 75 (9), (1992).

[75] R. El Mallawany, J. Mater. Sci.: Materials in Electronics, 6 (1), (1995) .

[76] J.S. Wang, E.M. Vogel & E. Snitzer, Optical. Mater., 3 (3), (1994) .

[77] A. Winter, Verres. Réfractaires., 36 (2), (1982) .

[78] W.H. Dumbaugh, Phys. Chem. Glasses., 19 (6), (1978).

[79] B.G. Aitken & M.J. Dejneka, PCT Int. Appl., (2001).

[80] W. H. Zachariassen, "Atomic Arrangement in Glass", J. Am. Chem. Soc- 54 (1932) .

[81] H. Masuda, Y. Ohta and K. Morinaga, J. Japan Inst. Metals 59(1) (1995).

[82] H. Hasegawa, M. Sone and M. Imaoka, Phys. Chem. Glasses 19(2) (1978).

[83] J.F. Bednarik and J.A. Neely, Glastechn. Ber. 55 (1982).

[84] K. Terashima, T. Hashimoto, T. Uchino, S-H. Kim and T. Yoko, J. Ceram. Soc.Japan 104(11) (1996).

[85] Y.P. Kutsenko, I.D. Turyanitsa and D.V. Chepur, Fiz.-Khim. Stekla 5(4) (1978).

[86] P.J. Miller and C.A. Cody, Spectrochim. Acta 38A(5) (1982).

[87] B. Dubois, J. J. Videau, J. Portier, J. Non- Cryst. Solids 88 (1986).

[88] E. Kordes, Z. Phys. Chem., B 43 (1939) .

[89] W. A. Hedden et B. W. King, J. Am. Ceram. Soc. 39 (1956).

[90]. A. Winter, Verres Refract., 36 (1982) 353.brevet francais n°1544060 (18decembre, 1967).

[91]. M. M. Ahmed et D. Polland, Glass Techn, 28 (1987).

[92]. M. P. Glénot, Thèse de l'université de Rennes, (1999).

[93]. M. Legouera, Thèse de l'université d'Annaba(2004).

[94] F.Rahal, Memoire de majister de l'université de Biskra (2006).

- [95] Orman, these de l'université de warwik.
- [96] S.E. Golunski and D. Jackson, *Appl. Catal.* 48 (1989).
- [97] J.A. Johnson, D. Holland, J. Bland, C.E. Johnson and M.F. Thomas, *J. Phys :Condens. Matter* 15 (2003) .
- [98] M. P. Glénot, Thèse de l'université de Rennes, (1999).
- [99] P. A. Cox, *The Electronic Structure and Chemistry of Solids*, Oxford University Press, (1987).
- [100] S.A. Jones, J. Fenerty and J. Pearce, *Thermochim. Acta* 114 (1987).
- [101] P.W. Centers, *J. Solid State Chem.* 72 (1988).
- [102] V.G. Trofimov, A.I. Sheinkman and G.V. Kleshchev, *Izv. Vyssh. Uchebn .Zaved. Fiz.* 3 (1973) .
- [103] S.E. Golunski, T.G. Nevell and M.I. Pope, *Thermochim. Acta* 51 (1981).
- [104] M. Tyagi, P. Kumar, et D. Kumar, « Modelling and analysis of barriers for supply chain performance measurement system », *Int. J. Oper. Res.*, 28, (p. 392-414),(2017).
- [105] R. LucacelCiceo, M. Todea, R. Dudric, A. Buhai, et V. Simon, « Structural effect of cobalt ions added to a borophosphate-based glass system », *J. Non-Cryst. Solids*, 481, (p. 562-567), (2018).
- [106] Y. Li, W. Qiu, F. Qin, H. Fang, G. Hadjiev, D. Litvinov, et J. Bao , « Identification of Cobalt Oxides with Raman Scattering and Fourier Transform Infrared Spectroscopy », *J. Phys. Chem. C*, 120, (p. 4511-4516),(2016).
- [107] P. Dutta, M. S. Seehra, S. Thota, et J. Kumar, « A comparative study of the magnetic properties of bulk and nanocrystalline Co_3O_4 », *J. Phys. Condens. Matter*, 20, (p. 015218), 2008.
- [108] S. Greenwald, « The antiferromagnetic structure deformations in CoO and MnTe », *Acta Crystallogr.*, 6, (p. 396-398), (1953).
- [109] A. V. Ravindra, B. C. Behera, et P. Padhan, « Laser Induced Structural Phase Transformation of Cobalt Oxides Nanostructures », *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 14, (p. 5591-5595),(2014).
- [110] W. L. Roth, « Magnetic Structures of MnO , FeO , CoO , and NiO », *Phys. Rev.*, 110, (p. 1333-1341), (1958).

- [111] L. Wang, K. Vu, A. Navrotsky, R. Stevens, B. F. Woodfield, et J. Boerio-Goates, « Calorimetric Study: Surface Energetics and the Magnetic Transition in Nanocrystalline CoO », *Chem. Mater.*, 16, (p. 5394-5400), (2004).
- [112] J. Jiang, J. Liu, R. Ding, X. Ji, Y. Hu, X. Li, A. Hu, F. Wu, Z. Zhu, et X. Huang, « Direct Synthesis of CoO Porous Nanowire Arrays on Ti Substrate and Their Application as Lithium-Ion Battery Electrodes », *J. Phys. Chem. C*, 114, (p. 929-932), (2010).
- [113] B. Rivas-Murias et V. Salgueiriño, « Thermodynamic CoO–Co₃O₄ crossover using Raman spectroscopy in magnetic octahedron-shaped nanocrystals », *J. Raman Spectrosc.*, 48, (p. 837-841), (2017).
- [114] W. S. Seo, J. H. Shim, S. J. Oh, E. K. Lee, N. H. Hur, et J. T. Park, « Phase- and Size-Controlled Synthesis of Hexagonal and Cubic CoO Nanocrystals », *J. Am. Chem. Soc.*, 127, (p. 6188-6189), (2005).
- [115] M. Ghosh, E. V. Sampathkumaran, et C. N. R. Rao, « Synthesis and Magnetic Properties of CoO Nanoparticles », *Chem. Mater.*, 17, (p. 2348-2352), (2005).
- [116] J. B. Wu, J. P. Tu, X. L. Wang, et W. K. Zhang, « Synthesis of nanoscale CoO particles and their effect on the positive electrodes of nickel–metal hydride batteries », *Int. J. Hydrog. Energy*, 32, (p. 606-610), (2007).
- [117] W. L. Smith et A. D. Hobson, « The structure of cobalt oxide Co₃O₄ », *Acta Crystallogr. B*, 29, (p. 362-363), (1973).
- [118] W. Y. Li, L. N. Xu, et J. Chen, « Co₃O₄ Nanomaterials in Lithium-Ion Batteries and Gas Sensors », *Adv. Funct. Mater.*, 15, (p. 851-857), (2005).
- [119] T. Maruyama et S. Arai, « Electrochromic Properties of Cobalt Oxide Thin Films Prepared by Chemical Vapor Deposition », *J. Electrochem. Soc.*, 143, (p. 1383-1386), (1996).
- [120] F. Švegl, B. Orel, I. Grabec-Švegl, et V. Kaučič, « Characterization of spinel Co₃O₄ and Li-doped Co₃O₄ thin film electrocatalysts prepared by the sol-gel route », *Electrochimica Acta*, 45, (p. 4359-4371), (2000).
- [121] J. L. Gautier, E. Rios, M. Gracia, J. F. Marco, et J. R. Gancedo, « Characterisation by X-ray photoelectron spectroscopy of thin Mn_xCo_{3-x}O₄ (1 ≥ x ≥ 0) spinel films prepared by low-temperature spray pyrolysis », *Thin Solid Films*, 311, (p. 51-57), (1997).

[122] R. V. Kumar, Y. Diamant, et A. Gedanken, « Sonochemical Synthesis and Characterization of Nanometer-Size Transition Metal Oxides from Metal Acetates », *Chem. Mater.*, 12, (p. 2301-2305), (2000).

[123] T. He, D. Chen, X. Jiao, Y. Wang, et Y. Duan, « Solubility-Controlled Synthesis of High-Quality Co₃O₄ Nanocrystals », *Chem. Mater.*, 17, (p. 4023-4030), (2005).

[124] H. Zhang, J. Wu, C. Zhai, X. Ma, N. Du, J. Tu et D. Yang, « From cobalt nitrate carbonate hydroxide hydrate nanowires to porous Co₃O₄ nanorods for high performance lithium-ion battery electrodes », *Nanotechnology*, 19, (p. 035711), (2008).

[125] Y. Li, B. Tan, et Y. Wu, « Mesoporous Co₃O₄ Nanowire Arrays for Lithium Ion Batteries with High Capacity and Rate Capability », *Nano Lett.*, 8, (p. 265-270), (2008).

[126] X. W. Lou, D. Deng, J. Y. Lee, J. Feng, et L. A. Archer, « Self-Supported Formation of Needlelike Co₃O₄ Nanotubes and Their Application as Lithium-Ion Battery Electrodes », *Adv. Mater.*, 20, (p. 258-262), (2008).

[127] L. Li, Y. Chu, Y. Liu, J. Song, D. Wang, et X. Du, « A facile hydrothermal route to synthesize novel Co₃O₄ nanoplates », *Mater. Lett.*, 62, (p. 1507-1510), (2008).

Chapitre II
Méthodes de caractérisation

II-1 Introduction :

Plusieurs paramètres importants doivent être pris en considération avant de passer à l'étape de l'élaboration d'un verre : le type de verre que nous souhaitons obtenir, le choix des produits de départ et leur pureté, le creuset approprié, les réactions chimiques et les échanges qui peuvent se produire avec l'atmosphère pendant la fusion des composants avant l'obtention du verre.

Dans les paragraphes qui vont suivre nous évoquerons toutes les précautions prises lors de la préparation des verres, nous donnons une description détaillée de leur synthèse et les différentes techniques utilisées pour l'étude de leur propriétés thermiques et pour une étude vibrationnelle et structurale.

II-2 Procédure expérimentale :

II-2-1 Produits de départ :

Les produits chimiques de départ utilisés pour la synthèse de nos verres sont des produits commerciaux en poudre. Le tableau II-1 rassemble la liste des fournisseurs ainsi que la pureté et la masse molaire la température de fusion de produits de base.

Produit	Densité (g/cm ³)	Pureté (%)	la masse molaire (g/mol)	Température de fusion(°C)
Sb ₂ O ₃	5,2	>97	291,42	656
K ₂ CO ₃	2,43	>99	138,21	891
Co O ₃	6,11	>99,5	240,8	895

Tableau II-1: caractéristiques physicochimique des produits de départ

II-2-2 Choix du creuset :

Le choix du creuset dépend aussi bien de la composition du verre à savoir la température de fusion du mélange et le temps de fusion, mais également de la réactivité des produits de départ avec le creuset lui-même.

Nous avons utilisé le creuset en verre soda calcique dans l'étape d'exploration de nouveaux systèmes vitreux. Si la fusion du mélange n'est pas atteinte on fera recours aux creusets de silice, qui peuvent résister à des températures de fusion supérieure.

Dans tous les cas, le creuset de silice ne présente aucune dégradation chimique.

Ce dernier est très utilisé après nettoyage dans une solution d'acide fluorhydrique.

Les tubes soda-calciques sont déformés lors de la synthèse des verres, ils sont jetés après usage.

II-2-3 Synthèse:

Le verre est préparé à partir d'un mélange de 5g dans la plupart de synthèse des verres, L'erreur commise sur les pesées étant 0.1mg. L'oxyde d'antimoine et les autres oxydes sont pesés selon leurs pourcentages stœchiométriques à l'aide d'une balance automatique de type KERN Figure (II-1). Le mélange est ensuite mis dans des creusets soda calcique pour ensuite procéder à la synthèse du verre.



Figure II-1:Balance KERN

➤ **La fusion de verre:**

Le creuset est chauffé à température voisinant 900°C sur une flamme d'un bec benzène. L'oxyde de potassium qu'est ajouté sous forme de carbonate donnant lieu a des composés oxydes par dégagement de CO_2 , visible sous forme de fumée après barbotage dans le bain de fusion. La durée de chauffe est environ de 4-5 minutes compté dès la fusion totale du bain - visible à travers le creuset- cela permet l'homogénéisation du fondu et la disparition des bulles d'air visibles et dissolution de toute la poudre collées sur les bords du creuset. Le fondu est ensuite coulé sur une plaque de laiton. L'obtention des matériaux vitreux dépend de la vîtes de refroidissement du bain fondu, pour cela, deux modes de trempe sont généralement utilisées:

- a. le liquide fondu est coulé sur une plaque de laiton puis rapidement laminé par une autre plaque. Le verre obtenu sera sous forme de lamelle de 0.5 mm d'épaisseur.
- b. Le liquide fondu est coulé sur une plaque de laiton préalablement chauffé à une température voisinant la température de transition vitreuse (T_g), suivie instantanément d'un recuit dans une étuve; La durée de chauffe est environ quatre heures à une température égale à $T_g-20^{\circ}\text{C}$.

➤ **Recuit du verre:**

Le recuit pendant plusieurs heures à la température voisinant à température de transition vitreuse est le traitement thermique qui permet d'éliminer les contraintes résiduelles dans le verre.

La méthode consiste à réchauffer le verre à l'état solide (c'est-à-dire au dessous de T_g), pondent un temps suffisant pour permettre l'élimination des contraintes initialement présentes.

Puis on refroidi avec une vitesse suffisamment lente jusqu'à atteindre l'ambiante. On a utilisé une étuve de type Heraeus qui a une température maximale de 310°C voir la Figure (II-2).



Figure II-2: Etuve de type Heraeus.

➤ **Polissage de verre:**

Les mesures optiques nécessitent d'avoir des échantillons très bien polis et surtout avoir des surfaces bien parallèles. Tous nos verres ont été polis manuellement à l'aide des polisseuses. Premièrement, on a utilisé une machine de type Presi voir la figure (II-3) à l'aide de papiers abrasifs en graduation de différentes granulométries sont utilisés successivement (« 400 », « 1200 » du plus grossier au plus fin).



Figure II-3: Polisseuse de type Presi.

II-3- Méthodes de caractérisation des verres:

II-3-1- Spectroscopie vibrationnelle infrarouge:

➤ **Présentation:**

La Spectroscopie Infrarouge est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Une source émet un rayonnement infrarouge sur un échantillon, le spectromètre mesure alors les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe, et mesure les intensités de l'absorption. On obtient alors des bandes d'absorption, résultant de modes vibrationnels intramoléculaires qui absorbent le rayonnement infrarouge dans des régions particulières, permettant l'identification de groupes fonctionnels, et ainsi l'identification du matériau.

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. 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.



Figure II.4 : spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier FTIR-Shimadgu 8400S

➤ Principe :

Les spectres ont été réalisés en transmission infrarouges à l'aide d'un spectromètre Brucker . Le domaine de mesure s'étend de 4000 à 400 cm^{-1} avec une résolution de 4 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 (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 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 4mm de rayon pour 1mm d'épaisseur, elle est introduite dans l'appareil de mesure d'absorption dans l'infrarouge pour déterminer sa transmittance dans la région de longueur d'onde voulue. Le bromure de potassium est utilisé comme support solide puisqu'il ne présente pas de bandes d'absorption dans l'intervalle de mesure sélectionné.

La position des bandes d'absorption sont exprimées en énergie (ou nombre d'onde) en cm^{-1} [1].

➤ Fonctionnement du spectromètre FT-IR:

Un spectromètre FT-IR comporte essentiellement cinq parties (Figure II-5) :

- Une source lumineuse
- Un dispositif permettant de générer les interférences : l'interféromètre (voir descriptions ci-après).
- Un compartiment échantillon qui permet d'accueillir plusieurs types d'accessoires (porte-échantillon) dépendant du mode de mesures utilisé (réflexion ou transmission).
- Un détecteur ou capteur photosensible : le spectromètre FT-IR peut comporter un ou plusieurs détecteurs.
- Enfin, le convertisseur analogique numérique qui interroge le détecteur à des intervalles réguliers et transforme le signal analogique en un signal numérique manipulable par le système informatique.

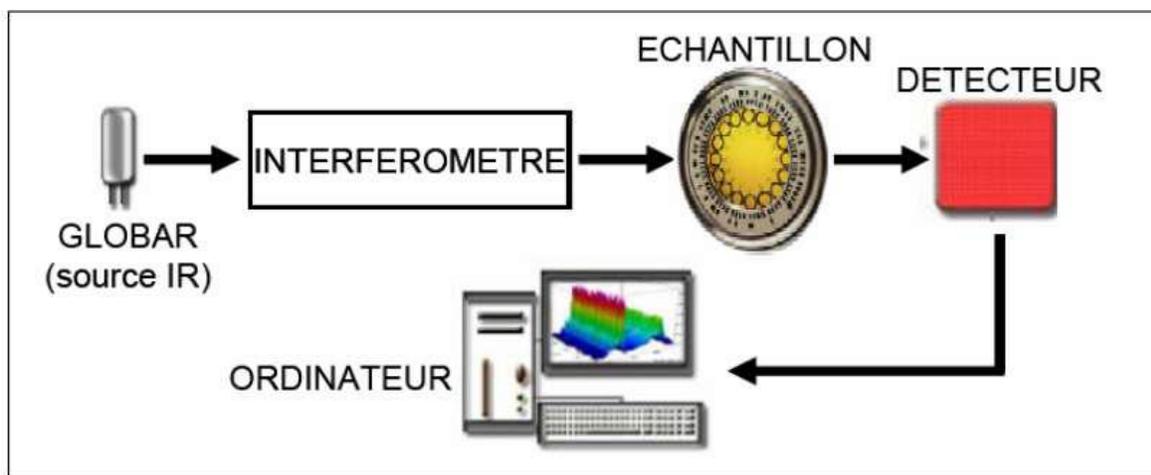


Figure II-5 : Schéma de principe d'un spectromètre FT-IR

➤ **Génération du spectre FT-IR :**

Le processus de génération du spectre de l'échantillon comporte 4 étapes (Figure II-6): 1- enregistrement d'un interféro gramme simple-faisceau de référence sur le support porté échantillon

2 - enregistrement d'un interféro gramme simple-faisceau de l'échantillon

3 - transformation de Fourier inverse des interféro grammes et opérations post Fourier

4 - calcul du spectre d'absorbance (ou de transmittance) à partir des spectres simple faisceau

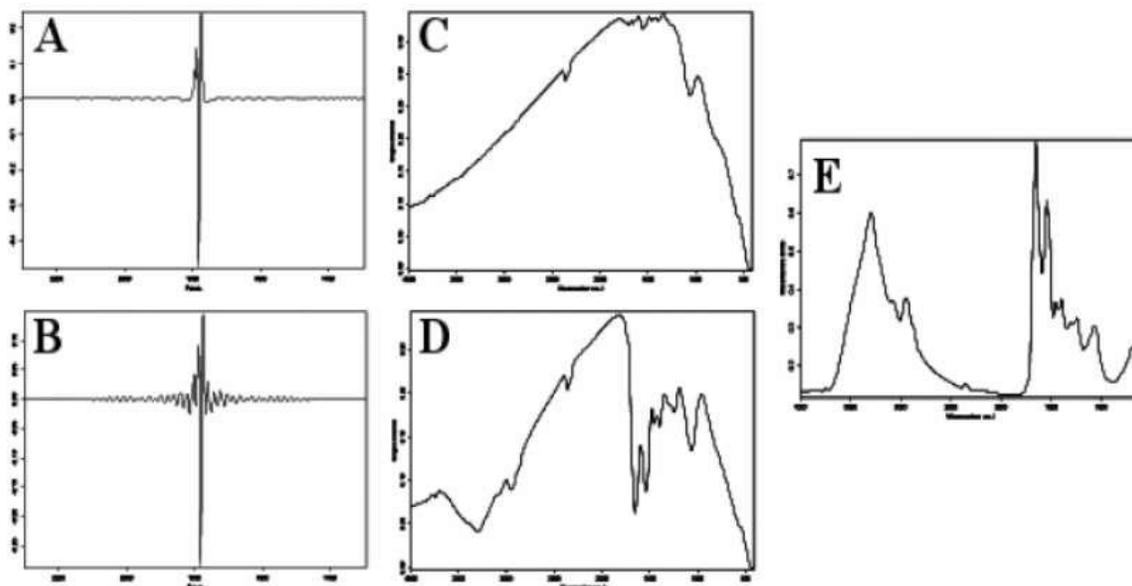


Figure II-6 : Génération du spectre FT-IR

- (A) Interféro gramme de référence
- (B) Interféro gramme échantillon
- (C) Spectre simple faisceau de référence
- (D) Spectre simple faisceau échantillon
- (E) Spectre en absorbance

➤ **Résolution spectrale :**

La notion est illustrée sur la figure II-7. Un écart d entre deux bandes sur l'échelle des nombres d'onde est observable lorsqu'une modulation périodique de $1/d$ est constatée sur l'interféro gramme : pour obtenir une séparation correcte de d entre deux bandes dans le domaine des nombres d'onde, il faut au minimum mesurer l'interféro gramme sur une distance $x=1/d$. Par exemple, une résolution spectrale de 4 cm^{-1} demandera au minimum un déplacement x du miroir mobile de $0,25\text{ cm}$. En conclusion, plus on augmente le parcours du miroir mobile, plus on augmente la résolution spectrale [2].

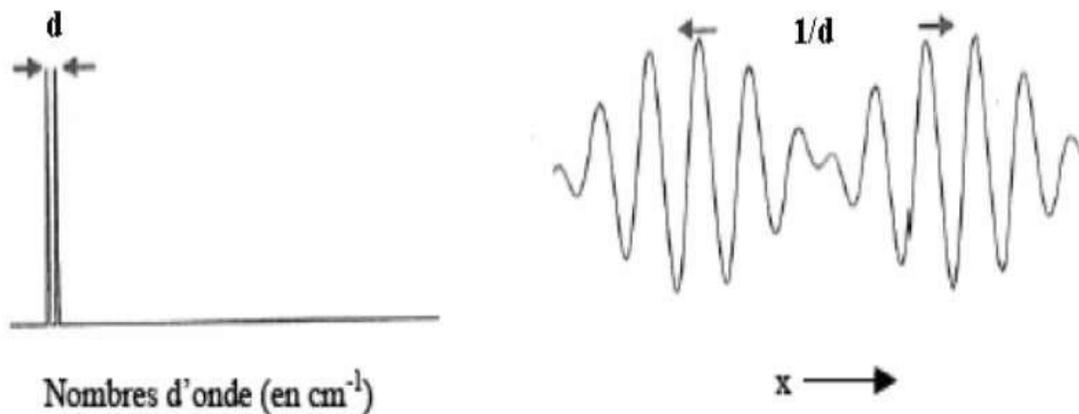


Figure II-7 : 2 signaux spectraux espacés de d et leur interférogamme.

II-3-2- La spectroscopie d'absorption UV-visible :

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance (ou densité optique) d'une substance chimique en solution limpide, en utilisant une lumière sensiblement monochromatique. On peut ainsi, par exemple, déterminer la concentration d'une substance en mesurant l'absorption relative de la lumière par rapport à celle d'une

substance de concentration connue. Cette méthode d'analyse est intéressante car elle permet de travailler sur de faibles quantités de substance, de manière non destructrice vis-à-vis de l'échantillon. Elle s'applique à un très grand nombre de dosages. On peut aussi l'utiliser pour déterminer la concentration précise d'un composé absorbant à partir de son coefficient d'extinction molaire, notamment pour les acides nucléiques et les protéines.

Lorsqu'une lumière d'intensité I_0 passe à travers une solution, une partie de celle-ci est absorbée par le(s) soluté(s). L'intensité I de la lumière transmise est donc inférieure à I_0 . On définit l'absorbance A de la solution comme :

$$A = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right)$$

L'absorbance est une valeur positive, sans unité. Elle est d'autant plus grande que l'intensité transmise est faible.

La relation de Beer-Lambert décrit que, à une longueur d'onde λ donnée, l'absorbance d'une solution est proportionnelle à la concentration des espèces de la solution et à la longueur du trajet optique (distance sur laquelle la lumière traverse la solution). Ainsi, pour une solution contenant une seule espèce absorbante :

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda \cdot c \cdot l$$

A_λ est l'absorbance de la solution pour une longueur d'onde λ ε_λ (en $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$) est le coefficient d'extinction molaire de l'espèce absorbante en solution à cette longueur d'onde c (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) est la concentration de l'espèce absorbante l (en cm) est la longueur du trajet optique. La loi de Beer-Lambert est additive. Ainsi, pour une solution contenant plusieurs espèces absorbantes, l'absorbance de la solution est la somme de leurs absorbances.



Figure II-8 : la spectroscopie UV – Visible

➤ **Principe de la spectroscopie UV – Visible :**

L'interaction électromagnétique est l'une des interactions concernées par ce modèle unifié. Elle rend compte de l'interaction entre une onde électromagnétique et une particule chargée. L'interaction matière-rayonnement en est une illustration parfaite. A l'échelle atomique, la matière n'étant pas continue mais constituée d'assemblage de particules élémentaires, l'énergie ne l'est pas non plus et ne peut prendre que des valeurs discrètes. L'énergie totale d'un édifice atomique peut se mettre sous la forme de la somme suivante :

$$E = E_{\text{él}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{tra}}$$

E_{él} : représente l'énergie électronique .

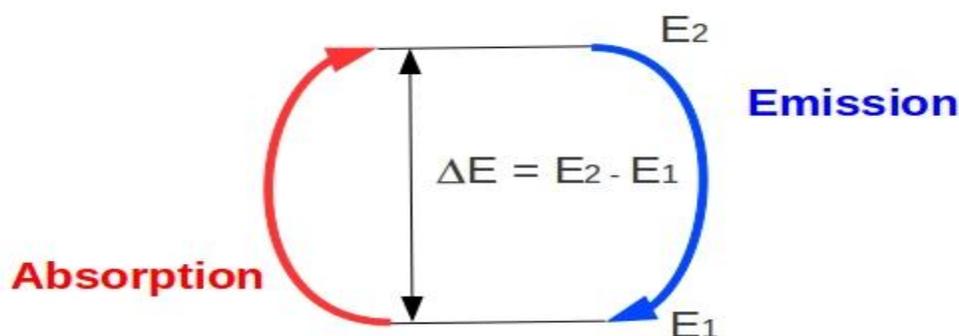
E_{vib} : l'énergie vibrationnelle .

E_{rot} : l'énergie rotationnelle .

E_{tra} : l'énergie de translation du système .

Les trois premières sont de nature quantique, et par conséquent quantifiées, alors que le terme E_{tra} correspond à un mouvement macroscopique du centre de gravité de l'édifice. Ce dernier n'est donc pas quantifié et peut prendre ses valeurs dans un continuum d'énergie. L'interaction électromagnétique caractérise l'aptitude d'un édifice atomique à voir son énergie modifiée par l'action d'un rayonnement électromagnétique. Soit un système atomique pouvant être caractérisé

par deux niveaux énergétiques quantifiés E_1 et E_2 (avec arbitrairement $E_1 < E_2$). Si le rayonnement électromagnétique permet de passer du niveau E_1 au niveau E_2 , le système doit acquérir de l'énergie. On parle alors d'absorption. A contrario, le passage du niveau E_2 au niveau E_1 conduit à une libération d'énergie, il s'agit d'émission. L'absorption ou l'émission d'énergie se fait alors sous forme d'onde électromagnétique, dont l'énergie dépend fortement de l'ordre de grandeur de la différence d'énergie entre les deux états, notée ΔE , et donc intrinsèquement de la nature des niveaux concernés



Lien entre l'absorption ou l'émission d'un rayonnement électronique et les niveaux d'énergie atomiques Dans le tableau ci-dessous sont rassemblés différents ordres de grandeur concernant les transitions énergétiques et le domaine des rayonnements électromagnétiques concernés.

Ordre de grandeur de ΔE (en eV)	1 - 10	0,1 - 1
Ordre de grandeur de ΔE (en kJ.mol^{-1})	100 - 1000	10 - 100
Longueur d'onde du rayonnement émis ou absorbé	300 - 800 nm	1 μm
Domaine spectral	UV - Visible	Infrarouge

Tableau II-2: Les ordres grandeurs des transitions énergétiques

Les ordres grandeurs des transitions énergétiques présentées dans le tableau II-2 précédent illustrent le fait que les niveaux rotationnels sont des sous-structures des niveaux vibrationnels, eux-mêmes sous-divisions des niveaux électroniques. Cette structuration complexe des niveaux énergétiques permet donc un très grand nombre de transitions sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique.

La fréquence ν du rayonnement émis ou absorbé et l'écart énergétique ΔE entre les niveaux initiaux et finaux sont reliés par la relation de Planck-Einstein : $\Delta E = h\nu$, avec h la constante de Planck ($h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ J.s).

Or, dans le vide, fréquence ν et longueur d'onde λ sont liées par la célérité de la lumière c : $\nu = c/\lambda$. On en déduit alors la relation entre ΔE et λ : $\Delta E = hc/\lambda$. On ne s'intéressera ici qu'aux transitions énergétiques absorbant ou

émettant dans l'UV - Visible, c'est-à-dire mettant en jeu des transitions entre niveaux électroniques (mais modifiant évidemment les sous-structures vibrationnelles et rotationnelles). Ces niveaux électroniques correspondant à différentes configurations électroniques, le mécanisme d'absorption sera ainsi dû à l'excitation d'électrons de valence et l'émission à leur désexcitation.

D'un point de vue expérimental, la longueur d'onde (ou la fréquence) d'un rayonnement électromagnétique absorbé est donc caractéristique de la différence d'énergie entre deux niveaux électroniques. La spectroscopie d'absorption, conduisant expérimentalement à la détermination des longueurs d'ondes absorbées, permet ainsi d'obtenir les écarts ΔE entre niveau électroniques et par conséquent des renseignements sur la structure électronique de l'édifice. On ne s'intéressera par la suite qu'à la spectroscopie d'absorption.

A_λ est l'absorbance de la solution pour une longueur d'onde λ ϵ_λ (en $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$) est le coefficient d'extinction molaire de l'espèce absorbante en solution à cette longueur d'onde λ c (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) est la concentration de l'espèce absorbante l (en cm) est la longueur du trajet optique La loi de Beer-Lambert est additive. Ainsi, pour une solution contenant plusieurs espèces absorbantes, l'absorbance de la solution est la somme de leurs absorbances.

II-3-3-Spectre d'excitation :

Les spectres d'excitation [5] ont été réalisés dans la gamme spectrale située entre 200 nm 530 nm à l'aide d'une lampe Xe (450 W, à spectre d'émission continu), le rayon incident passe par un double monochromateur Jobin-Yvon Gemini 180 qui permet de faire varier la longueur d'onde d'excitation. Les échantillons sont déposés sur une porte échantillon en cuivre ou en aluminium. Le monochromateur transmet le signal au Photomultiplicateur EMI 9789 qui convertit le rayonnement électromagnétique en courant électrique. Le dispositif expérimental de cette spectroscopie est illustré par la figure II-9.

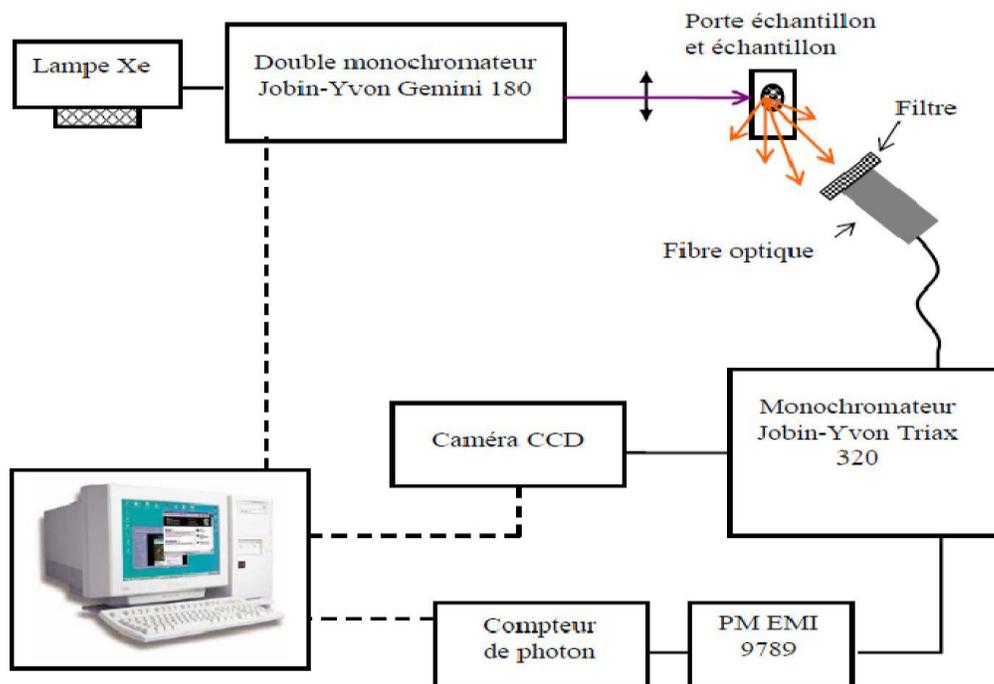


Figure II-9. Dispositif expérimental de la spectroscopie d'excitation et d'émission.

II-3-4- Spectre d'émission :

Les spectres d'émissions sont enregistrés par le même photomultiplicateur du même dispositif expérimental précédent qui n'est pas sensible à des longueurs d'ondes supérieures à 600 nm, ou par une caméra CCD dont la sensibilité peut atteindre 1000 nm. Pour l'acquisition des spectres d'émission, on utilise aussi des filtres optiques, (voir la figure II-9 en dessus).

Bibliographie :

- [1] Y.Tiabi, thèse de doctorat d'état de l'université de Annaba, **(2010)**
- [2] EL HAJJI &S.ZAYDOUN (U.M. V / FSR/ Master sciences analytiques)/ M9 / Cours de Spectroscopie Infrarouge/ .
- [3] A. Winter, Verres Réfract., 9, 147 **(1955)**.
- [4] A. Winter, Verres Réfract., 36 (2), 353 **(1982)**.
- [5] S. Hachani, Thèse de doctorat de l'Université de Annaba, **(2009)**.

Chapitre III
Résultats et discussions

III-1- Introduction :

Ce chapitre concerne l'étude d'un verre binaire à base d'oxyde d'antimoine, nous avons choisi pour cela, un oxyde jouant le rôle d'un formateur tel que l'oxyde d'antimoine et oxyde de potassium le système $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$.

L'introduction de l'oxyde de cobalt comme dopant permet des ondes la structure du verre Les échantillons élaborés sont soumis à plusieurs mesures physico-chimiques pour mesure de transmission optique dans les domaines infrarouge Des mesures spectroscopiques notamment pour les verres dopés cobalt ont été effectuées dans le domaine UV-Vis ainsi que des mesures de luminescence ont été faite sur des verres dopés CO.

ont également été effectuées afin de préciser le domaine de transparence de ces échantillons vitreux.

III-2-Domaine vitreux :

III-2-1- Systèmes Binaires :

Le domaine vitreux du système $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ représenté dans la figure III-1.

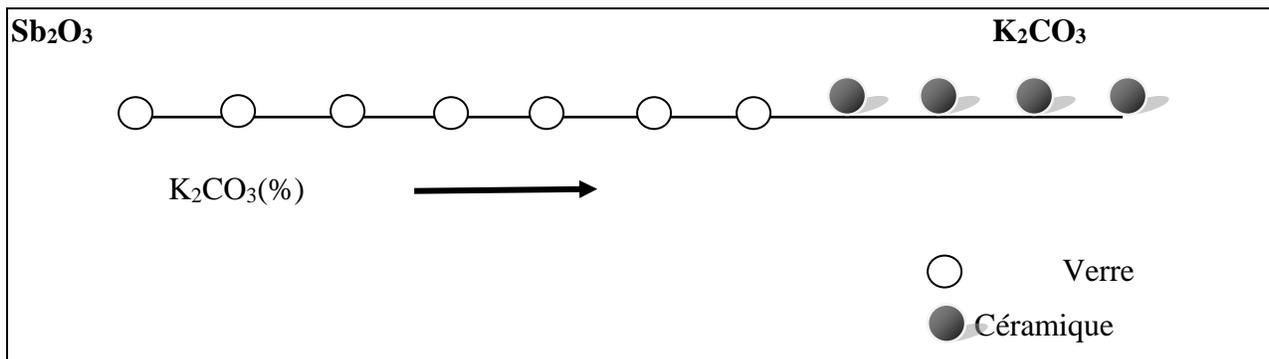


Figure III- 1: Domaine vitreux du système binaire $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$.

Des échantillons plus épais peuvent être obtenus par un refroidissement plus lent dans la majeure partie du domaine vitreux. Les échantillons de verre sont stables à l'atmosphère ambiante et peuvent être polis au papier abrasif.

Nous avons préparé une série de verres suivant la formulation suivante : $(100-x) \text{Sb}_2\text{O}_3-x \text{K}_2\text{CO}_3$ ($x= 10, 20, 30$ et 40). La nomenclature et les compositions des échantillons étudiés de ces séries sont indiqués dans le tableau III-1.

Verre	Sb_2O_3 (%)	K_2CO_3 (%)	CO_3O_4 (%)
SKC10	90	10	0,025
SKC20	80	20	0,025
SKC30	70	30	0,025
SKC40	60	40	0,025

Tableau III -1 : Compositions des échantillons étudiés

III-3 -Résultats :

Dans la série de verres de système $(100-x) \text{Sb}_2\text{O}_3-x \text{K}_2\text{CO}_3$, l'oxyde d'antimoine est remplacé par l'oxyde de potassium. Sont les acronymes donnés aux verres $(100-x) \text{Sb}_2\text{O}_3-x \text{K}_2\text{CO}_3$ pour lequel le taux de substitution x est exprimé pourcentage molaire (% mol.). La couleur d'échantillon SKC10 est violé et Dégradé de couleur bleue avec l'augmentation de la quantité de K_2CO de les échantillons SKC20 SKC30 SKC40 (figure III-2)

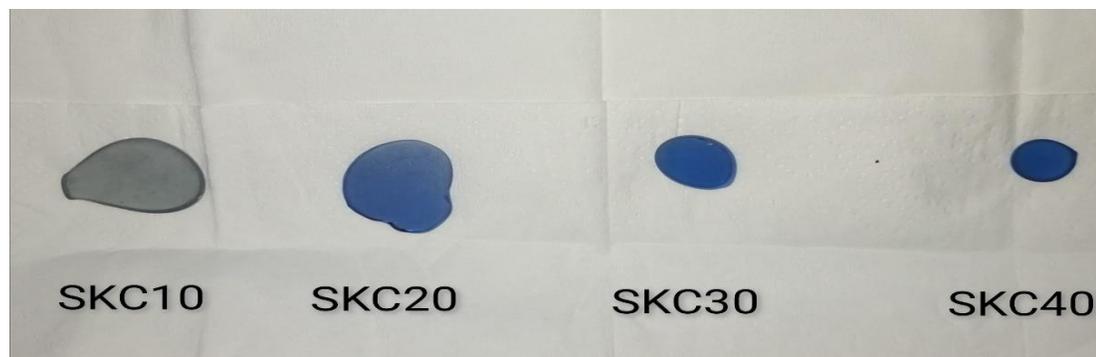


Figure III-2 : Photographie des échantillons du système $\text{SK}_x : (100-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-x \text{K}_2\text{CO}_3$

III-4-Propriétés optiques :

III -4-1 Spectroscopie infrarouge :

III-4-1-1 Méthode expérimentale :

Les spectres ont été réalisés en transmission infrarouges à l'aide d'un spectrophotomètre SHIMADZU – FTIR 8400S. 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 (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 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 la région de longueur d'onde voulue. 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-4-1-2 Résultats obtenus :

Les compositions vitreuses analysées sont de formule chimique suivante : Avec $(100-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-x\text{K}_2\text{O}_3$ ($x= 10, 20, 30$ et 40). Dans cette analyse, nous avons comparé les bandes d'absorption des spectres des échantillons verres avec ceux des échantillons de références (cristallisés).

III-4-1-3 Les références ou éléments de discussion :

Pour attribuer les bandes d'absorption observées sur les échantillons vitreux, on a utilisé le spectre infrarouge de l'oxyde d'antimoine à l'état cristallisé comme référence.

Le spectre de référence est donné dans la gamme d'absorption infrarouge qui se situe entre 1200 et 400 cm^{-1} .

➤ Spectres FTIR des variétés de l'oxyde d'antimoine :

Le spectre FTIR de un variété de l'oxyde d'antimoine Sb_2O_3 sont représenté dans la figure III.3 Alors que le spectre de la variété valentinite (qui représente la forme cristalline de la poudre après fusion) présente un changement vers les petites longueurs d'ondes ν_1 ($690cm^{-1}$), ν_2 ($590cm^{-1}$), ν_3 ($539cm^{-1}$) et ν_4 ($463cm^{-1}$) correspond au spectre de Sb_2O_3 valentinite.

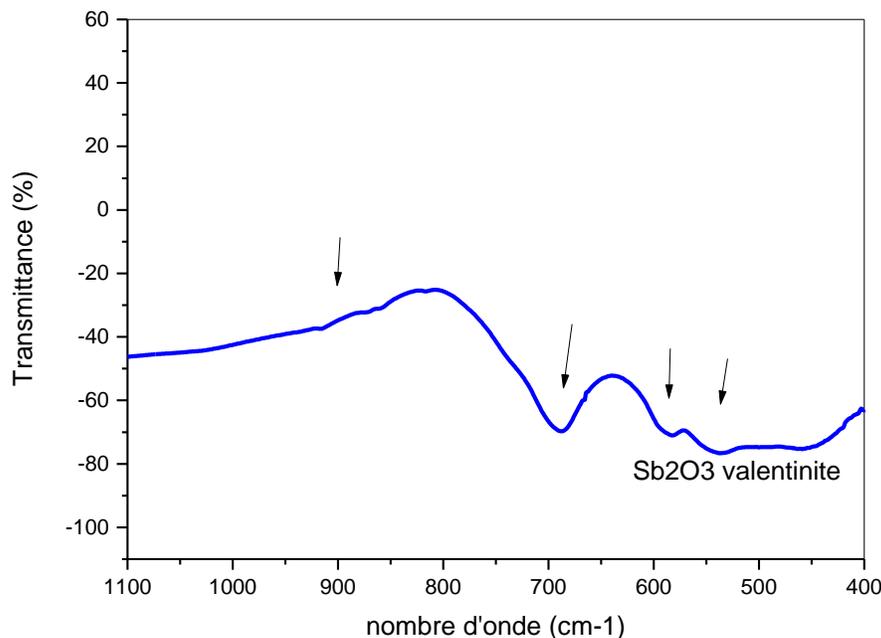


Figure III-3: Spectres infrarouges de Sb_2O_3 valentinite.

Les spectres FTIR des verres élaborés sont représentés dans la figure III-4. Ils correspondent aux verres contenant des concentrations de K_2CO_3 : $x = 0, 10, 20, 30$ et 40% . A $x=0$ (% mol) qui est celui du Sb_2O_3 , est presque similaire à celui de l'oxyde d'antimoine pur (cristallisé), par contre les bandes d'absorptions sont beaucoup plus larges. L'effet d'élargissement des bandes est due à l'incorporation de l'alcalin [1].

On observe 3 bandes centrales situées autour de $454cm^{-1}$, $597 cm^{-1}$ et $700 cm^{-1}$, et une quatrième bande centrée à $919 cm^{-1}$. Notre point de vue est que cette dernière bande est attribuée à la combinaison des liaisons Si-O comme Dubois l'a signalé [2]. On peut conclure que ces bandes

observées peuvent être assignées respectivement aux bandes de vibrations fondamentales de l'unité pyramidale SbO_3 comme celle décrite dans la variété valentinite.

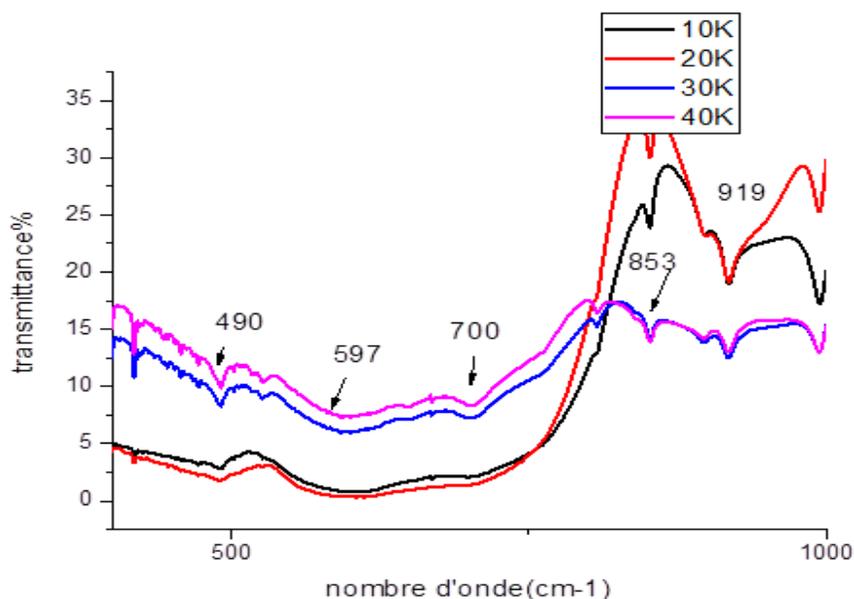


Figure III-4: Spectres infrarouges des verres SK_x ($x= 10,20 ,30 40$).

Lors de l'insertion de K_2CO_3 , des modifications structurales progressives interviennent. La modification principale qui s'opère est l'élargissement léger des bandes, ce qui pourrait être un signe de la présence d'autres modes de vibrations. Pour la bande située à 597 cm^{-1} , qui au départ a été assignée à bande due aux vibrations symétriques de flexion de l'unité $[\text{SbO}_3]$.

III-4-2-Spectroscopie UV-VIS :

Les spectres d'absorptions ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau Cary500 de VARIAN entre 350 nm et 2500 nm à la température ambiante. La figure III-5 e représente les spectres d'absorption entre 400 et 1200 nm des verres dopés.

III-4-2-1-Interprétation du spectre des verres dopés :

Sur les spectres de la figure III-5, on distingue plusieurs bandes d'absorption dans les verres dopés au cobalt. Ces bandes correspondent à l'absorption de photons des ions Co^{2+} dont la longueur d'onde coïncide avec les écarts énergétiques entre le niveau fondamental et les

différents niveaux de la configuration 3d de l'ion cobalt. On remarque aussi que les raies des bandes d'absorption sont larges qui est due essentiellement à la nature vitreuse du matériau dopé. Le verre SKC30 présente quatre bandes d'absorptions situées à 554, 617, et 670 nm. la dernière bande située dans le domaine de l'infrarouge est assignée au mode de vibration de Sb-O et les molécules d'eau présentes dans le verre, alors que les autres bandes sont dues aux transitions d-d des ions de cobalt. Le verre SKC40 présente les mêmes bandes que le verre SKC30 mais avec des intensités plus faibles et mal résolues.

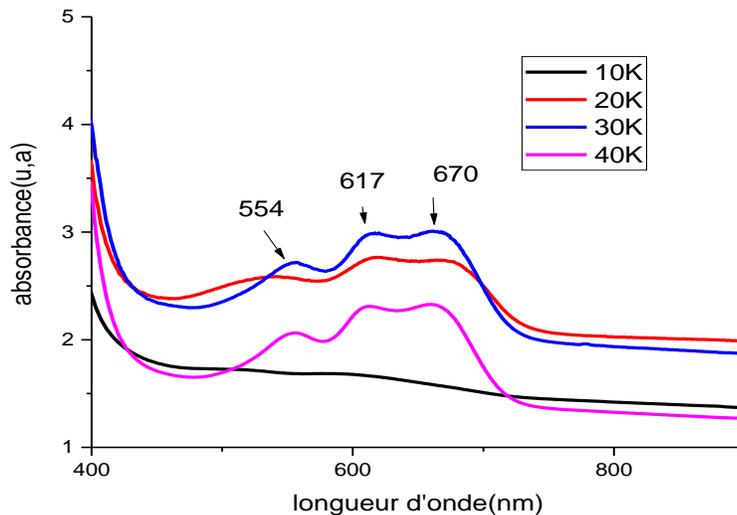
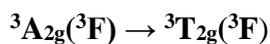
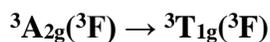
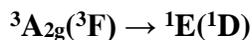


Figure III -5: Spectre d'absorption des verres SKx.

L'interprétation de différentes bandes observées dans le cas du verre SKC30, a été faite par l'utilisation de la théorie de ligand en utilisant le mode de calcul conformément au paragraphe I-5. Les pics d'absorption observés peuvent être assignés aux transitions d-d de Co^{2+} dans les sites octaédriques selon le diagramme d8 de Tannabe-Sugano [3, 4] :



La bande située à 554nm est une bande très faible (épaulement) est la seule qui absorbe dans le visible. Ce qu'explique le léger changement de couleur après dopage au CoO . Sousregroupant les

résultats des calculs obtenus par l'utilisation du diagramme de Tannabe-Sugano pour CO (d8) octaédrique dans le verre SKC30 et l'assignement des principales bandes d'absorption .B.

Marcq [5] a fait des recherches sur les ions CO^{2+} dans des verres oxydes et il trouve que:

si la bande principale est localisée à 446nm il indique que la majorité du cobalt présent se trouve en coordinence 5. Cependant, la présence de l'épaule à 638nm montre également l'existence de coordinence 4 dans ce verre. Donc la bande 638nm observable dans le spectre du verre SKC40 est synonyme à la présent d'environnement tétraédrique autour des ions du cobalt. Ce résultat est conforme aux interprétations déjà faites concernant les spectres de KBr des verres SK mentionnant l'apparition des unités structurales $[\text{K}_2\text{CO}_3]$ tétraédriques pour des teneurs de K_2CO_3 supérieure à 30 (% mol.)

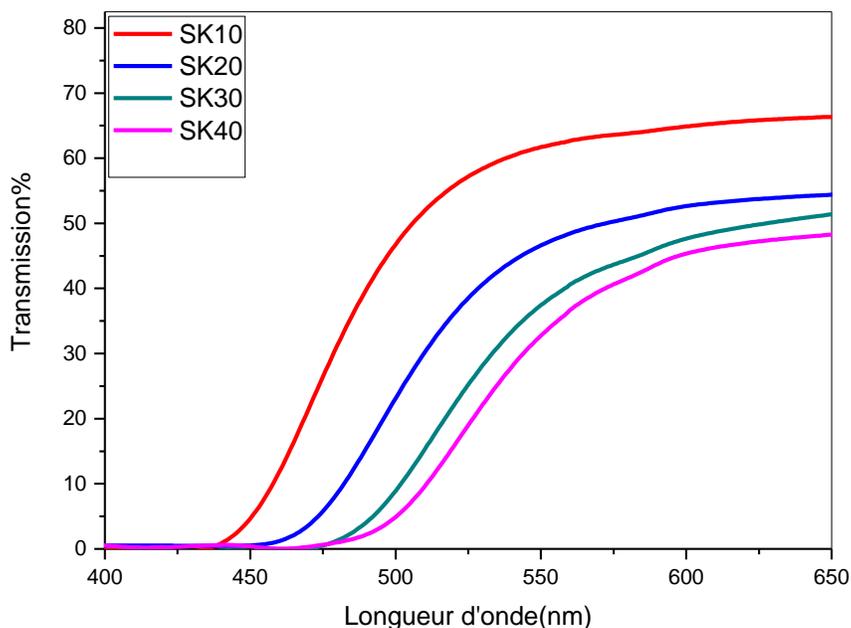


Figure III -6 : Spectres de transmission UV-Visible des verres SKx .

La transparence des échantillons dépend de la composition du verre. 70% au maximum de lumière transmise a été obtenu pour ces verres. Ce pourcentage est dû surtout à l'indice de réfraction des verres d'antimoine qui est supérieure à 2. Une partie du rayonnement incident subit des réflexions.

Les frontières d'absorption des verres d'antimoine sont situées dans l'intervalle [403-502nm], donc ces verres sont opaques au rayonnement ultraviolet et à expliquer la couleur jaunâtre des échantillons transparents.

➤ **Calcul du gap optique :**

On constate que la limite de la frontière d'absorption dans le domaine UV-V dépend de la teneur en oxyde de potassium et la nature d'alcalin. La valeur de la longueur d'onde associée au gap optique (λ_g) est déterminée par la méthode de l'absorption optique dans le visible. λ_g correspond à la longueur d'onde pour laquelle le coefficient d'absorption du matériau atteint 10 cm^{-1} [6].

Le coefficient d'absorption est alors déterminé par l'équation suivante :

$$\alpha = \frac{1}{x} \ln I_0 / I$$

La conversion entre la longueur d'onde du gap optique et son énergie est donnée par :

$$E_g = hc/\lambda_g = 1.24/\lambda_g$$

Le tableau III-2 illustre les valeurs de la longueur d'onde et l'énergie correspondante au gap optique des différents échantillons.

Echantillons	λ_g (nm)	E_g (ev)
SK10	436	2.84
SK20	452	2.74
SK30	467	2.65
SK40	477	2.59

Tableau III -2: Les valeurs de la longueur d'onde et l'énergie du gap optique des verres SK

Des travaux antérieurs indiquent que l'énergie du gap optique de Sb_2O_3 vitreux est égale à 3,8 eV [7], ainsi l'augmentation d'oxyde de K_2O décale la limite d'absorption vers les grandes longueurs d'ondes, on a constaté que l'énergie de gap optique (E_g) passe de 2,84 à 2,59 eV pour un taux de 10 à 40% (mole) de K_2O .

Une courbe linéaire (représentant la dépendance de l'énergie de gap optique (E_g) en fonction du taux de K_2O dans le système SK est illustrée dans la figure III- 6 . L'énergie du gap optique diminue progressivement lorsque la teneur en K_2O augmente et la frontière UV est repoussée vers les longueurs d'ondes supérieures

La valeur de l'énergie du gap optique dépend donc surtout de l'énergie de l'état non-liant de départ : tout facteur de déstabilisation de ce dernier a pour effet d'abaisser l'énergie nécessaire au transfert de charge.

Deux facteurs de déstabilisation seront pris en compte :

- ✓ La transformation d'un oxygène pontant en un oxygène non-pontant.
- ✓ Le remplacement d'un ion modificateur par un autre, plus gros et/ou moins fortement chargé.

Quand une liaison métal -oxygène est rompu, l'énergie de liaison est libérée et les orbitales non-pontant ont des énergies plus élevées que les orbitales pontant [24].

L'augmentation de la concentration des ions d'oxygènes non pontant, résulte, un déplacement des maximum de la bande de valence à des énergies plus élevées et de réduire la bande interdite.

III-4-3-Luminescence des verres :

Nous avons pu obtenir un spectre d'excitation qui sont représentés dans la figur III-7 et un spectre d'émission dans la figure III-8.

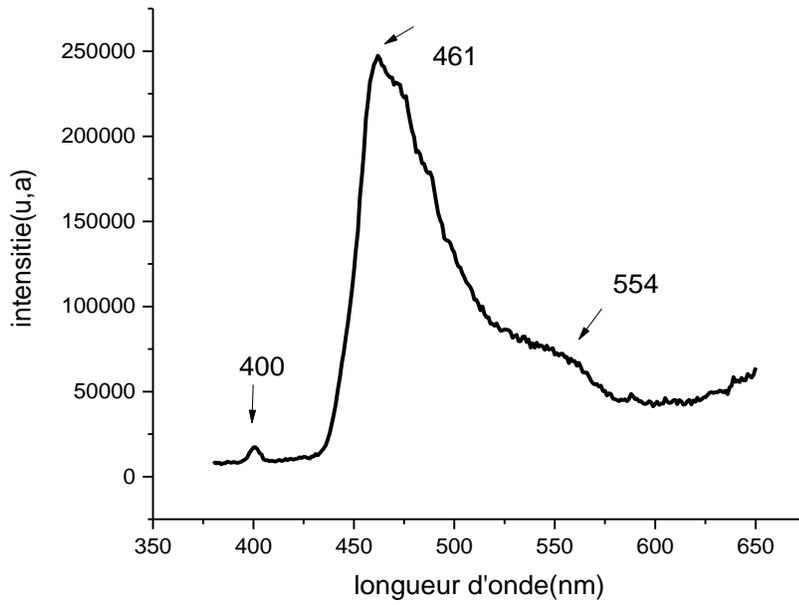


Figure III -7 : Spectre d'excitation du verre SK30 0.025% C.

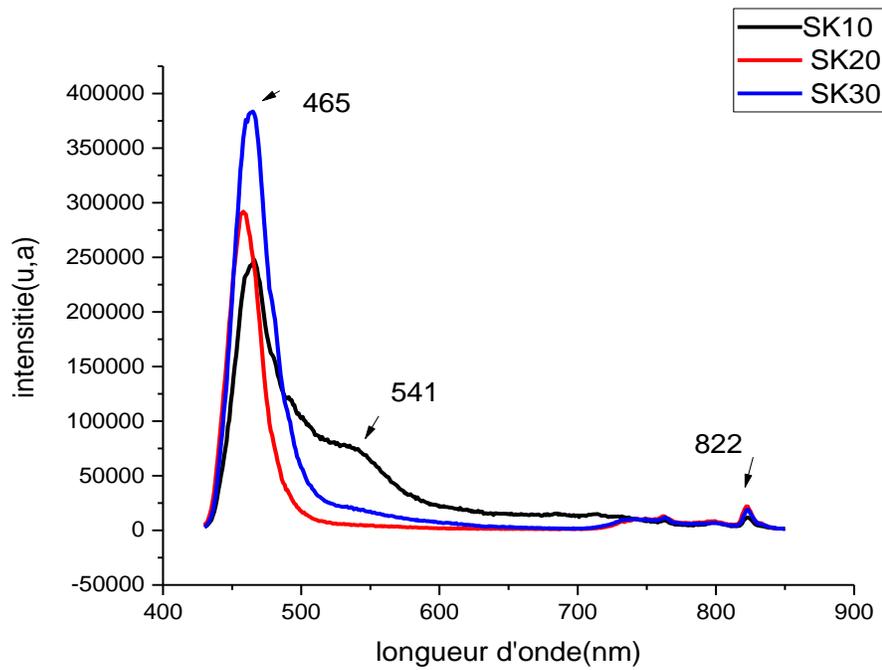


Figure III- 8 : Spectre d'émission du verre SKx (x=10, 20, 30) 0.025Co.

Le spectre d'excitation des ions de cobalt dans le verre SKC30 montre clairement l'apparition des bandes d'absorption situées à 400, 461, 554 nm due à la configuration octaédrique de Co^{+3} . La longueur d'onde 400 nm est contenue dans la largeur du pic d'absorption permettant, Bien que le cobalt présente un spectre d'émission très intense dans le domaine proche infrarouge, nous n'avons pu obtenir une émission dans le visible. L'émission verte observé à 465nm confirme donc l'aptitude de l'utilisation de ce verre dans l'émission laser dans le visible. Par ailleurs, l'émission du cobalt est généralement obtenu à basse température, son obtention à la température ambiante est un résultat très prometteur pour les applications laser dans le domaine du visible

Bibliographies:

- [1] Y. Taibi, M. Poulain, R. Lebullenger, L. Atoui, M. Legouera J. of Opt. and Ad. Mat., Vol.11, No. 1, January **(2009)**.
- [2] B. Dubois, J. J. Videau, J. Portier, J. Non- Cryst. Solids 88 **(1986)**.
- [3] Takenobu Suzuki_, Ganapathy Senthil Murugan, Yasutake Ohishi Journal of Luminescence 113 **(2005)** .
- [4] G. Poirier, Thèse de l'université de Rennes **(2003)** .
- [5] B. MARCQ Thèse de l'université de Physique du globe de Paris, **(2004)**
- [6] M.T. Soltani, M. Hamzaoui, S. Houhou, H. Touiri, L. Bediar, A.M. Ghemri, P. Petkova, Acta Phys. Pol. A 123 **(2013)**.
- [7] BAAZOUZI. M Thèse de doctorat L'Université MEK de Biskra **(2014)**

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale :

L'oxyde d'antimoine qui fait partie des verres d'oxydes lourds a attiré l'attention des chercheurs par sa facilité de synthèse, leurs excellentes stabilités chimique et thermique, ainsi sa faible énergie de phonon, et sa largeur de transmission infrarouge. En utilisant le procédé classique d'élaboration, de nouveaux verres stables dans le système $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$ (dopés au K_3CO_3) ont été synthétisés au laboratoire de recherche de matériaux de l'université de Biskra. Leurs caractérisations ont été réalisées conjointement à laboratoire pédagogique de chimie,

Les différents résultats des caractérisations sont résumés dans le bilan suivant :

- L'incorporation de K_2CO_3 provoque une diminution de la densité de la matrice vitreuse $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$
- La spectroscopie FTIR du verre binaire $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$ présente 4 bandes situées auto de 490cm^{-1} , 597 cm^{-1} et 700 cm^{-1} et 919 cm^{-1} assignées aux bandes de vibrations fondamentales de l'unité pyramidale SbO_3 similaire à la structure valentinite.
- La spectroscopie UV-VIS- montre un déplacement de la coupure vers les grandes longueurs d'onde avec l'augmentation de taux de CO_3O_4 .
- Les pics absorption observés aux 736 , 810 et 1310nm peuvent être assignés au transitions d-d de CO^{2+} dans un environnement octaédrique

Résumé :

L'oxyde d'antimoine qui fait partie des verres d'oxydes lourds a attiré l'attention des chercheurs par sa faible température de synthèse, procédé de synthèse classique à l'air, durabilité chimique et pas d'effet de toxicité, qualité optique optimale, et sa largeur de transmission infrarouge et son procédé de fabrication très aisée .

Dans ce travail, des verres dans le système binaire $(100-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-x\text{K}_2\text{CO}_3$ dopés avec 0.025 de Co_3O_4 Ces verres sont faciles à élaborer et stables à l'air ambiant.

Nous avons étudié leurs propriétés optiques :

La spectroscopie FTIR a montré la présence en quantité majoritaire des unités pyramidale $[\text{SbO}_3]$

Les spectres d'absorption UV-Visible des verres dopés au cobalt présentent trois bandes d'absorption confirmant la présence des ions CO^{+2} dans un environnement octaédrique .

Le Spectre d'émission du verre et d'excitation du verre confirme donc l'aptitude de l'utilisation de ce verre dans l'émission laser dans le visible. Par ailleurs, l'émission du cobalt est généralement obtenu à basse température, son obtention à la température ambiante est un résultat très prometteur pour les applications laser dans le domaine du visible .

Abstract :

Antimony oxide, which is one of the heavy oxide glasses, has attracted the attention of researchers by its low synthesis temperature, classical air synthesis process, chemical durability and no toxicity effect, optical quality optimal, and its infrared transmission width and its very easy manufacturing processes.

In this work, glasses in the binary system $(100-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-x\text{K}_2\text{CO}_3$ doped with 0.025 of Co_3O_4 These glasses are easy to make and stable in ambient air. We have studied their optical properties:

FTIR spectroscopy showed the presence in majority of pyramidal units $[\text{SbO}_3]$

The UV-Visible absorption spectra of cobalt-doped glasses show three absorption bands confirming the presence of CO^{+2} ions in an octahedral environment.

The emission spectra of the glass and the excitation of the glass therefore confirm the suitability of the use of this glass in the laser emission in the visible. In addition, the emission of cobalt is generally obtained at low temperature, obtaining it at room temperature is a very promising result for laser applications in the visible field.

التلخيص :

يعتبر أكسيد الأنتيموان من مكونات الزجاج الثقيلة حيث جلب اهتمام الباحثين لإمكانية تحضيره في الهواء لأن مقاومته الكيميائية كبيرة و سهولة تحضيره و عدم التعرض لاي خطر ، بالإضافة إلى خصائصه الضوئية العالية واتساع نفاذية الموجات تحت الحمراء

في هذا العمل ، الزجاج في النظام الثنائي $Sb_2O_3-xK_2CO_3$ (100-x) المطعم بـ 0.025 من Co_3O_4 هذه الزجاجات سهلة التطوير ومستقرة في هواء المحيط. حيث قمنا بدراسة خصائصهم البصرية :

أظهر التحليل الطيفي FTIR وجود في غالبية الوحدات الهرمية $[SbO_3]$

تُظهر أطياف امتصاص UV-Vis للنظارات المغطاة بالكوبالت ثلاثة نطاقات امتصاص تؤكد وجود أيونات CO^{+2} في المصفوفة الزجاج

يؤكد طيف الانبعاث الزجاجي على ملاءمة استخدام هذا الزجاج في انبعاث الليزر المرئي. بالإضافة إلى ذلك ، يتم الحصول على انبعاث الكوبالت بشكل عام في درجات حرارة منخفضة ، والحصول عليه في درجة حرارة الغرفة هو نتيجة واعدة جداً لتطبيقات الليزر في المجال المرئي.