



République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Mohamed Khider –Biskra

**Faculté des Sciences Exactes et des
Sciences de la Nature et de la Vie**

Département: Sciences de la Matière

Ref :

Thèse présentée en vue de l'obtention
du diplôme de
Doctorat en sciences en mécanique
Option : Sciences des matériaux

**Comportement mécanique, élastique et structurale
de nouveaux verres non conventionnel.**

Présentée par :
Boulegroun Abdelmalik

Devant le jury composé de:

| | | |
|------------------------|---------------------------------------------|------------|
| Pr Adel Benchaabane | Professeur à l'université de Biskra | Président |
| Pr Med Toufik Soltani | Professeur à l'université de Biskra | Rapporteur |
| Pr Said Chebah | Professeur à l'université de Biskra | Membre |
| Pr. Foudil Sahnoune | Professeur à l'université de Msila | Membre |
| Dr. Menad Hraiz | Maitre de conférences l'université de Msila | Membre |
| Pr. Houcine Belhouchet | Professeur à l'université de Msila | Membre |

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire est le résultat scientifique du laboratoire photonique de l'institut de physique de l'université de Biskra, sous la direction du professeur Mohamed Toufik Soltani

Je tiens à remercier encore professeur Mohamed Toufik Soltani de l'université de Biskra, d'avoir assuré l'encadrement de cette thèse et son approche intellectuel, surtout pour le soutien, la confiance.

Je suis vivement reconnaissant à l'ensemble des membres du jury :

Professeur Adel Ben Chabane professeur à l'université de Biskra pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de précéder ce jury de cette thèse.

Messieurs Said Chebeh professeur à l'université de Biskra, foudil Sahnoun professeur à l'université de Msila, Menad Hraiz , maitre de conférence à l'université de Msila et Hocine Belhouchet professeur à l'université de Msila pour l'intérêt qu'ils ont manifesté à mon travail en acceptant d'être examinateurs.

| | |
|----------------------------------------------------------|-----------|
| Introduction générale..... | 1 |
| Chapitre I Généralités Sur les verres | |
| I.1 Introduction..... | 4 |
| I.2. Définition du verre..... | 5 |
| I.3. Formation du verre..... | 6 |
| I.3.1. Système vitreux..... | 6 |
| I.3.2. Conditions de la formation vitreuse..... | 8 |
| I.3.2.1. Théories structurales..... | 8 |
| I.3.2.2. Critère de Goldschmidt..... | 8 |
| I.3.2.3. Modèle de Zachariasen..... | 8 |
| I.3.2.4. Oxydes formateurs de réseau:..... | 10 |
| I.3.2.5. Oxydes modificateurs de réseau..... | 10 |
| I.3.2.6. Oxydes intermédiaires de réseau:..... | 11 |
| I.3.2.7. Modèle de Poulain..... | 12 |
| I.4. Grandes familles des verres..... | 12 |
| I.4.1. Verres d'oxydes..... | 12 |
| I.4.2. Verres de chalcogénures..... | 13 |
| I.4.3. Verres de fluorures..... | 14 |
| I.4.4. Verres halogénés..... | 15 |
| I.4.5. Verres de chlorure..... | 16 |
| I.4.6. Verres métalliques..... | 17 |
| I.5. Oxyde d'antimoine et l'état vitreux..... | 18 |
| I.5.1. Rappel historique..... | 18 |
| I.5.2. Intérêt des verres de Sb_2O_3 | 18 |
| I.6. Propriétés optiques | 19 |
| I.6.1. Les frontières de la fenêtre de transparence..... | 19 |
| I.6.2. Les transitions électroniques..... | 20 |
| I.6.3. Les vibrations moléculaires..... | 21 |
| Chapitre II Techniques expérimentales | |
| II. Introduction :..... | 26 |
| II.1. Synthèse des verres | 26 |
| II.1.1. Produits de départ | 26 |
| II.1.2. Mode opératoire | 26 |

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| II.1.3. Choix du creuset | 27 |
| II.1.4. Recuit des verres | 28 |
| II.2. Polissage des verres | 28 |
| I I.3. Analyse calorimétrique différentielle à balayage –DSC-..... | 29 |
| II.3.1. Présentation | 29 |
| II.3.2. Principe expérimental de mesure de Tg, Tx, Tp, Tf | 31 |
| II.4. Micro dureté Vickers | 34 |
| II.4.1. Présentation | 34 |
| II.4.2. Principe expérimental de mesure | 34 |
| II.5. Modules élastiques | 36 |
| II.5.1. Introduction..... | 36 |
| II.5.2. Élasticité des solides..... | 37 |
| I I.5.3. Propagation des ondes ultrasons dans les matériaux | 38 |
| II.5.4 Production des ondes ultrasonores: transducteur piézo-électrique..... | 42 |
| II.5.5. Mesures expérimentales..... | 43 |
| II.6. Densité | 46 |
| II.6.1. La méthode de la poussée d'Archimède..... | 46 |
| II.6.2. La méthode du pycnomètre à hélium..... | 47 |
| II.7. Transmission des verres dans le domaine UV-Visible | 48 |
| II.8. Spectroscopie vibrationnelle des verres | 49 |
| II.9. Spectroscopie vibrationnelle Raman | 52 |
| II.9.1. Introduction..... | 52 |
| II.9.2. Effet Raman..... | 52 |
| II.9.3. Rappel de la spectroscopie Raman | 53 |
| Chapitre III Nouveaux verres à base d'oxyde d'antimoine Sb₂O₃ | |
| III.1. Introduction..... | 57 |
| III.2. Domaines vitreux..... | 57 |
| III.2.1 Systèmes ternaires Sb ₂ O ₃ -Li ₂ O-MO avec M = Zn, Pb..... | 57 |
| III.2.2 Systèmes ternaires Sb ₂ O ₃ -Li ₂ O-PbO | 59 |
| III.3. Propriétés thermiques..... | 61 |
| III.3.1. Cas du système Sb ₂ O ₃ -Li ₂ O-ZnO | 61 |
| III.3.2. Cas du système Sb ₂ O ₃ -Li ₂ O-PbO | 63 |
| III.3.3. Densité des verres SLZ et SLP | 65 |

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| III.4. Conclusion..... | 69 |
| Chapitre IV Propriétés mécaniques Thermique et optiques des verres à base d'antimoine | |
| IV.1. Introduction..... | 72 |
| IV.2. microdureté..... | 73 |
| IV-3- modules élastiques..... | 73 |
| IV.3.1.vitesse du son dans les verres..... | 75 |
| IV.3.2. Module de young..... | 79 |
| IV.3.3. Module longitudinal et module transversale..... | 81 |
| IV.3.4. Ccoefficient de poisson..... | 82 |
| IV.3.5. Iterpretations des propriétés élastiques..... | 83 |
| IV.4. Propriétés optiques | 84 |
| IV.4.1.Indice de réfraction..... | 84 |
| IV.4.2. Spectroscopie UV-Visible d'absorption..... | 88 |
| IV.4.3 Spectroscopie FTIR | 90 |
| IV.4.3.1. Cas des verres $Sb_2O_3-Li_2O-ZnO$ | 91 |
| IV.4.3.2. Cas des verres $Sb_2O_3-Li_2O-PbO$ | 93 |
| IV.4.4.Spectroscopie Raman..... | 95 |
| Conclusion..... | 98 |
| Resumé | |

Introduction générale

Le mot « verre » représente à la fois une matière, à vocation artistique ou technologique et des objets, articles ménagers ou composants pour l'industrie.

Depuis la plus haute antiquité, les besoins de l'homme en matériaux vitreux n'ont pas cessé d'évoluer et de nos jours il est fait partie de notre vie quotidienne. Ses applications, innombrables, sont en perpétuelle évolution. Il est tellement présent autour de nous qu'on ne le remarque pas. Le verre est probablement la matière synthétique la plus ancienne de l'humanité. Au cours de ces dernières années, le verre n'a plus seulement été utilisé dans les domaines du bâtiment, du transport et de l'emballage. Il est devenu dans le domaine de l'optique un matériau à très forte valeur ajoutée (fibres optique, guide d'onde). En effet, le verre est devenu un matériau incontournable en télécommunications, dans le transport de l'information.

Pour la majorité des applications concernées, les verres utilisés sont à base de silicates, borate et phosphates, spécialement adaptés afin de répondre aux spécifications. Pour certaines applications photoniques, les verres de cette gamme classique présentent des limites intrinsèques qui ne leur permettent pas de satisfaire les besoins. Tandis que les verres fluorés à base de Zirconium repoussent les limites de transmission dans l'infrarouge en raison de leur faible énergie de phonon et de leur large domaine de transparence, ils ne constituent pas pour autant un matériau universel. Les verres de chalcogénures présentent aussi quelques avantages, notamment une transparence dans la troisième fenêtre optique. Cependant leur tenue mécanique modeste et la difficulté à éliminer les impuretés absorbantes posent de réels problèmes.

Les verres d'oxydes de métaux lourds ou HMOG (Heavy Métal Oxyde Glasses) présentent un ensemble de caractéristiques attrayantes : tenu mécanique, résistance chimique, un indice de réfraction plus élevé, fenêtre de transparence assez large et faible énergie de phonon. De plus, 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 tellure 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) Sb^{3+} .

Le présent travail porte sur l'exploration et la synthèse des nouveaux verres d'oxyde lourd à base d'oxyde d'antimoine. Nous nous sommes intéressés plus spécifiquement à la

caractérisation élastiques, mécaniques et structurales des verres dans les compositions $(90-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{Li}_2\text{CO}_3-x\text{MO}_3$ (M : Zn, Pb).

Le manuscrit s'articule autour de quatre chapitres : Le premier chapitre est consacré aux notions générales sur les verres. Il a pour but, de donner une vue d'ensemble sur ces matériaux, leurs propriétés, leurs structures et leurs classements.

Le second chapitre est consacré essentiellement à la description du travail expérimental effectué dans cette thèse. Au premier lieu, nous donnons une description de la synthèse des verres que nous avons abordée. La suite est consacrée à la description des procédés de mesures des différentes techniques de caractérisation que nous avons utilisées.

Au long du troisième chapitre nous avons fait l'exploration des nouveaux verres d'antimonite dans des systèmes ternaire basés sur l'association de l'oxyde d'antimoine et l'oxyde de lithium avec les oxydes de plomb et de zinc. Nous y exposons en détail les différentes étapes d'élaboration et de la caractérisation thermique des verres. Deux séries d'échantillons dans chaque système dans la composition $(90-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{Li}_2\text{CO}_3-x\text{MO}_3$ (M : Zn, Pb) ont été choisies pour mettre en évidence l'effet de l'incorporation de l'oxyde de plomb et l'oxyde de zinc sur les propriétés thermiques. Les caractéristiques thermiques ont été effectuées par la calorimétrie différentielle à balayage DSC pour déterminer les températures caractéristiques de ces verres et suivre l'évolution des propriétés thermiques et de la stabilité suivant la composition vitreuse et particulièrement l'influence d'oxyde de plomb et l'oxyde de zinc.

Le quatrième chapitre présente une série d'analyses physiques mises en œuvre. Les caractérisations sont classées en trois catégories :

- 1- Mécanique (densité, volume molaire, micro dureté et modules élastiques) ;
- 2- Optique (transmission dans le domaine UV-visible et infrarouge, le gap optique et l'indice de réfraction).
- 3- Structurales spectroscopie FTIR et Raman

Enfin, la thèse est clôturée par une conclusion générale qui soulignera tous les résultats les plus marquants de ce travail.

Chapitre I

Généralités Sur les verres

I.1. Introduction. Le verre naturel a existé tôt sur terre et a été formé à partir de la solidification rapide de la roche fondue pendant les éruptions volcaniques et impacte de météorites. L'obsidienne est la première roche qui constitue le verre naturel. Depuis plus de 100 000 ans l'humanité l'avait utilisé pour se servir à la confection de pointe de flèche et des couteaux [1].

La fabrication du verre a été mise au point, il y a près 5 000 ans, ou l'on raconte l'histoire d'un marchand phénicien qui mélangea du sable et de nitrate de sodium pour la construction d'un foyer. Sous l'action de la chaleur les deux produits, se mirent à fondre et il eut la surprise d'obtenir un matériau translucide après solidification. C'était la naissance du premier verre artificiel [2].

Les plus anciens objets en verre produits par l'homme ont été découverts en Egypte, à environ 3000 ans avant J-C. les verres ainsi fabriqués sont de type silico-sodo-calcique, obtenus en fondant un mélange de sable et d'alcalins. Ces derniers sont des cendres végétales marines Au début les verres ont été taillés sous forme de perle, mais c'est vers 1500 ans avant J-C que la production des récipients a commencé. Ils étaient obtenus en formant un noyau en sable qui était enduit de potasse puis vitrifié superficiellement. Après refroidissement le noyau était éliminé. L'industrie verrière s'est propagée au fil de siècles à travers les nations ; elle apparaît en Syrie et en Mésopotamie jusqu'au 9ème siècle avant J-C ; puis en Grèce vers la même époque. Quatre siècles plus tard, elle atteignait Venise [3].

Sur le plan technique c'est l'invention de soufflage qui a mis fin au façonnage de verre par un noyau central, probablement en Phénicie (vers 50 avant J-C) [4]. Du 10^{ème} au 17^{ème} siècle Venise a dominé l'art verrier, puis des groupes de Lorraine et Normandie se sont installés en Angleterre où le chauffage de fours était réalisé avec du charbon.

La technique verrière s'est développée en France à l'époque de Louis XIV [.De nos jours le verre est omniprésent dans la vie quotidienne et présente l'intérêt majeur d'être utilisé dans les différents secteurs stratégiques à savoir le bâtiment, transport, Éclairage, industrie chimique, etc. la maîtrise des techniques stratégiques industrielles par l'automatisation et l'optimisation des procédés assurent la pureté, l'homogénéité et les propriétés visées du produit vitreux[5].

Une large gamme de verres spéciaux a été constituée pour fabriquer des lunettes de correction visuelle et les différentes lentilles des microscopes, télescopes, les jumelles et les caméras infrarouges. Au moyen des fibres de verres [6-14] l'humanité a réalisé de grand progrès dans la technologie de télécommunication, la médecine et les détecteurs de pollution.

Les verres dopés aux lanthanides sont devenus de bons candidats pour l'amplification optique et l'émission LASER, sous forme de composants massifs, de guide d'onde planaires ou de fibre. On vise maintenant des applications plus fines des verres dans l'optronique et l'optique intégrée.

Par ailleurs, les verres de vitres ont connu un essor considérable pour utiliser le vitrage non seulement pour avoir la lumière solaire, mais aussi pour le chauffage domestique et pour l'isolation thermique. Bien que les écrans de verres de silices domestiques sont utilisés pour l'éclairage domestique non pas par utilisation de l'électricité comme source d'énergie mais par utilisation du rayonnement solaire.

L'exploration de nouveaux matériaux vitreux suscite toujours l'attention des scientifiques pour améliorer les performances de ce type de matériau et ouvrir de nouvelles perspectives d'applications. Certaines classes de verres spéciaux comme celles obtenus à base d'éléments lourds, et plus particulièrement les verres d'antimonite constituent un axe de recherche porteur pour des applications notamment dans les verres laser et l'amplification optique dans le domaine UV-Vis et proche infrarouge.

I.2. Définition du verre

Le mot verre peut prendre des significations variées. Si dans le langage courant ce terme sert à désigner un matériau fragile et transparent. Dans le langage scientifique, Le terme verre a une portée très vaste, alors qu'il est très difficile de le définir, on peut définir le verre avec deux façons :

Une définition classique énoncée par R. Haas s'énonce ainsi « On désigne par verre un liquide surfondu figé ». Si l'on tient compte de cette définition, on arrive à ignorer toute une classe de verres qui n'ont jamais été obtenus à partir d'un liquide [15].

L'ASTM (American Society for Testing Materials) , définit le verre en tant que : « produit non organique, qui a été refroidi après la fusion en conditions sévères, tout en évitant la cristallisation ». Ceci exprime essentiellement la même chose que la définition précédente, puisqu'elle exclut les verres polymères. Il est bien clair ainsi qu'on ne peut pas avoir une définition générale du verre par le concours des méthodes d'élaboré [16].

Une autre alternative définit le verre comme c'est : « un matériau solide, qui ne présente pas un ordre à long distance ». C'est-à-dire l'arrangement ne s'étale pas plus de deux à trois fois les dimensions de l'entité de base du verre. Cette définition est confirmée expérimentalement que ce soit par diffraction des rayons X, ou par microscopie électronique en transmission (TEM), mais

elle porte un aspect arbitraire puisqu'elle dépend de la taille du motif de base [17].

En deuxième alternative : « le verre est un ensemble de tétraèdres partageants des sommets communs, et manquant de l'ordre à long distance ». Cet énoncé exprime bien le concept du réseau vitreux, et il s'applique pour certains verres d'oxydes notamment les silicates. La dernière alternative décrit le verre comme « un solide non-cristallin présentant le phénomène de la transition vitreuse », l'état physique correspondant est appelé état vitreux. Cette définition n'impose aucune restriction quant à la manière dont est obtenu le matériau vitreux [18].

I.3. Formation du verre

I.3.1. Considérations thermodynamiques

Pendant de nombreuses années on a cherché à définir le verre de manière simple, notamment du point de vue de sa transparence, cependant, cela ne suffit pas. En effet, certains verres sont non transparents dans le visible alors que certains cristaux (par exemple, le quartz) le sont. Lorsque l'on compare les courbes d'analyse thermique (ou enthalpique) différentielle d'un verre et d'un cristal (figure I.1) on constate la présence de deux phénomènes supplémentaires sur la courbe du verre :

- Une transformation endothermique : la transition vitreuse
- Une réaction exothermique : la cristallisation

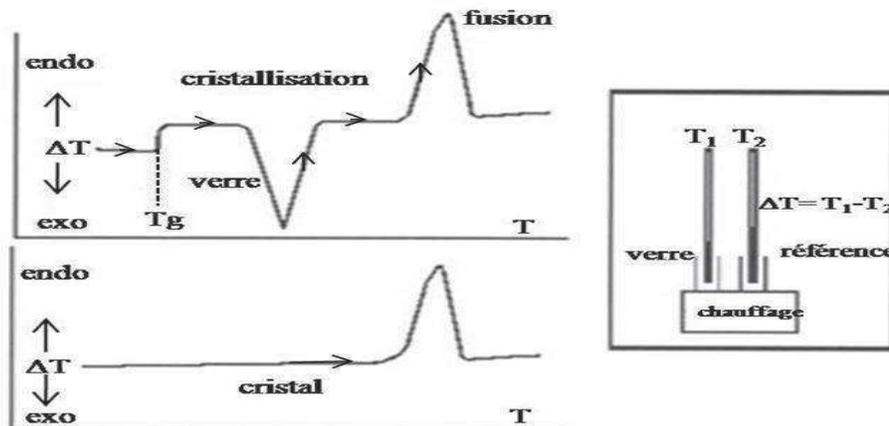


Figure I.1 : Schématisation de l'analyse thermique différentielle d'un échantillon vitreux et cristallin

Le verre est élaboré de manière classique par refroidissement rapide d'un liquide. Lors de cette trempe, lorsque l'on atteint la température de solidification T_s , deux phénomènes peuvent

avoir lieu. Si le liquide cristallise on observe une discontinuité de certaines grandeurs physiques (figure I.2) telles que l'enthalpie ou volume spécifique.

Si la vitesse de refroidissement est suffisante pour éviter le phénomène de cristallisation, le liquide passe dans un état surfondu. De la baisse de température résulte un figeage progressif de la structure par accroissement de la viscosité ou du temps de relaxation vers un ordre de plus basse énergie libre. Lorsque les atomes ne peuvent plus se réarranger suffisamment rapidement pour que la structure soit en équilibre avec la température imposée (à l'échelle de temps de la durée de l'expérience, typiquement 60s), le système se fige dans un état désordonné métastable vis-à-vis de son énergie libre : l'état vitreux.

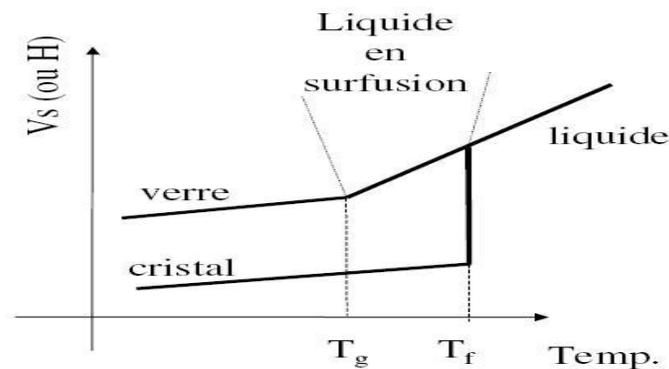


Figure I.2 : Variation du volume spécifique V ou de l'enthalpie H avec la température T au cours d'un refroidissement d'un liquide [2]

La température de transition vitreuse, notée T_g , est la température où interviennent des changements assez brutaux de diverses propriétés du verre comme par exemple la densité, l'indice de réfraction, le coefficient de dilatation non linéaire, la chaleur spécifique ou encore la viscosité. Elle correspond par convention à une viscosité du verre égale à 10^{12} Pa.s, soit 10^{13} Poises.

La valeur de T_g dépend toutefois de l'histoire thermique du verre. En effet, plus la vitesse de trempe est rapide, plus la transition vitreuse a lieu à haute température. Ainsi, il serait plus correct de parler d'un intervalle de température T_g , dont les bornes seraient fixées par les valeurs mesurées pour les vitesses de refroidissement les plus élevées et les plus lentes. En outre, en raison de sa nature instable, le verre peut vieillir, c'est-à-dire voir varier dans le temps certaines de ses grandeurs d'état. Ce phénomène sera favorisé à une température typiquement de l'ordre de $0,8-0,9 T_g$ [19].

Très en dessous de T_g , on considère souvent que la structure du verre est celle du liquide

surfondu à la température de transition vitreuse. C'est en particulier le cas des silicates en plus généralement des verres d'oxydes qui présentent des transitions vitreuses à des températures très supérieure ambiante.

La transition vitreuse a été surtout étudiée du point de vue cinétique par l'intermédiaire d'une propriété physique, la chaleur spécifique ou l'indice de réfraction par exemple. La description relaxationnelle de la transition vitreuse conduit à admettre une dépendance du point de transition avec la durée de la mesure liée à un processus physique d'étude déterminé.

I.3.2. Conditions de la formation vitreuse

De nombreuses études ont été faites pour expliquer l'aptitude à la formation vitreuse. On peut les classer en deux catégories : les unes fondées sur des concepts structuraux, qui font appel à la distribution spatiale des atomes ainsi que leur force de liaisons. D'autres critères basés sur des considérations cinétiques occultent complètement l'aspect structural et constituent la deuxième classe [20].

• I.3.2.1. Théories structurales

Vu la grande diversité des substances formant des verres, il est difficile de trouver des critères généraux qui peuvent s'appliquer pour tous les cas, mais chacune des règles a ses propre limites [21].

• I.3.2.2. Critère de Goldschmidt

En 1926, Goldschmidt a étudié la structure des verres d'oxydes inorganiques [22]. Il a développé sa théorie sur la formation vitreuse pour un oxyde simple de type $MmOn$ (M le cation). Il a également considéré que la formation vitreuse est possible si le rapport des rayons atomiques/est compris entre 0.2 et 0.4 ou et sont respectivement les rayons ioniques de l'anion et de cation [23]. Cette condition est satisfaite pour les oxydes SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 et GeO_2 ; et par suite pour BeF_2 .

En cristallographie le rapport des cations et des anions implique une structure tétraédrique avec 4 anions aux coins. Par conséquent Goldshmidt a affirmé que cet arrangement tétraédrique est nécessaire pour la formation vitreuse. Mais cette condition n'est plus applicable pour certains cas, par exemple l'oxyde BeO impossible de le vitrifier [24].

• I.3.2.3. Modèle de Zachariasen

En 1932 Zachariasen a repris le problème de BeO . Il était fondé à son analyse sur les

considérations suivantes: Les forces de liaisons interatomiques, les propriétés mécaniques et la densité dans le verre et dans le cristal doivent être semblable.

Comme les cristaux la structure vitreuse repose sur un réseau tridimensionnel étendu de petites unités structurales liées entre elles aléatoirement. Zachariasen avait proposé des quatre conditions essentiels aux quels devait satisfaire la structure d'un verre d'oxyde [25] .

Zachariasen a formé le concept d'une structure aléatoire continue de réseau pour un verre, avec l'arrangement structural périodique empêché par des orientations aléatoires. Celles-ci peuvent être réalisées par des variations des angles et des longueurs d'attache, ou par la rotation des unités structurales (Fig. 1.3).

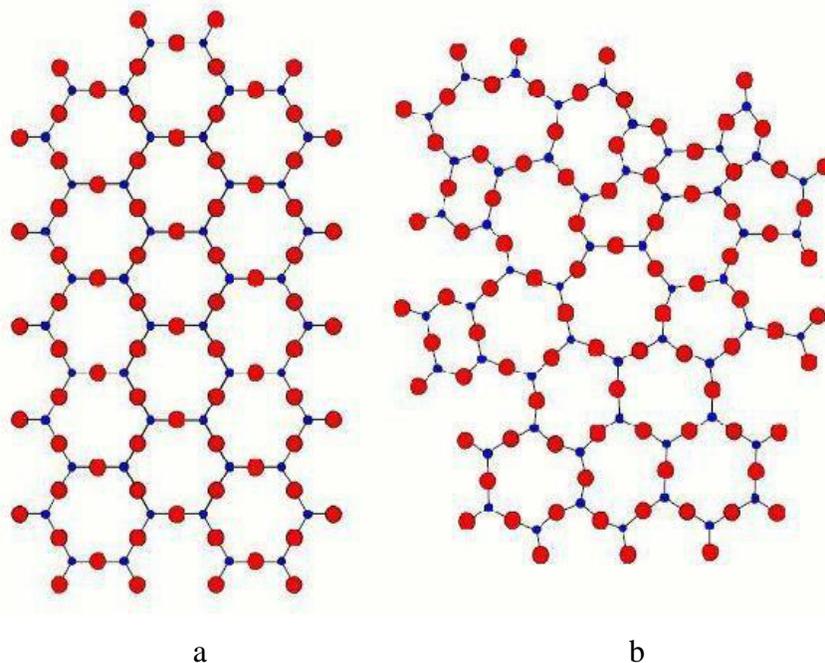


Figure I.3 : Représentation bidimensionnelle (a) la structure de la silice cristalline et (b) d'un verre silicaté selon Zachariasen. (1932) [26].

- **Règles de Zachariasen :**

- 1- Le nombre d'atomes d'oxygène entourant n'importe quel cation donné doit être petit.
- 2- Aucun atome d'oxygène ne doit être lié à plus de deux cations
- 3- Les polyèdres formés par les oxygènes doivent avoir en commun uniquement leurs sommets et non leurs arêtes ou leurs faces.
- 4- Au moins trois sommets de chaque polyèdre doivent être partagés avec d'autre polyèdre.

Ces conditions sont remplies par des oxyde de types M_2O_3 , MO_2 et M_2O_5 ; et pratiquement a été confirmé par l'existence des verres de B_2O_3 , As_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 et P_2O_5 et particulièrement Sb_2O_3 .

- **I.3.2.4. Oxydes formateurs de réseau:**

Les oxydes formateurs de réseau sont les oxydes simples qui, par refroidissement, conduisent à un verre : SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 , As_2O_3 , P_2O_5 . La liaison entre les tétraèdres voisins se fait par l'intermédiaire d'un oxygène « pontant », sommet commun à deux tétraèdres. [26].

- **I.3.2.5. Oxydes modificateurs de réseau**

Les oxydes modificateurs de réseau sont essentiellement les oxydes alcalins (Li_2O , Na_2O et K_2O), et les alcalino-terreux (CaO , BaO). Ces oxydes ne peuvent jamais former de verre. Leur introduction dans le réseau du verre a pour conséquence de dépolymériser le réseau vitreux en rompant des ponts pour former des entités. L'oxygène, porteur d'une charge électronique excédentaire, n'établit plus la liaison entre tétraèdres voisins. C'est un oxygène « non pontant ».

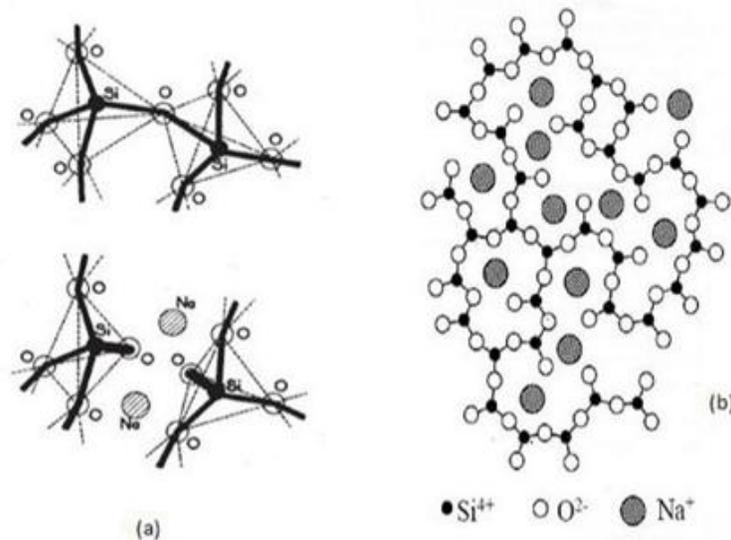


Figure I.4 : (a) Rupture d'une liaison Si-O-Si par le sodium (b) Modèle du réseau continu désordonné de Zachariasen-Warren [23, 26-29].

Le cation d'oxyde modificateur de réseau se logeant dans une cavité à proximité des liaisons rompus pour compenser la charge excédentaire.

Le modèle de Zachariasen-Warren représente schématiquement à la figure I.4 a dominé pendant plusieurs décennies la science du verre et constitue encore la référence habituelle.

Dans les verres de silice pure, tous les ions O_2^- qui sont liés à deux cations Si_4^+ , s'appellent des oxygènes pontant. L'insertion de l'oxyde Na_2O coupe la liaison, et les ions O^{2-} ne partageant plus qu'une seule liaison avec Si^{4+} s'appellent oxygène non pontant. Dans ce cas la silice joue le rôle d'un formateur de réseau, tandis que Na_2O agit tant que modificateur de réseau. Certains oxydes jouent suivant le cas le rôle d'un formateur ou d'un modificateur, on les appelle oxyde intermédiaires.

Zachariasen a classé les oxydes selon leurs caractères ; comme le montre le tableau. I.1

Le modèle de Zachariasen souffre de nombreuses exceptions, notamment les verres d'oxydes à base de coordination octaédrique comme les verres de titanates, ou encore des coordinance plus complexes comme les tellurites [27].

| Formateur | Modificateur |
|-----------|--------------|
| SiO_2 | Li_2O |
| GeO_2 | Na_2O |
| B_2O_3 | K_2O |
| P_2O_5 | CaO |
| As_2O_3 | BaO |
| V_2O_5 | |

Tableau I.1. : Classification des oxydes selon leur caractère: formateur modificateur ou intermédiaire selon Zachariasen [23].

- **I.3.2.6. Oxydes intermédiaires:**

Les oxydes intermédiaires les plus connus sont les suivants: Al_2O_3 , Fe_2O_3 , PbO , TiO_2 , ZnO , MoO_3 , WO_3 . Suivant la composition du verre, ils se comportent, soit comme des formateurs de réseau par la présence des compensateurs de charge, soit comme des modificateurs en l'absence des compensateurs de charge (ils briseront les liaisons pontant pour former leurs polyèdres).

Aussi plusieurs critères ont été proposés ; ainsi pour Smekal qui a relié la faculté de la vitrification par la présence des liaisons mixte (ions covalents). Pour Stanworth, il a suggéré que la vitrification est en rapport avec le degré de covalence et finalement, pour Sun elle était corrélée

à la force de liaison [28].

• **I.3.2.7. Modèle de Poulain**

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

$$2.5 < F_c/F_a < 10 \quad \text{I-1}$$

Dans lequel F_c et F_a sont respectivement les forces ioniques du cation et de l'anion. La force ionique est le rapport de la charge Z sur le rayon ionique r . Le rôle de la force ionique est illustré en comparant les formateurs des verres halogénés (Tableau. I.2). La diminution de la force anionique du fluor à l'iode est sensiblement compensée par celle des forces cationiques [29].

| Formateur | BeF ₂ | ZnCl ₂ | BiBr ₃ | CdI ₂ |
|--------------------------------|------------------|-------------------|-------------------|------------------|
| F _c /F _a | 9.6 | 6 | 6.1 | 4.8 |

Tableau (I.2) : Evolution du rapport F_c/F_a pour quelques halogénures formateurs [29].

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

I.4. Grandes familles des verres

Les compositions verrières sont ajustées en fonction de l'usage auquel elles sont destinées, en tenant compte à la fois des performances obtenues et des prix de revient. On distingue, selon le domaine d'applications, plusieurs grandes familles.

I.4.1. Verres d'oxydes

Les verres d'oxydes sont historiquement les plus anciens, et industriellement les plus

exploités et plus particulièrement les verres de silicates qui constituent 95% du tonnage des verres industriels. 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) [30].

L'anhydride borique B_2O_3 donne également un verre au refroidissement et sa structure est à base d'unités triangulaires BO_3 . Mais à cause de sa mauvaise tenue à l'eau, il entre dans des compositions vitreuses avec d'autres éléments. C'est le cas également de l'anhydride phosphorique P_2O_5 qui de par son caractère hautement hygroscopique, est souvent associé à d'autres oxydes pour former un verre stable chimiquement.

Sa structure vitreuse est à base de tétraèdres distordus PO_4 dont l'une des quatre liaisons est double (P=O).

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 « modificateurs » améliorent souvent les propriétés des verres et élargissent leur domaine d'application. C'est le cas du verre commercial silico-sodo-calcique ($\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$) qui constitue le verre à vitre. Na_2O abaisse la viscosité, diminue la résistance chimique (le verre $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 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 [31].

Les oxydes « intermédiaires » peuvent également modifier les propriétés des verres. Par exemple, l'alumine Al_2O_3 améliore la résistance mécanique et chimique et diminue la tendance à la démixtion. L'oxyde de zinc ZnO augmente la dureté des verres. Il peut être intéressant de remplacer les formateurs à base d'oxydes « légers » tels que: SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , par des oxydes « lourds » tels que GeO_2 , As_2O_3 , Sb_2O_3 , TeO_2 . De tels verres possèdent un indice de réfraction plus élevé et une transmission dans l'infrarouge plus étendue jusqu'à 6- 8 μm [32]. Ils sont utilisés dans la mise en œuvre des instruments d'optiques (lentilles, objectifs), ou jouer le rôle de filtre (verre de protection), ou guides d'ondes pour la transmission des signaux, etc. Lorsqu'ils sont dopés avec des terres rares, les verres d'oxydes lourds sont utilisés comme source laser ou comme amplificateur optique [33,35].

I.4.2. Verres de chalcogénures

Les verres de chalcogénures sont basés sur les éléments du groupe VI (S, Se, Te). Une

multitude d'autre éléments peut entrer dans la composition des verres, ces éléments sont plutôt situés dans les groupes III (Ga, In), IV (Ge, Si), V (Sb, As) et VII (F, Cl, Br ou I). Les verres de chalcogénures sont issus de travaux concernant la recherche de matériaux transparents dans l'infrarouge. Dans les années 1950, de nombreuses recherches se sont intéressées aux verres à base de sélénium amorphe, de sulfure d'arsenic et de séléniure d'arsenic [36].

Puis au début des années 1960, de nouvelles recherches faisaient intervenir des éléments comme le germanium, l'arsenic, le phosphate, le tellure ou l'antimoine permettant la découverte de larges domaines vitreux et notamment dans les systèmes, Ge-As-S et Ge-As-Se [37].

Les recherches se sont ensuite plus concentrées sur la structure des verres et l'amélioration de leur transmission infrarouge. En effet, les verres présentaient des fortes bandes d'absorption liées à la présence d'eau, d'hydrogène et d'oxygène. L'amélioration des propriétés optiques est alors obtenue par diverses purifications des éléments de départ [38].

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 oxydent.

Les verres chalcogénures sont, pour la plupart, opaques dans le domaine visible mais présentent une bonne transmission dans l'infrarouge. La coupure dans l'infrarouge atteint jusqu'à 20 μm . La plupart de ces verres contient les deux fenêtres de transparence atmosphérique, 3-5 μm et 8-12 μm . Ils présentent des indices de réfraction élevés et des énergies des phonons réduites. Les valeurs de leur gap optique se trouvent dans le domaine de la limite visible-infrarouge 1-3 eV. Les verres chalcogénures 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).

Actuellement les verres de chalcogénures sont exploités pour fabriquer des éléments d'optique de caméras infrarouge et sous forme de fibres optiques, pour transférer le rayonnement du laser CO_2 et pour la spectroscopie infrarouge à distance. Mais l'application la plus remarquable de cette transition concerne les DVD-RW (digital versatile disc-rewritable [39,40]).

I.4.3. Verres halogénés

Les verres fluorés, comme leur nom l'indique, sont formés d'un mélange de fluorures qui ont chacun un rôle déterminé : formation de verre, diminution de la température de transition

vitreuse, affinage ... etc.

I.4.4. Verres de fluorures

Les verres fluorés, constituent une classe complètement nouvelle de matériaux vitreux de par leur structure de verres minéraux non tétraédriques et de par leur faible énergie de phonons qui leur confère des propriétés physiques remarquables. Des études spectroscopiques ont permis de proposer un modèle basé sur une charpente tridimensionnelle, d'octaèdres MF_6 et de polyèdres plus riches en fluor MF_7 , MF_8 voir MF_{10} . Ces polyèdres partagent leurs sommets ou leurs arêtes [41,43].

Le modèle structural commun à tous les verres fluorés est celui d'un empilement compact désordonné d'anions fluorure au sein duquel les cations viennent s'insérer de façon aperiodique.

Ces verres ont une zone de transmission optique qui s'étend de $0.3\mu\text{m}$ dans l'ultraviolet à $20\mu\text{m}$ dans l'infrarouge .

Les premiers verres fluorés connus depuis longtemps dérivent de BeF_2 (Goldschmidt, 1927). Ils sont décrits comme les analogues de la silice. Heyne 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 systématiquement vers 1945 par K.H. SUN qui l'amenait à décrire des nouveaux composés de fluorures d'aluminium, de plomb et d'éléments alcalino-terreux. 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 [44].

Le fluorure de Béryllium BeF_2 qui est un formateur de verre possède un réseau formé de tétraèdres BeF_4 . Malgré des propriétés optiques intéressantes telles qu'un faible indice de réfraction et une faible dispersion, les premiers verres de BeF_2 n'ont connu aucune application, en raison soit de la toxicité et du coût élevé de béryllium, soit de la forte tendance à la cristallisation des verres basés sur AlF_3 [45].

Depuis la découverte des verres à base de fluorure de zirconium par les frères Poulain en 1974, des milliers de compositions vitreuses inédites ont été explorées et leur science n'a cessé de se développer jusqu'à ce jour [46].

Comme les oxydes les divers fluorures agissent en tant que formateurs de verre quand ils sont associés à des modificateurs ou des intermédiaires ; cependant un composé fluoré ne vitrifie jamais seul à l'exception du BeF_3 .

Les premiers verres ont été obtenus à partir des binaires ZrF_4 - BaF_2 auxquels on a incorporé des

fluorures MFn (MFn = fluorure de thorium ou de terres rares). Le fluorure de zirconium agit comme vitrificateur en formant un réseau tridimensionnel par l'association de polyèdres ZrF₆, ZrF₇, ZrF₈. L'ion Ba₂₊ brise la périodicité du réseau, et le troisième fluorure en augmente la stabilité thermodynamique. Dans ce cas le fluorure de baryum joue le rôle de modificateur. Ces verres n'ont aucun homologue sur le plan structural. Ils se caractérisent par un rapport anion/cation deux fois plus élevé que les verres d'oxydes. Les températures caractéristiques sont, pour un verre standard, de 320°C pour la transition vitreuse, de 450°C pour la recristallisation et de 550°C pour la fusion. Ce sont des verres lourds, d'une densité moyenne de 4,5 à 5 g/cm³. Leur domaine de transparence optique s'étend, sans discontinuité, de 210 nm dans l'U.V. à 10 μm dans l'I.R [47].

L'incorporation de plusieurs autres éléments dans le système précédent ZrF₄-BaF₂-MFn a donné naissance à des verres multi composants très stables. C'est le cas des verres de fluorure de métaux lourds (HMFG) qui sont devenus depuis, le sujet de nombreuses études [48].

Le principal représentant de ces verres est le ZBLAN (53 ZrF₄-20 BaF₂- 4LaF₃-3AlF₃-20NaF) remarquable par sa faible vitesse 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 [49].

I.4.5. Verres de chlorure

Le système vitreux à base de ZnCl₂ qui est le plus connu des verres de chlorures [50], il forme un verre tétraédrique comme le verre de silice. Cependant des études se basant sur les mesures de la viscosité concluent à l'existence de couches de complexes (ZnCl₆) . Des études plus récentes ont montré que la structure de ZnCl₂ vitreux peut être décrite par un empilement compact désordonné de sphères Cl⁻ formant avec les ions Zn²⁺ des tétraèdres distordus (ZnCl₄.₂). Ces tétraèdres se partagent les sommets et les liaisons Zn-Cl ont un caractère covalent. Des verres de chlorures dans le système ternaire ThCl₄-NaCl-KCl ont été obtenus et apparaissent comme structurellement analogues aux verres fluorozirconates. D'autres ternaires à base de CdCl₂ ont été également synthétisés (CdCl₂-BaCl₂-NaCl). Ces verres sont hygroscopiques et peu stables. Leur intérêt pratique est négligeable. Néanmoins, les compositions les plus stables en CdCl₂ sont obtenues en combinant des fluorures et des chlorures dans des systèmes polyhalogénés qui représentent une nouvelle classe de verres potentiellement intéressants dans la transmission infrarouge et dans les fibres optiques à faibles pertes[51,52].

Plus récemment, des études 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.

Dans le but d'étendre la transparence infrarouge, des investigations ont été entreprises pour trouver des compositions chlorofluorées à base de Cd . 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 [53].

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 fluorozirconates. Leur faible énergie de phonons en fait également des candidats potentiels pour l'amplification optique autour de 1,3 μm.

I.4.4 . Verres métalliques

Les premiers alliages métalliques, dont le caractère amorphe fut vérifié par diffraction de rayons X, étaient obtenus en couches minces, soit par condensation de vapeur, soit par dépôt chimique, soit par électrodéposition. Ce n'est qu'en 1960 que fut rapportée la première élaboration de métal vitreux par hyper trempe de liquide et c'était un alliage Or-Silicium. Les verres métalliques sont généralement obtenus par trempe ultra-rapide sous forme de rubans ou de fils. Les premiers verres métalliques de forte épaisseur (Bulk Metallic Glasses) ont été synthétisés en 1990 à base de La-Mg-Zr [54].

Au cours de l'année 1995 il apparaît la première composition vitreuse basé sur le fer : Fe-Al-Ga-P-C-B [55].

Trois règles empiriques doivent être remplies afin de stabiliser la fonte métallique surfondue :

- 1- Il faut avoir des systèmes à multi composants (au moins trois).
- 2- Il faut avoir une différence significative entre les rayons atomiques des principaux constituants (supérieur à 12%).
- 3- Les éléments devraient avoir une chaleur négative dans le mélange.

Les verres métalliques présentent un ordre à courte distance ; cette échelle tient importance pour l'étude des systèmes Métal-métalloïde. Mais un ordre à moyenne distance (MRO) est omniprésent dans les autres cas. Cette échelle d'ordre (MRO) peut-être décrit au moyen des

unités structurales polyédriques. Afin de s'arranger en trois D, ils peuvent se connecter par leurs : bord ; faces ; ou sommets [56].

Afin d'explorer les détails de la structure des verres métalliques (surtout à MRO) on fait appel à des moyens d'investigation conventionnels et souvent lourds. On citera l'EXAFS (Extended X ray Absorption Fine Structure) ; la diffraction des rayons X aux petits angles ; la microscopie électronique (à haute résolution, ionique, en transmission, de fluctuation...etc.) ; la spectroscopie d'annihilation de positron (PAS) [57].

I.5. Oxyde d'antimoine et l'état vitreux

I.5.1. Rappel historique

Depuis les fameuses règles éditées par Zachariassen en 1932, la vitrification de l'oxyde d'antimoine pure fut impossible sans ajouts de formateurs classiques de verre tels que SiO_2 , P_2O_5 , B_2O_3 . En 1939, Kordes fut le premier qui a pu obtenir des fragments de verre de Sb_2O_3 par usage d'une hypertrempe d'un bain rapidement amener à la fusion. Par addition de petites proportions d'oxydes alcalins, Hedden et Asklini ont obtenu des systèmes ternaires $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}$ (R=Na, K). D'autres systèmes ternaires virent le jour avec l'utilisation de 5% (mol) de bore tels que $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}$ (R=Li, Na, K) [58]. Des binaires tels que $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Ti}_2\text{O}_3$ ou $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Cs}_2\text{O}_3$ ont démontrés les qualités de ces verres dans l'optique infrarouge [59].

Depuis 1984, les verres d'oxyde d'antimoine halogénés furent attribués à Dubois avec la mise en œuvre des systèmes binaires $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-R}_m\text{X}_n$ (avec R=cation monovalent ou divalent ; X=F, Cl, Br, ou I). Par leurs qualités physiques supérieures, les verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbCl}_2$ représentent cette famille de verre d'oxyde d'antimoine halogéné. Simultanément Ahmed et Holland présentèrent les verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbCl}_2\text{-ZnCl}_2$ [60,62].

Quant à la contribution du laboratoire des matériaux photoniques dirigé par le Pr. Marcel Poulain, plusieurs compositions de verres d'oxyde d'antimoine ont été mises en évidence. Ainsi, Michel Poulain pour sa part a mis en évidence $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-CuI-Pb}(\text{Cl, Br ou I})_2$ [63], des combinaisons d'oxyde d'antimoine et les halogènes incluant PbCl_2 et d'autres chlorures, les phosphates de sodium et d'antimoine [64].

Des recherches ont été menés sur la combinaison $\text{TeO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_4$ ont été aussi mise en évidence.

I.5.2. Intérêt des verres de Sb_2O_3

L'intérêt porté à la synthèse des verres d'oxyde d'antimoine réside essentiellement

dans : Température de synthèse au alentour de 700-900°C, suffisamment basse comparativement aux verres d'oxyde de silice ou les températures atteignent 1700°C. Procédé de synthèse classique à l'air comparativement aux verres fluorés qui passe par plusieurs étapes et nécessite parfois l'utilisation de boîtes à gants [65].

Durabilité chimique et pas d'effet de toxicité comparativement à ses rivaux As_2O_3 ou TeO_2 . Qualité optique optimale, puisque les verres de Sb_2O_3 sont transmissibles jusqu'à $8\mu m$ dans spectre d'infrarouge et présentent des indices de réfraction supérieures à deux, ce qui laisse place à plusieurs applications. Application comme matériaux actifs ou passifs : Laser, amplificateur.

I.6. Propriétés optiques

La transparence est probablement la propriété du verre la plus perceptible. Sur la figure .1.5 on a schématisé les spectres d'émission du Soleil et de la surface de la Terre assimilés à des corps noirs à 600K et 280K, chacun d'eux étant normalisé par rapport au flux spectral maximal. On a figuré également le spectre de transmission d'une feuille de verre clair et indiqué le domaine du spectre visible. On peut voir que le domaine de transparence du verre coïncide à peu près avec le domaine d'émission solaire et que le verre est aisée à concevoir: par contre, pour les vitrages d'habitation ou d'automobile, on peut souhaiter ne ne pas recevoir le rayonnement infrarouge émis par le Soleil. Nous verrons plus loin comment limiter les transferts de chaleur à travers les vitrages.

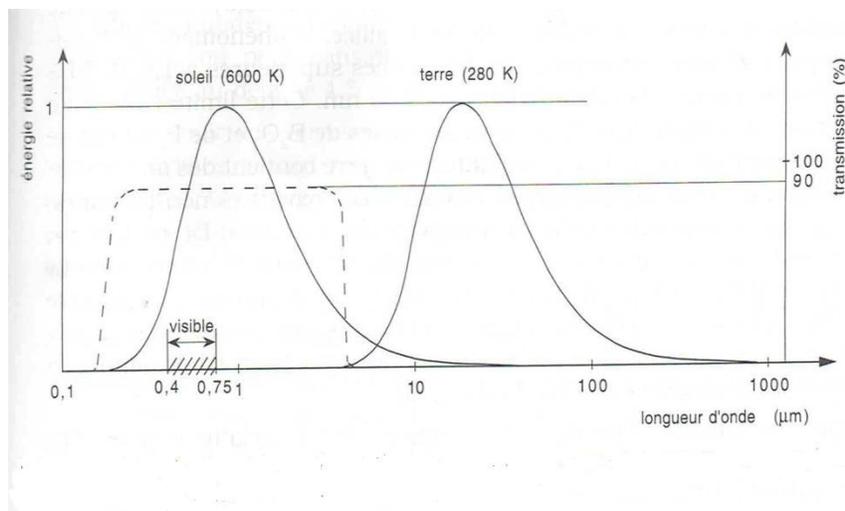


Fig.1.5. Situation du spectre de transmission du verre (-----) par rapport aux spectres des rayonnements solaire et terrestre et à la lumière visible.

I.6.1. Les frontières de la fenêtre de transparence

L'absorption des rayonnements est un phénomène de résonance :selon la théorie électromagnétique, les particules chargées électriquement qui sont présentes dans la matière peuvent être considérées comme des oscillateurs auxquels l'onde lumineuse cède de l'énergie lorsque la fréquence de l'onde est voisine de leur fréquence propre. Cette énergie se transforme progressivement en chaleur au fur et à mesure de l'amortissement des oscillations.

Les métaux sont opaques, car ils contiennent des électrons libres qui ont la faculté de pouvoir osciller à n'importe quelle fréquence et qui par conséquent absorbent tous les rayonnements.

Les verres d'oxyde qui ne contiennent pas d'électrons libres laissent passer largement les rayonnements. On y rencontre toutefois deux mécanismes d'absorption :les transitions électroniques et les vibrations moléculaires. Les premières limitent la transparence du côté de l'ultra-violet et les secondes du côté de l'infrarouge.

I.6.2. Les transitions électroniques

Dans un verre d'oxyde, les électrons sont liés à leurs atomes. Les électrons des couches internes ont des mouvements extrêmement rapides d'ont la fréquence propre, de l'ordre de 10^{19} Hz, correspond à celle du rayonnement X. Les électrons des couches externes, qu'on appelle électrons de valence, absorbent les photons d'ont l'énergie $h\nu$ est égale à la différence de niveau entre la bande de valence et l'un des états inoccupés de la bande de conduction. Dans le cas de la silice, le phénomène se manifeste par une absorption pour des fréquences supérieures à $1.9 \cdot 10^{15}$ Hz si des longueurs d'onde inférieures à 160nm. Cette limite varie avec l'intensité de champ du cation. Pour les verres B_2O_3 et P_2O_5 elle se situe respectivement à 172 et 145 nm. Si le verre contient des alcalins, la transition est plus facile pour les électrons des oxygènes non-pontant, liés moins solidement que ceux des oxygènes pontant. De ce fait, un verre sodocalcique absorbe dès 300 nm. En revanche, le remplacement partiel de SiO_2 par Al_2O_3 dans un verre de silicate alcalin élargit la fenêtre de transmission car comme l'aluminium adopte une coordinence tétraédrique en se substituant au silicium, son incorporation fait diminuer la proportion d'oxygènes non- pontant [66].

Des transitions concernant des électrons liés à certains cations (Ti^{4+} - Pb^{2+} + Bi^{3+}) présents dans le verre peuvent provoquer l'absorption du rayonnement ultraviolet. –Pour un cation donné, la position de la bande d'absorption dépend des propriétés des oxygènes qui l'entourent .Si ces oxygènes ont une grande propension à partager leurs électrons avec le cation, la fréquence de la bande d'absorption est fortement abaissée .à partir de ces observations, Duffy et al.[67] ont

introduit la notion de “basicité optique” d’un verre. C’est un nombre proportionnel par rapport à celle de l’ion libre. Duffy a montré que lorsque en utilisant une table de coefficients. Chaque coefficient est propre à un oxyde et sa valeur est une fonction linéaire de l’électronégativité du cation de cet oxyde [68].

I.6.3. Les vibrations moléculaires

Les vibrations de groupes moléculaires dipolaires constituent la source d’absorption du rayonnement infra-rouge par un verre. Les atomes d’oxygène étant plus électronégatifs que ceux de silicium, les nuages électroniques sont beaucoup plus proches des noyaux de silicium que de ceux d’oxygène. On peut donc admettre que, dans un verre de silicate, le tétraèdre SiO_4 est formé d’un cation Si^{4+} entouré de quatre anions O^{2-} , ces ions pouvant interagir avec le champ électromagnétique.

Les deux modes principaux de vibration du tétraèdre sont caractérisés l’un par l’élongation, l’autre par la rotation des liaisons Si-O.

La fréquence fondamentale des vibrations d’élongation se situe 0.34.10¹⁴ Hz soit à une longueur d’onde de 8.9 μm . Comme cette absorption est très forte, le premier harmonique, de fréquence double (4.5 μm) produit déjà un effet très sensible. Lorsque le verre a plus d’1 mm d’épaisseur. On peut considérer qu’il est totalement absorbant dans l’infrarouge au-delà de 4.5 μm .

Pour obtenir des verres plus transparents dans l’infra-rouge que les verres d’oxydes, il faut réduire la fréquence de vibration des groupes moléculaires. On peut y parvenir en remplaçant l’oxygène par des éléments plus lourds : S, Se ou Te. Les verres obtenus sont, en revanche, opaques dans le visible.

Une autre méthode consiste à diminuer la force de liaison anion-cation. C’est ce qu’on réalise avec les verres de fluorures.

Lorsque le verre contient de l’eau, celle-ci s’insère dans le réseau vitreux sous forme de groupes OH. Les modes fondamentaux de vibration de la liaison O-H correspondent à des longueurs d’onde de 2.9 et 3.6 μm . Quand les teneurs en eau sont élevées. Les harmoniques sont visibles sur le spectre d’absorption.

Bibliographie

- [1] W.H. Dumbaugh, J.C. Lapp, *J. Am. Ceram. Soc.* 75 [1992] 2315 -2326.
- [2] R. Iordanova, V. Dimitrov, Y. Dimitriev, D. Klissurski, *J. Non-Cryst. Solids* 180[1994] 58-65.
- [3] B.Aitken, M. Djeneke, Tungstate, molybdate, vanadate base glass, US patent N°. 376,399B (2002).
- [4] MT Soltani, these de l'université de Biskra (2005).
- [5] G.D. Khattak, N. Tabet, *J. Electron. Spectr. Relat. Phenom.* 136 [2004] 257-264.
- [6;14] W.II.Dumbaugh, *Phys. Chem. Glasses* 19 [1978] 121-125.
- [15] R. El Mallawany. *Tellurite Glass Handbook*, CRC Press, Boca Raton, USA, 2002.
- [16] J.S. Wang. K.F.. Vogel, E. Snitzer. *Opt. Mater.* 3 [1991] 187-203.
- [17] C.J. Hill. A. Jha, *J. Non-Cryst. Solids* 353 [2007] 1372-1376.
- [18] A. Winter, *Verres Refract.* 36 [1982] 353-356.
- [19] B. Dubois, H. Aomi, J.J. Videau, J. Portier, P. Haggemuller, *Mater. Res. Bull.* 19 [10] [984] 1317-1323.
- [20] M. Nalin, M.J. Poulain, M.A. Poulain, S.J.L. Ribeiro, Y. Messaddeq, *J. Non- Cryst. Solids* 284 [2001] 110-116.
- [21] G. Poirier, M.A. Poulain, M.J. Poulain,.}. *Non-Cryst. Solids* 284 [2001] 117-122.
- [22] B.V. Raghavaiah, N. Veeraiah, *J. Phys. Chem. Solids* 65 [2004] 1153-1164.
- [23] M.T. Soltani, T. Djouama, A. Boutarfaia, M. Poulain, *J. Optoelectron. Adv. Mater. Symp.* 1 [2009] 339-342.
- [24] K. Nassau, D.L. Chadwick, *J. Am. Ceram. Soc.* 65 [1982] 486-491. [17] R.E.D'Araujo, C.B. CF Araujo. G. Poirier, M. Poulain, Y. Messaddeq, *Appl. Phys. Lett.* 81 [2002; 4694-4696.
- [25] M.T. Soltani. A. Boutarfaia. R. Makhloufi, M. Poulain. *J. Phys. Cnem. Solids* 64 [2003] - 2307-2312.
- [26] M.A. Poulain, M. Matecki, J.L.Mouric, M.J.Poulain, *Mater. Res. Bull.* 18 [1983] 631- 36.
- [27] X. Pan, J.Yu, Y.Liu. S.Yoda, H.Yu, M.Zhang. F.Ai. F.Jin, W.Jin, *J. AlloysCompd.* 509 (2011) 7504-7507.
- [28] J.Jakuti, L.Gomes, C.T.Amancio, L.R.P.Kassab, J.R.Martinelli, N.U. Wetter,*Opt. Mater.* 33 (2010) 107-111.
- [29] K.Li.H.Fan. G.Zhang. G.Bai. S.Fan. J.Zhang. L. Flu. *J.AlloysCompd.* 509 (2011) 3070-3073.

- [30] X.P.Jiang, Z.M.Yang, T. Liu, S.H.Xu. J.Appl. Phys. 105 [2009] 103-113.
- [31] R.Xu, Y.Tian, M.Wang, L. Liu, J. Zhang, Opt. Mater. 33 [2011] 299-302.
- [32] M.Lezid, M.Legouera, F.Goumeidane, M.Poulain, Y.Xazabal, R. Lebullenger, J. Non-Cryst. Solids 357 [2011] 2984-2988.
- [33;35] S.B.M. Krishna, D.K. Rao, J. AlloysCompd. 509 [2011] 7373-7380.
- [36] A.Winter, J. Am. Ceram. Soc. 40 [1957] 54-58.
- [37] Mazières C.. Les solides non cristallins, Presses Universitaires de France[1978]
- [38] Inoue A.. Bulk Amorphous Alloys , preparation and fundamental characteristics, Trans . Tech. Publications Ltd. [1998]
- [39;40] Zarzycki J.. Les verres et l'état vitreux, Masson
- [41;43] Nemilov S.V. Entropie et structure de valence du verre [en russe] Fiz. Khim . Stekla 2.97 -109(1976)
- [44] Gutzow I. Schmelzer J.. The vitreous state, Springer
- [45] Bacon J.F .. Hasapis A.A.. Whooley J.W.Jr. Viscosity and density of molten silica content glass, Phys. Chem. Glasses 1[3] ,90-98 [1960]
- [46] Pantano C.G.. Photoelectron spectroscopy of glass.pp.129-160.
- [47] V.Y Livshits. et al.. Acoustic and elastic properties of glasses in the Na₂O-Al₂O₃-SiO₂ System, J. Glass phys. Chem, 8,463-468 [1982]
- [48] P.L.Kirby. Internal friction in glass ,part II. Flexural and torsional vibrations.J. Soc. Glass Tech, 38.383-420[1954]
- [51] D.R. Uhlmann Densification of alkali silicate glasses at high pressure. J. Non Cryst. Solids 13.89-99(1973-1974)
- [49] G Tamman, Der Glazustand, Leopold Voss Verlag , leipzig [1933].
- [50] P.Debye. H. Menke, Ergebnisse der technischen Röntgenkunde 11 [1931]
- [51;52] J. E. Shelby, D. E. Day, Mechanical relaxation in mixed- alkali silicate glasses J.Am. ceram. Soc. 52,169-174[1969]
- [53] W. T. Han, M. Tomozawa, Indentation creep of Na₂O₃ SiO₂, glasses with various contents, J.Am. ceram Soc 76[4],904-912.
- [54] B. R. Lawn, D. B. Marshall, P. Chantikul, Residual stress effects in sharp contact cracking .J. Mater .Sci. 14,2225-2235[1979]
- [55] A. E. Giannakopoulos, P. I. Larsson, R. Vestergaard, Analysis of Vickers indentation . Int .J. Solids struct. 31,2679-2708[1994]

-
- [56] N. M. Parikh, Effect of atmosphere on surface tension of glass, J. Am. Ceram. Soc. 41, 18-22 (1958).
- [57] W. Margulis, U. Osterberg, Second-harmonic generation in optical glass fibers. JOSA B5 [2], 312 [1988].
- [58] A. K. Varshneya, M. E. Milberg, Ion exchange in sodium borosilicate glasses J. Am. Ceram. Soc. 57[4], 165-169 [1974].
- [59] H. Namikawa, Multiple diffusion process in oxide glasses. Researches of the electro-technical laboratory, 757 [1975]
- [60:62] J. E. Shelby, Handbook of gas diffusion in solids and melts, ASM Int [1996]
- [63] D. B. Harden, Domestic window glass: roman, saxon and medieval, in: Studies in building history, Londres, pp. 39-63 [1961]
- [64] R.K. Watts, M. de Wit, W.C. Holton, Applied Optics, 13, (1974) 2329-2932
- [65] J. Zarzycki, Materials Science and Technology, 9, (1991)
- [67] V. Nazabal, P. N. Mec, J. Jedelský, C. Duverger, J. Le Person, J.L. Adam and M. Frumar, Optical Materials, 29, (2006), 273-278
- [68] Q. Liu, X. Zhao, K. Tanaka, A. Narazaki, K. Hirao, F. Gan, Opt Commun. 198, (2001), 187.

Chapitre II

Techniques expérimentales

II. Introduction :

Ce chapitre est consacré essentiellement à la description du travail expérimental effectué dans cette thèse. Au premier lieu nous donnant une description de la synthèse des verres que nous avons abordés. Les différentes techniques mises en œuvre pour caractériser les systèmes vitreux. La suite est consacrée à la description des procédés de mesures des différentes techniques de caractérisation que nous avons utilisées. Elle concerne les techniques suivantes :

- DSC
- Microdureté et densité
- Elasticité
- Absorption dans L'UV-Vis.
- Spectroscopie vibrationnelle FTIR
- Raman.

II.1. Synthèse des verres

II.1.1. Produits de départ

Les oxydes utilisés dans la synthèse des verres étudiés ont une pureté minimale de 99% et ils proviennent de chez Acros et Merck. Ils sont rassemblés dans le tableau I-1.

| Produit | | Masse molaire | Température de fusion (°C) de l'oxyde |
|-----------------|--------------------------|---------------|---------------------------------------|
| Oxyde formateur | Sb_2O_3 | 291.42 | 656 |
| Oxydes alcalins | Li_2CO_3 | 73.88 | 720 |
| | ZnO | 81.38 | 1975 |
| | PbCO_3 | 267.21 | 888 |

Tableau. 1. Masse molaire et température de fusion des produits de départ.

II.1.2. Mode opératoire

L'oxyde d'antimoine et les oxydes sont pesés selon les compositions choisies et mixés dans des creusets de verre sodocalcique. Un mélange de 5g est effectué dans la plupart de synthèse verres. L'erreur commise sur les pesées étant 1 mg. L'oxyde de plomb et le composé alcalin ajoutés sont sous forme de carbonate qui donne lieu a des composés oxydes par libération de dioxyde de carbone lors de la fusion du verre.

Le creuset est porté à une hauteur à proximité d'une flamme d'un bec benzène à une

température voisinant 800°C (mesurée par thermocouple).

Lors de la synthèse, le dégagement de CO₂ est parfois brusque lorsque le mélange contient de fortes proportions de composés carbonatés ce qui oblige à manier avec précaution. Le temps de chauffe de trois (03) minutes est compté dès que la fusion du bain est visible à travers le creuset, cela permet l'homogénéisation du fondu et la disparition des bulles d'air visibles (causées certainement par le dégagement du CO₂). Le fondu est ensuite coulé sur une plaque de laiton. Un temps d'homogénéisation supérieur à 3 minutes risque de provoquer la vaporisation de Sb₂O₃ ou de PbO [1].

L'obtention des verres dépend de la vitesse de trempe du bain fondu, ainsi deux modes de trempe sont utilisés :

(i)- Le fondu est coulé sur une plaque de laiton à température ambiante rapidement laminé par une autre plaque. Le verre est obtenu sous forme de lamelle de 0,5 mm d'épaisseur. Les lamelles de verres trempées rapidement se fracturent immédiatement.

(ii)- Le fondu est coulé sur une plaque de laiton préalablement chauffée à température voisinant la température (T_g-10°C). Le verre d'une épaisseur de quelques millimètres à plusieurs dizaines de millimètres est obtenu. Pour effectuer des mesures physiques, le verre massif de différentes formes est coulé dans des moules appropriés et assiégré à la température de trempe dans un four de recuit pendant plusieurs heures.

Le mode (i) est utilisé lorsqu'une nouvelle exploration de domaine vitreux est effectuée.

II.1.3. Choix du creuset

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

Tubes de verre sodocalcique : Ces creusets sont utilisés généralement dans l'étape d'exploration de nouveaux domaines 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 à 1100°C laquelle température maximale que pourra atteindre la flamme du bec benzène. Une analyse par dispersion atomique a révélé un taux inférieur à 3.5% (mol) de SiO₂ introduit lorsque la fusion du verre dépasse 5 minutes [2].

Tubes de silice : Ces creusets sont utilisés pour des proportions d'oxydes PbO ou ZnO supérieures à 20% (mol) dans la composition du verre. La fusion de ces verres nécessite des temps de chauffe relativement importants ce qui laisse un taux de 5% (mol) au maximum de SiO₂ présent dans la composition du verre.

Dans tous les cas, les creusets de silice et de carbone vitreux ne présentent aucune

dégradation chimique. Ces derniers sont réutilisés après nettoyage dans une solution d'acide fluorhydrique. Les tubes sodocalciques sont déformés lors de la synthèse des verres, ils sont jetés après chaque usage [3].

II.1.4. Recuit des verres

Le traitement thermique qui permet l'élimination des contraintes résiduelles est le recuit. Il consiste à réchauffer le verre à une température uniforme dans un domaine de température voisin de la température de transition vitreuse à $T_g - 10^\circ\text{C}$ pendant une durée de 4 heures très suffisante pour permettre l'élimination des contraintes initialement présentés lors de la coulée du verre. L'objet est ensuite refroidi avec une vitesse suffisamment faible. La durée et la température de recuit sont choisies en fonction de la température de transition du verre [4].

II.2. Polissage des verres

Le polissage est une technique de la finition des pièces métalliques ou de décoration généralement, par laquelle on s'attache non seulement à respecter la mécanique les côtes imposées, mais en plus à obtenir un bel aspect, un fini ou un état de surface de haute qualité. Pour des mesures optiques les verres synthétisés nécessitent être très bon polissage. En faite, une surface rugueuse du verre induit la diffusion de la lumière, de plus si le verre a des faces non parallèles affecte énormément le signal transmis du spectrophotomètre. A partir de là, toutes les surfaces des verres sont soigneusement façonner et subissent un polissage optique en utilisant des papiers abrasifs dans la gamme [250 jusqu'à 4000]. L'état des surface est suivi par des vues au microscope binoculaire à un agrandissement $< \text{à } 1000$.



Figure II.1 : Polisseuse de type Presi Mecapol P200

Le polissage a été effectué par une polisseuse de type Presi Mecapol P 260 représentée sur la figure II-1.

II.3. Analyse calorimétrique différentielle à balayage –DSC-

II.3.1. Présentation

L'analyse thermique est une ancienne méthode d'exploration de la matière. Son intérêt n'a été mis en évidence qu'en 1887 par l'œuvre de Henry Le Chatelier sur les argiles. Les études qui ont suivi, ont montré qu'une comparaison des effets thermiques apporte des renseignements quantitatifs et qualitatifs d'une grande importance [5].

Elle permet de suivre le comportement d'un matériau donné en fonction de la température. Ce qui permet de mettre en évidence les changements physiques et chimiques qui interviennent sur ce matériau par augmentation de la température et de déterminer la valeur de ses températures caractéristiques. En effet lorsqu'un matériau subit une transformation physique ou chimique, ce changement est accompagné d'un dégagement ou d'une absorption de chaleur. On dit que le phénomène est exothermique ou endothermique respectivement. L'analyse thermique consiste donc à augmenter la température du matériau et à enregistrer les variations du flux thermique de l'échantillon.

Les caractéristiques thermiques telles que les températures de transition vitreuse, les températures de cristallisation et les températures de fusion de nos échantillons de verres ont été

déterminées par Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC). Cette technique permet de mesurer les températures et les flux de chaleur associés aux transitions des matériaux.

L'appareil que nous avons utilisé est une DSC Q20 (TA Instruments) avec une vitesse de chauffe $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ et la précision sur les températures caractéristiques du verre est estimée à $\pm 2^{\circ}\text{C}$ figure II.2.



Figure II.2 : DSC Q20 (TA Instruments).

Cette technique donc permet de peindre l'histoire complète d'un échantillon sous influence de la température. En effet l'échantillon et un corps inerte (référence) sont placés dans deux capsules identiques scellées mise en contact avec les thermocouples dans la cellule de l'appareil figure II.3.

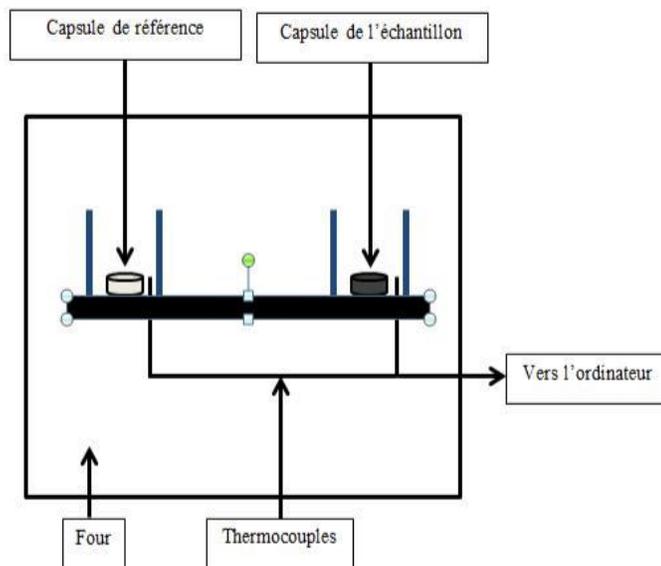


Figure II.3 : Schéma d'une cellule DSC

Les deux capsules sont chauffées selon un profil analogue avec une vitesse de montée régulière sous une atmosphère contrôlée. Le moindre écart de chaleur détecté entre la référence et l'échantillon est enregistré et neutralisé par un système de compensation de puissance qui permet de maintenir les deux capsules à la même température. Cet écart de chaleur présente l'enthalpie associée à un changement chimique ou physique (accident thermique) que subit l'échantillon. Un flux thermique se traduisant par un dégagement ou absorption de chaleur correspond respectivement à un phénomène exothermique ou endothermique [6].

II.3.2. Principe expérimental de mesure de T_g , T_x , T_p , T_f

L'échantillon vitreux est placé dans la capsule scellée, les deux introduits dans la cellule DSC puis chauffés avec une vitesse de chauffe régulière. On enregistre alors le flux thermique dégagé ou absorbé par l'échantillon.

Au début du chauffage, l'échantillon et la référence ne subissent aucune transformation et absorbent la chaleur du four d'une manière continue. Comme il n'y a aucun flux thermique, le thermo gramme présente un palier appelé ligne de base. A la température de transition vitreuse T_g qui est la caractéristique essentielle du verre, on remarque une déviation de la ligne de base qui se fait sur une plage de température. Cette déviation qui traduit un changement de capacité calorifique (passage du C_p du solide au C_p du liquide) correspond à la "transition vitreuse".

L'échantillon vitreux au passage de cette température T_g , se comporte comme un matériau

ou, avant la température de transition vitreuse T_g , la viscosité du verre est infinie (état solide), à T_g la viscosité est de 10^{13} poises (définition de la T_g) et au-delà, la viscosité diminue continûment et progressivement avec la température [7].

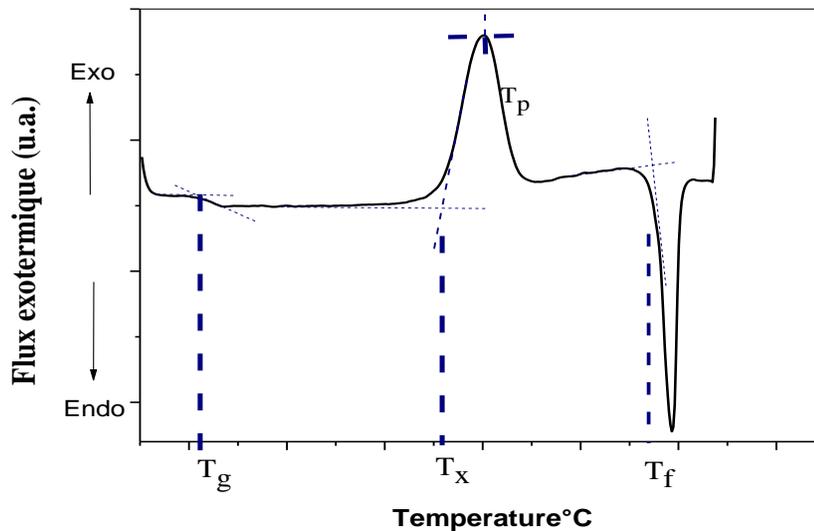


Figure II-4.: Courbe DSC du verre $70\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Li}_2\text{O-}10\text{WO}_3$

C'est ainsi qu'au-delà de sa température de transition vitreuse T_g , le verre peut être mis en forme. Lorsque la viscosité devient faible, la mobilité des atomes est telle qu'ils peuvent avoir la possibilité de créer un réseau ordonné : c'est la cristallisation (elle se caractérise en analyse thermique par un pic exothermique). La cristallisation a des conséquences catastrophiques pour le matériau, perte des propriétés viscoplastiques et perte des propriétés de transparence optique. Deux températures marquent cette étape, la température de début de cristallisation T_x et la température de cristallisation totale T_p au sommet du pic exothermique. A une température plus élevée, le cristal fond à son tour et le thermo gramme présente alors un pic endothermique. Car cette fusion nécessite une absorption de chaleur. On note alors T_f la température de fusion au début de ce pic de fusion. Il faut préciser par ailleurs que les températures T_g , T_x , et T_f sont déterminées par l'intersection de la ligne de base avec la tangente au point d'inflexion de la courbe (figure II.4).

On utilise fréquemment ces températures caractéristiques pour évaluer la stabilité du verre. Cette stabilité pour un verre donné est définie comme sa résistance à la dévitrification, donc à la cristallisation. Elle prend donc en compte l'aptitude d'un verre à être chauffé au-dessus de sa température de transition vitreuse sans cristalliser. Il existe plusieurs critères plus ou moins empiriques. Un premier facteur dit critère de Hruby (H_r) qui permet de quantifier ce

comportement. Il est calculé à partir de la formule suivante [8] :

$$H_r = \frac{T_x - T_g}{T_f - T_x} \quad \text{II-1}$$

Plus H_r est élevé, plus le verre est stable face à la cristallisation. Cependant, il est parfois difficile de mesurer la température de fusion. Dans notre cas, les mesures sont réalisées, jusqu'à 550°C maximum en raison des vapeurs dégagées à plus haute température, pouvant endommager la cellule de mesure. Il n'est donc pas possible d'avoir accès à la température de fusion T_f comme il est observé sur la figure II.3. Un deuxième facteur de stabilité S introduit par Saad et Poulain tient compte de la forme du pic de cristallisation [9] :

$$S = \frac{T_x - T_g}{T_p - T_x} \quad \text{II-2}$$

Plus le pic de cristallisation est large et plus $(T_p - T_x)$ grand, plus le verre sera stable vis à vis de la dévitrification.

Enfin, il est souvent plus simple et judicieux d'exprimer le facteur de stabilité par un calcul très simple et qui exprime l'aptitude du verre à se cristalliser. La cristallisation est exprimée par la température de début de cristallisation T_x . A partir de ce point, le verre cristallise. Donc il suffit d'exprimer la stabilité du verre par un simple facteur :

$$\Delta T = T_x - T_g \quad \text{II-3}$$

C'est le critère le plus simple pour estimer la stabilité du verre. Un verre ayant un ΔT supérieur à 100°C est considéré comme stable face à la cristallisation. A partir de cette valeur, il devient possible d'envisager une mise en forme des verres (fibrage, moulage). Il ne faut pas perdre de vue que certains paramètres peuvent intervenir sur les valeurs des températures caractéristiques lors de la synthèse :

- Homogénéisation.
- Température de synthèse.
- La rapidité de la trempe.

- Masse réduite de l'échantillon.

II.4. Micro dureté Vickers

II.4.1. Présentation

La dureté Vickers d'un verre H_v caractérise l'aptitude d'un verre à rayer ou à être rayé par un autre matériau plus dur. C'est-à-dire sa résistance à la déformation. Cette notion intuitive de dureté est bien connue mais sa transformation en une grandeur mesurable est plus délicate. D'une manière générale, la dureté d'un matériau se définit comme la pression qu'exerce une charge sur la surface du matériau et se mesure par le rapport de cette charge sur l'aire de contact formée entre l'indenteur et la surface indentée du matériau [9].

Nous avons utilisé la méthode de micro dureté VICKERS pour la mesure de la dureté de nos échantillons vitreux. Le principe consiste à appliquer sur une surface polie et plane d'un échantillon une force constante pendant un temps t à l'aide d'un poinçon appelé indenteur. Dans la méthode Vickers que nous avons employée, l'indenteur est une pyramide en diamant à base carrée dont l'angle au sommet entre deux faces triangulaires égale à 136° figure II.5(a).et (b).

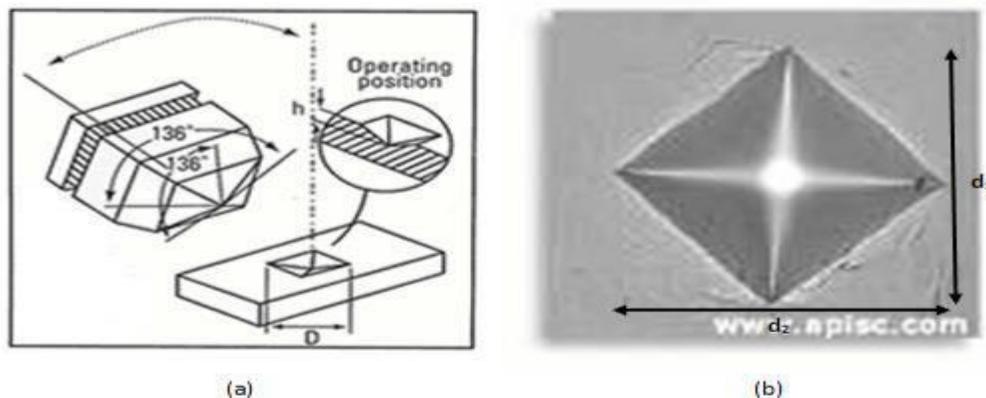


Figure II.5.(a) Schéma de l'indenteur pyramidal à base carrée Vickers. **(b)** exemple d'une empreinte Vickers montrant la surface carrée projetée à la surface du matériau.

II.4.2. Principe expérimental de mesure

Les essais de micro dureté ont été réalisés sous très faible charge ($m = 100g$) pour une durée $t=10s$. Les dimensions de l'empreinte ainsi que celles des fissures obtenues après mise en charge sont mesurées à l'aide du microscope dont est équipé le micro duromètre. Cet appareil permet une étude sur une zone localisée de la surface. Pour accéder à la dureté Vickers, il faut mesurer les deux longueurs d_1 et d_2 des deux diagonales de la base carrée de l'empreinte [10].

En pratique, la valeur moyenne des longueurs d_1 et d_2 des deux diagonales figure II.5 b est mesurée et permet à l'appareil de calculer directement la dureté selon l'équation:

$$H_v = \frac{P}{S} = \frac{2P \cdot \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)}{d^2} = 1,854 \cdot \frac{P}{d^2} \quad \text{II-4}$$

Où

P : charge d'indentation (N)

S : surface de l'empreinte (mm^2)

d: valeur moyenne arithmétique des diagonales d_1 et d_2 (mm) de la diagonale de l'empreinte

θ : valeur de l'angle au sommet du diamant (136°)

H_v : dureté Vickers est exprimée en kg/mm^2 .

L'appareil utilisé pour toutes nos mesures est un micro-duromètre Matsuzawa MXT 70 à lecture directe (figureII.6).



Figure II.6: Micro uromètre Matsuzawa MXT 70.

Plusieurs facteurs (surface mal polie, humidité, température du milieu) peuvent affecter les mesures. Une valeur moyenne a été calculée à partir d'une dizaine de mesures successives réalisées pour chaque échantillon L'erreur relative sur les valeurs de la microdureté est due principalement à l'erreur sur la lecture des valeurs des diagonales qui est estimée à environ : $\Delta d = 0.5 \mu\text{m}$.

L'ordre de grandeur de la microdureté des différents types de verres est à titre d'exemple comme suit : Verre sodocalcique (verre de fenêtre) possède une dureté Vickers d'environ 550 Kg/mm² alors que pour les verres de tellure est de l'ordre de 286 Kg/mm², les verres de phosphate est égal 302 Kg/mm² et les verres de chalcogénures, H_v est de l'ordre de 130 à 200 Kg/mm².

II.5. Modules élastiques

II.5.1. Introduction

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

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

La propagation des ondes ultrasoniques dans le verre s'est avérée intéressante, grâce à la nature non destructive de la technique. Les résultats requis des mesures des modules élastiques, donnent plus d'informations sur la compacité du matériau et permettent d'interpréter la nature des liaisons dans les verres. La vitesse de propagation d'une onde acoustique est plus rapide lorsque le milieu est plus compact (ne contenant pas de vide). Ainsi, on pourra avoir une idée sur la cohésion des atomes ou les ions d'un corps solide ; plus particulièrement l'homogénéité de la structure vitreuse d'un milieu amorphe.

Dans cette partie nous essayons de donner un aperçu sur les ondes ultrasons après la démonstration de la loi de Hooke et à la fin on présente les relations des grandeurs élastiques[11;15].

II.5.2. Élasticité des solides

Elasticité = Mécanique des corps solides déformables (par opposition à la mécanique du point ou des corps indéformables). La mécanique étudie la réponse d'un corps solide à des forces ou moments appliqués.

La mécanique du point ou du solide indéformable étudie la translation et la rotation, l'élasticité s'intéresse exclusivement à la déformation (Fig. II-7).

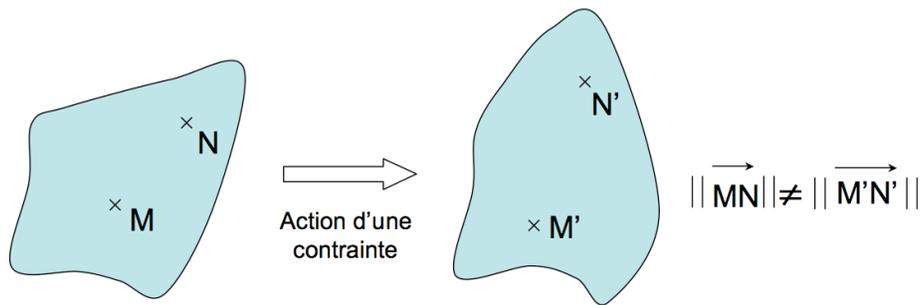


Figure II-7 : Déformation d'un corps élastique soumis à une contrainte

II.5.2.1 Origine physique

Dans un solide, la distance moyenne d entre deux atomes s'établit à une valeur d_0 fonction de la nature des liaisons (figure II-8).

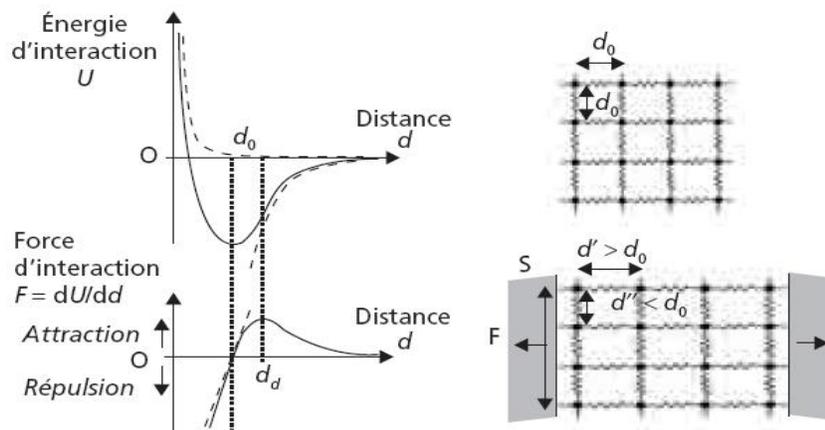


Figure II-8. Variations de l'énergie d'interaction et de la force d'interaction entre deux atomes en fonction de leur distance d .

Si on impose aux atomes un déplacement au voisinage de leur position d'équilibre, la force d'interaction les rappelle à la distance d_0 (sauf dans le cas d'un écartement au-delà de dd , distance de dissociation des atomes). De telles déformations élastiques nécessitent donc l'application d'une force extérieure pour vaincre la force de rappel et sont réversibles lorsque cette force extérieure est supprimée.

II.5.2.2 Élasticité linéaire isotrope

Pour de faibles déplacements, la force de rappel peut être considérée comme proportionnelle au déplacement $d - d_0$. Les allongements (ou raccourcissements) relatifs ou déformations ε du solide (sans dimension), sont alors proportionnels à la densité surfacique de force, ou contrainte σ (figure 6.1), ce que traduit la loi de Hooke :

$$\sigma = \frac{F}{S} = E \cdot \frac{d - d_0}{d_0} = E \cdot \varepsilon \quad \text{II-5}$$

Les contraintes s'expriment en MPa (ou N/mm²) et les déformations étant sans dimensions, le coefficient E , appelé module d'élasticité à la traction ou module de Young du matériau, s'exprime en MPa. Simultanément à la déformation dans la direction d'application de la force, des déformations de signe opposé se produisent dans les directions orthogonales (figure 9.1). Dans les axes de la figure 9.2.a, les déformations élastiques peuvent toutes s'exprimer en fonction de la contrainte σ_x appliquée dans la direction x :

$$\varepsilon_y = \frac{\Delta x}{x_0} = \frac{\sigma_x}{E} \text{ et } \varepsilon_y = \frac{\Delta y}{y_0} = \varepsilon_z = \frac{\Delta z}{z_0} = -\nu \cdot \varepsilon_x = -\frac{\nu}{E} \cdot \sigma_x \quad \text{II-6}$$

sans dimension, est ici le coefficient de Poisson, autre constante caractéristique du comportement élastique du matériau. Dans le cas courant d'un matériau isotrope, deux constantes d'élasticité (E et ν par exemple) suffisent à caractériser son comportement élastique. Les constantes E , ν , G et K ne sont donc pas indépendantes, mais peuvent toutes s'exprimer en fonction de deux d'entre elles grâce aux relations :

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad K = \frac{E}{3(1-2\nu)} \quad G = \frac{3}{2} \cdot K \cdot \frac{(1-2\nu)}{(1+\nu)} \quad E = \frac{9K \cdot G}{G + 3K} \quad \text{II-7}$$

II.5.3 Propagation des ondes ultrasons dans les matériaux

II.5.3.1 Généralités

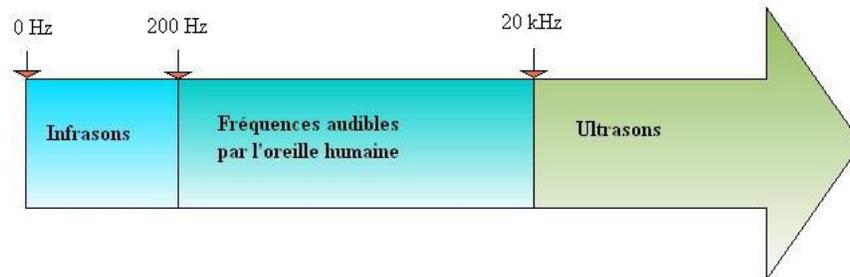
Les ondes acoustiques, contrairement aux ondes électromagnétiques qui se propagent dans le vide, n'existent qu'en présence d'un milieu matériel et résultent d'un déplacement

d'atomes ou de molécules. La structure de l'onde acoustique et sa vitesse de propagation dépendent du matériau considéré et de ses propriétés mécaniques.

On distingue deux types d'ondes acoustiques: les ondes longitudinales et les ondes transverses. Une onde longitudinale provoque un déplacement des atomes dans le même direction que le déplacement de l'onde elle même tandis que dans le cas d'une onde transversale le déplacement des atomes est perpendiculaire à la direction de propagation de l'onde.

II.5.3.2 Définition

L'ultrason est une onde sonore dont la fréquence est située entre 20 kHz et 1GHz, inaudible par l'homme. Celle-ci correspond comme pour les autres ondes sonores à un déplacement d'une faible variation de pression, cela explique le fait qu'elle ne puisse se propager dans le vide.



II.9. Ondes transversale et onde longitudinale

Tout matériau peut être schématisé par un réseau de masses élémentaires (atomes) reliées les unes aux autres par des ressorts (forces interatomiques). Si les liaisons sont rigides, le mouvement de l'onde sera transmis d'une manière instantanée et l'ensemble des atomes se déplacera en phase. La présence de liaisons élastiques entraîne un décalage temporel qui augmente avec la distance et fait apparaître une vitesse de propagation de l'onde directement liée à la rigidité des liaisons interatomiques [16].

Dans les milieux homogènes infinis (la longueur d'onde est faible par rapport aux dimensions latérales du milieu) et isotropes, deux types d'ondes peuvent se propager avec des vitesses différentes :

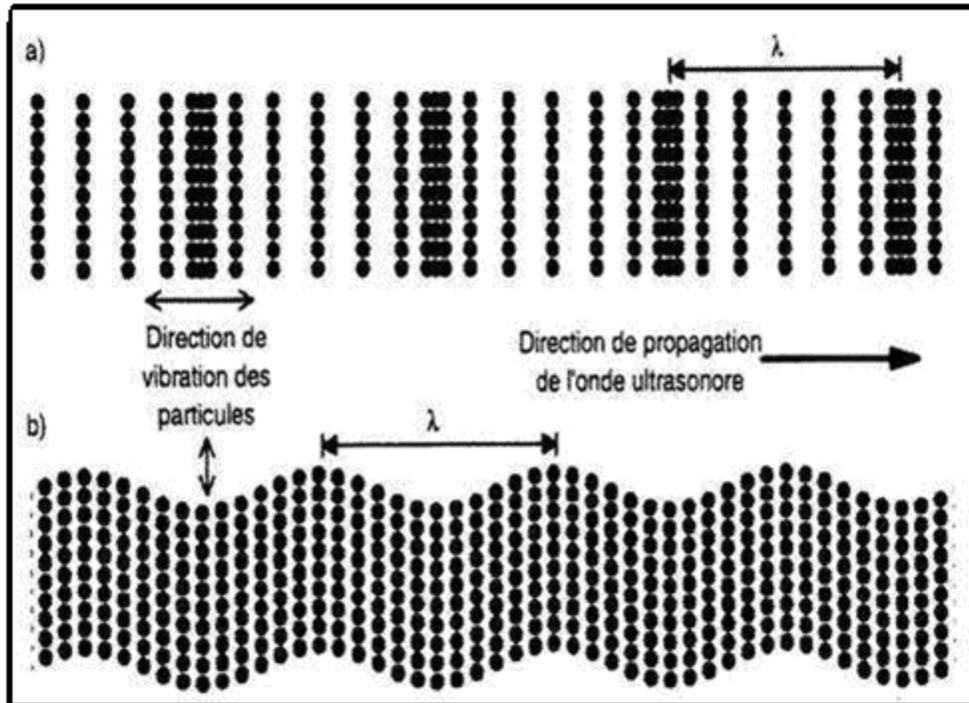


Figure II-10.: Les différents types de propagation d'une onde dans un milieu homogène et infini.
a- ondes longitudinale. b- ondes transversales

- Les ondes longitudinales (ondes de traction-compression) à un déplacement des particules élémentaires du matériau parallèlement à la direction de propagation de l'onde (figure II-10-a).
- Les ondes transversales (ondes de cisaillement) qui correspondent à un déplacement des particules élémentaires constitutives du milieu dans une direction perpendiculaire à celle de la propagation de l'onde (figure II-10- b)

II.5.3.4 Propagation d'une onde acoustique

On considère une onde qui se propage dans un milieu élastique isotrope. On cherche ici à d'écrire la façon dont l'onde se propage (direction et vitesse de propagation) en fonction des caractéristiques du milieu. Lorsqu'un ébranlement se propage sur une corde tendue avec une tension T et de masse linéique μ , la vitesse de propagation de l'onde est $c = \sqrt{T/\mu}$.

De même, au sein d'un milieu élastique, la propagation de l'onde de vibration va dépendre de l'élasticité du milieu (l'équivalent de la tension de la corde) et de sa masse volumique.

L'équation du mouvement d'un milieu élastique s'écrit :

$$\rho \ddot{\vec{u}} = \vec{f} = \nabla \cdot \vec{\sigma} \quad \text{II-8}$$

En rajoutant le terme inertiel $\rho \ddot{\vec{u}}$ dans l'équation d'équilibre, on obtient (en l'absence de forces de volume extérieures) :

$$\rho \ddot{\vec{u}} = \frac{E}{2(1+\nu)} \Delta \vec{u} + \frac{E}{2(1+\nu)(1-2\nu)} \overrightarrow{\text{grad}} (\text{div } \vec{u}) \quad \text{II-9}$$

Pour onde élastique plane se propageant dans la direction x. Le vecteur déplacement \mathbf{u} est donc fonction de x et de t uniquement : $u = u(x, t)$. Donc $\partial_y u = \partial_z u = 0$. L'équation projetée sur les trois axes Ox, Oy et Oz devient :

$$\begin{aligned} \partial_x^2 u_x - \frac{\rho(1+\nu)(1-2\nu)}{E(1-\nu)} \partial_t^2 u_x &= 0 \\ \partial_x^2 u_y - \frac{2\rho(1+\nu)}{E(1-\nu)} \partial_t^2 u_y &= 0 \quad \text{II-10} \\ \partial_x^2 u_z - \frac{2\rho(1+\nu)}{E(1-\nu)} \partial_t^2 u_z &= 0 \end{aligned}$$

On définit :

$$c_l = \sqrt{\frac{E(1-\nu)}{\rho(1+\nu)(1-2\nu)}}, \quad c_t = \sqrt{\frac{E}{2\rho(1+\nu)}} \quad \text{II-11}$$

On a donc :

$$\partial_x^2 u_x - \frac{1}{c_l^2} \partial_t^2 u_x = 0, \quad \partial_x^2 u_y - \frac{1}{c_t^2} \partial_t^2 u_y = 0, \quad \partial_x^2 u_z - \frac{1}{c_t^2} \partial_t^2 u_z = 0 \quad \text{II-12}$$

Les équations ci-dessus sont des équations d'onde qui décrivent un ébranlement qui se propage dans la direction Ox, à la vitesse c_l ou c_t . c_l est associée à un ébranlement le long de Ox (parallèle à la direction de propagation) : il s'agit d'une onde longitudinale. c_t est associée à un ébranlement dans la direction Oy ou Oz (perpendiculaire à la direction de propagation) : il s'agit d'une onde transversale. Une onde élastique consiste donc en deux ondes qui se propagent de façon indépendante : une onde longitudinale et une onde transverse. La vitesse de propagation c_l est toujours plus grande que c_t (car $-1 < \nu < 1/2$).

Si on emploie les abréviations utilisées dans l'élasticité alors la vitesse longitudinale v_l et la vitesse transversale v_t peuvent s'exprimer en fonction des constantes élastiques de la façon :

$$V_t = Ct = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}} \quad \text{et} \quad V_l = Cl = \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}} \quad \text{II-13}$$

II.5.4 Production des ondes ultrasonores: transducteur piézo-électrique

II.5.1 L'effet piézo-électrique

Pour étudier la propagation d'une onde ultrasonore dans un milieu solide il est d'abord nécessaire de pouvoir générer cette onde acoustique. On peut employer pour cela des matériaux dits piézo-électriques.

L'effet piézo-électrique fut découvert en 1880 par P. Curie. Lorsqu'une lame de quartz, taillée perpendiculairement à l'axe qui passe par une arête, est soumise à une contrainte, les centres de gravité des charges positives et négatives sont séparés. Il apparaît une différence de potentiel résultant du déplacement des charges électriques: c'est l'effet piézo-électrique direct. Il existe corrélativement un effet inverse: dans ce cas une différence de potentiel appliquée à un cristal piézo-électrique produit une déformation du milieu. En appliquant une tension périodique à un tel milieu piézo-électrique alors on peut générer une onde acoustique. L'effet piézo-électrique étant un effet réciproque, un émetteur d'ondes ultrasonores, appelé transducteur, est aussi un récepteur.

Un transducteur dont le schéma est représenté ci contre (figure II-11) est constitué par un milieu piézo-électrique compris entre deux électrodes. L'ensemble est noyé dans une résine qui sert à transmettre l'onde acoustique jusqu'à la face de sortie. Il suffit d'appliquer soigneusement la face extérieure sur le matériau à étudier pour envoyer une onde ultrasonore dans celui-ci.

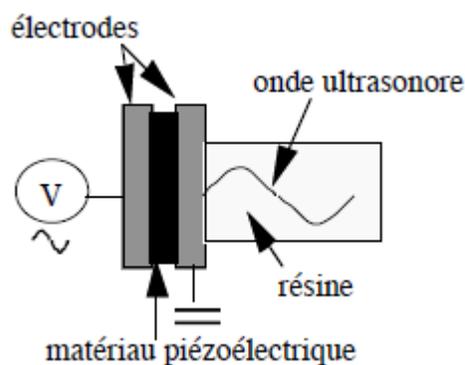


Figure II-11.: Schéma descriptif d'un transducteur ultrasonore

Les matériaux piézo-électriques sont très anisotropes. Cela signifie que la direction de la déformation résultante de l'application d'un champ électrique peut apparaître dans une direction différente de celle du champ appliqué. On peut donc générer aussi bien des ondes longitudinales que des ondes transverses dans un milieu piézo-électrique.

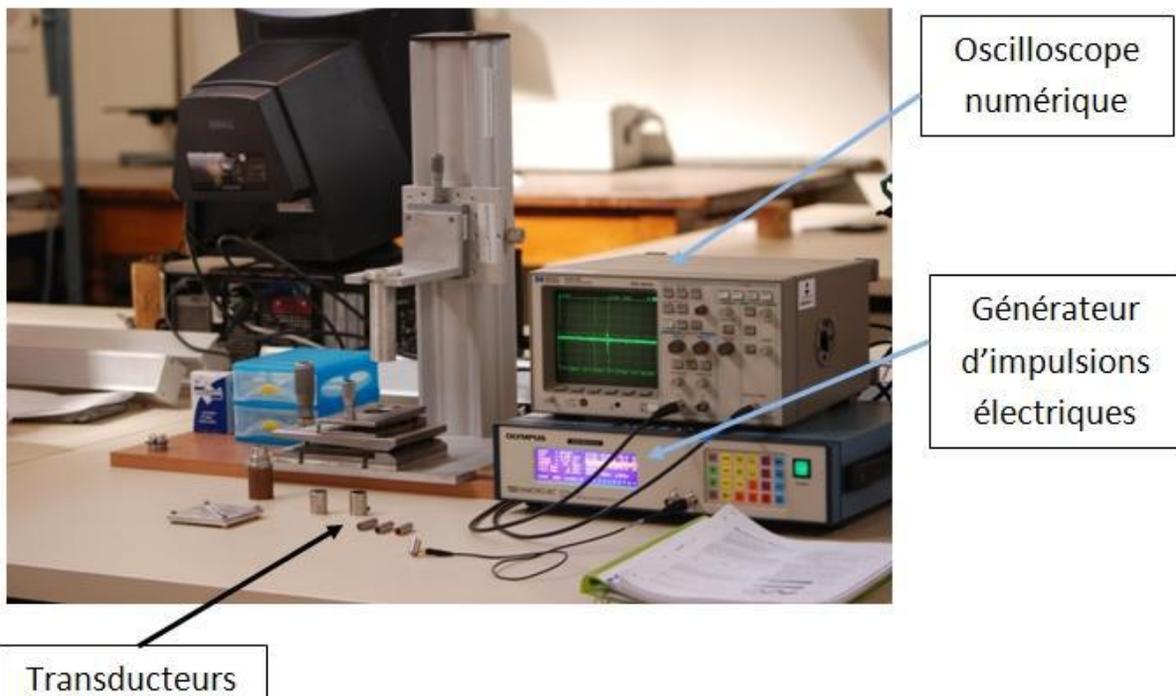
Les milieux piézoélectriques les plus répandus sont soit des monocristaux comme le titanate de baryum BaTiO_3 ou le niobate de lithium LiNbO_3 , soit des céramiques piézo-électriques constituées de polycristaux piézo-électriques. Nos transducteurs sont fabriqués à partir d'un piézoélectrique en quartz[17;19].

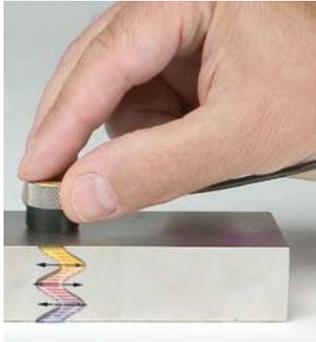
II.5.5 Mesures expérimentales

II.5.5.1 Matériel utilisé

Le montage du banc de mesure des modules élastiques illustré sur la figure II-12 est formé de :

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





Transducteur pour les ondes longitudinales

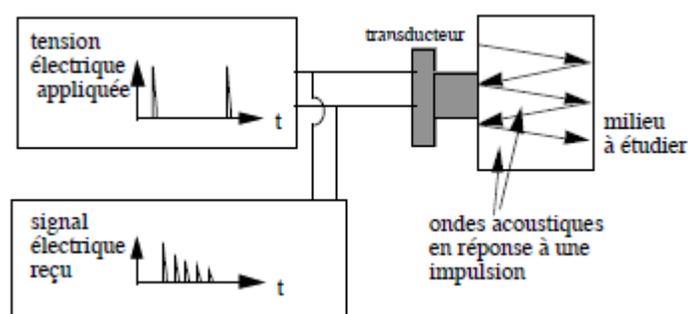


Transducteur pour les ondes transversales

Figure II-12. : Banc de mesure des modules élastiques

Le transducteur étant accolé au milieu à étudier, l'onde acoustique pénètre et s'y propage. Si la face arrière du milieu à étudier est parallèle à la face d'entrée, on récupère une série d'échos résultants des réflexions multiples de l'onde acoustique incidente. La mesure du retard entre chaque écho permet de déterminer la vitesse de l'onde dans le milieu à étudier si on en connaît l'épaisseur.

Les tensions appliquées et détectées sont visualisées sur l'écran d'un oscilloscope. Le train d'impulsions reçu en écho étant identique pour chaque impulsion envoyée sur le transducteur on ne visualisera qu'une seule impulsion et le train correspondant sur l'écran de l'oscilloscope (figure 13).

**Figure II-13.** : Schéma d'acquisition des mesures

Nous allons donc déterminer expérimentalement ces paramètres pour caractériser les propriétés mécaniques de différents matériaux. Pour ce faire nous utiliserons les formules suivantes :

$$E = \rho V_T \frac{3V_L^2 - 4V_T^2}{V_L^2 - V_T^2} \quad \text{II-14}$$

Où l'expression du module de Young s'exprime en fonction des vitesses V_T et V_L .

Le coefficient de Poisson exprime le rapport entre la déformation longitudinal et déformation transversale. Il est calculé à partir de la relation :

$$\nu = \frac{V_L^2 - 2V_T^2}{2(V_L^2 - V_T^2)} \quad \text{II-15}$$

La variation du volume du milieu sous l'effet de la contrainte appliquée exprime la rigidité de ce milieu. Le rapport de ces deux grandeurs exprime le module de rigidité (Bulk modulus):

$$K = \frac{\rho}{3} (3V_L^2 - 4V_T^2) \quad \text{II-16}$$

La compressibilité est l'inverse du module de rigidité, elle exprime la déformation subite avec variation du volume du matériau.

$$\beta = 1/K \quad \text{II-17}$$

Le module de cisaillement (Shear modulus) exprime la déformation transversale subite par l'application d'une contrainte:

$$G = \rho V_T^2 \quad \text{II-18}$$

Le module longitudinal qui exprime l'allongement de l'échantillon sous l'effet de la contrainte appliquée est calculé à partir de la relation :

$$L = \rho V_L^2 \quad \text{II-19}$$

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

Aussi la mesure des vitesses acoustiques permet de déterminer la température de Debye Θ_D qui est donnée par:

$$\Theta_D^3 = \frac{9}{4\pi} \left(\frac{h}{k_B} \right)^3 \frac{V_L^3 V_T^3}{V_T^3 + 2V_L^3} \frac{N}{V} \quad \text{II-20}$$

Dans cette équation $h=6,6256 \cdot 10^{-34}$ Js est la constante de Planck, $k_B=1,3805 \cdot 10^{-23}$ JK⁻¹ est la constante de Boltzmann, V_L et V_T sont les vitesses longitudinales et transversales et N est le

nombre d'atomes contenu dans le volume[20;25].

II.6. Densité

La densité est le rapport de la masse d'un corps à son volume La densité ne se mesure pas directement, elle est obtenue indirectement par une mesure de masse volumique. Il existe plusieurs méthodes pour déterminer la densité, les plus utilisées sont: La méthode de la poussée hydrostatique, et la pycnométrie.

II.6. 1. La méthode de la poussée d'Archimède:

La masse volumique ρ des verres a été mesurée en utilisant la méthode de la poussée d'Archimède dans un solvant, ici, de l'eau distillée. Cette méthode consiste à peser l'échantillon dans l'air (m_{air}) puis dans le solvant (m_{eau}) de masse volumique connue (ρ_{eau}). La masse volumique du matériau est alors calculée comme suit :

$$\rho = \frac{m_{air}}{m_{air} - m_{eau}} \times \rho_{eau} \quad \text{II-21}$$

La balance utilisée pour ces mesures est une Metler Toledo XS64, permettant de mesurer les masses volumiques à $\pm 0,002 \text{ g/cm}^3$.

La masse volumique d'un matériau quelconque est définie par sa masse par unité de volume. La dimension de cette grandeur est exprimée en g/cm^3 [26;27].

$$\rho = \frac{m}{V} \quad \text{II-22}$$

m : la masse exprimée en g

V : le volume exprimé en cm^3

ρ : la densité ou masse volumique (g/cm^3)

Le volume molaire qui contient juste une mole d'ions du verre, a la dimension d'un volume et s'obtient par la relation suivante :

$$V_M = \frac{\overline{M}}{\rho} \quad \text{II-23}$$

M : masse molaire du verre

ρ : Densité du verre

II.6. 2. La méthode du pycnomètre à hélium

La pycnométrie est une technique de mesure du volume et de la densité des matériaux. Le principe est basé sur le déplacement des fluides gazeux et, par conséquent, repose sur la loi des gaz parfaits. Dans cette étude, le choix du fluide (l'hélium, He) se justifie par le fait que ce dernier est capable de pénétrer dans les plus petits pores ouverts du matériau analysé.

Le pycnomètre à l'hélium (Micromeritics, modèle Accupyc 1330) est constitué principalement de deux chambres (voir figure II-14) : la cellule réservée à l'échantillon à analyser de volume ($V_c = 12.0842 \text{ cm}^3$), et la cellule d'expansion du gaz appelée cellule additionnelle de volume ($V_a = 8.6408 \text{ cm}^3$).

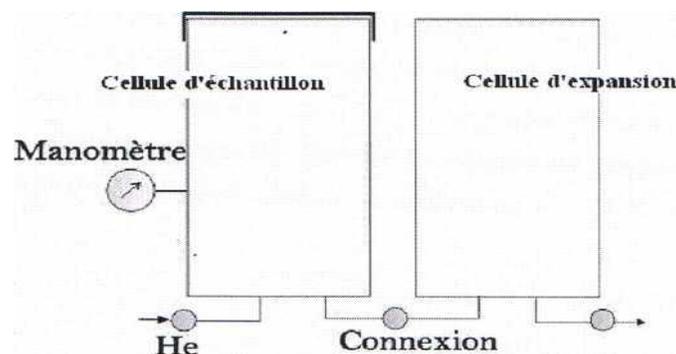


Figure II.14. : Schéma simplifié du pycnomètre (Micromeritics, modèle Accupyc1330)

Le matériau étudié est préalablement pesé puis placé dans la cellule échantillon. Lors de la mise en marche de l'appareil, la chambre contenant l'échantillon est purgée jusqu'à un état d'équilibre dans les conditions ambiantes (température T_a et de pression P_a). Lorsque ces conditions sont bien établies, une pression supplémentaire connue ($P_2 > P_a$) est envoyée dans le système via la cellule échantillon et conduit à la connexion avec la chambre d'expansion.

Cette connexion engendre une chute de la pression dans la cellule échantillon jusqu'à une

valeur (P3) à partir de laquelle la cellule d'expansion se met à la pression ambiante (Pa). Une fois que cet équilibre est atteint, le volume du matériau analysé peut être estimé par l'application de la loi des gaz parfaits. La démarche du calcul est intégrée dans l'appareillage de mesure et les résultats sont directement affichés. On utilise le pycnomètre à gaz d'hélium de type micro metritics Accupyc 1330. L'appareil permet la mesure du volume de l'échantillon à 10^{-5} cm^3 [28].

II.7. Transmission des verres dans le domaine UV-Visible

La limite de transmission dans le domaine UV-Visible est due à des transitions d'ordre électronique que de la matrice vitreuse.

L'énergie de la plus petite longueur d'onde que le verre transmet, correspond un gap d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence de la matrice vitreuse.

Pour les petites longueurs d'onde, l'énergie de la radiation sera plus grandes donc le verre n'est alors plus transparent [29].

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

$$E_g = hc / \lambda \quad \text{II-24}$$

- E_g : l'énergie du gap.
- $h = 6.62 \cdot 10^{-34} \text{ j.s}$: constante de Planck.
- $C = 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$: vitesse de la lumière le visible.
- λ : longueur d'onde de la radiation électromagnétique exprimée en mètre.



Figure II-15 : Spectrophotomètre UV-Vis perkinelmer Lambda 35

Dans notre travail nous avons fait les mesures de transmission des verres en utilisant un spectrophotomètre perkinelmer UV-Vis Lambda 35 opérant dans le domaine spectral (190-1000 nm) (figure II-15).

II.8 Spectroscopie vibrationnelle des verres

Le rayonnement infrarouge (IR) est un rayonnement électromagnétique d'une longueur d'onde supérieure à celle de la lumière visible mais plus courte que celle des micro-ondes. La longueur d'onde de l'infrarouge est comprise entre 700nm et 1m.

L'infrarouge est subdivisé en IR proche (PIR : de 0,8 μm à 1,4 μm), IR moyen (MIR : de 1,5 à 3 μm) et IR lointain (de 3 μm à 1 000 μm). Leurs limites approximatives sont mentionnées dans la figure II-16.

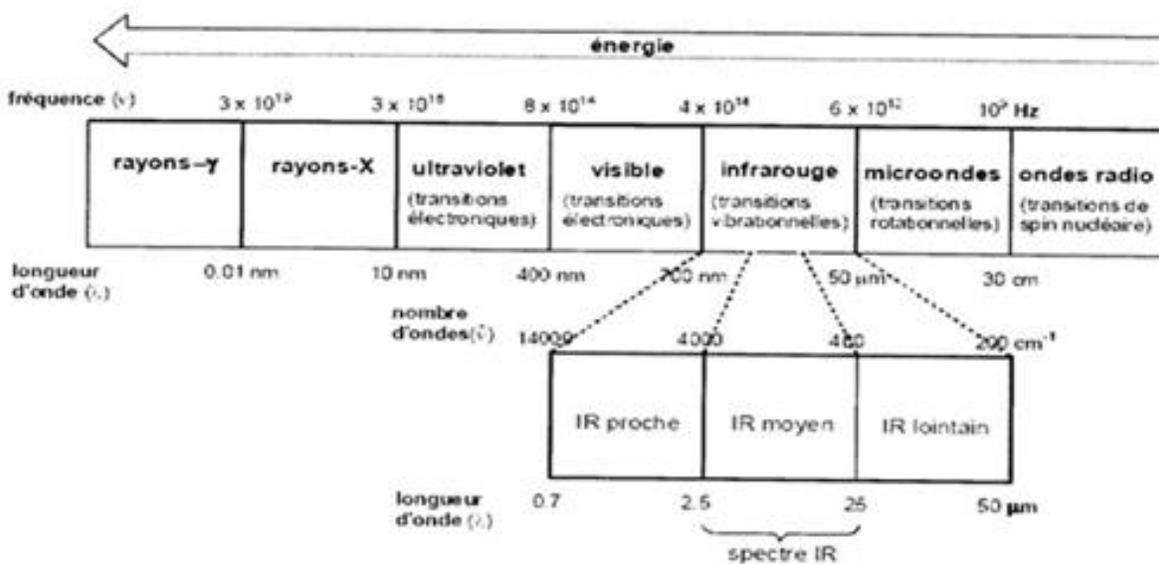


Figure II.16 : Ondes électromagnétique et domaine spectraux dans l'infrarouge.

Les groupes moléculaires ou les réseaux constituant de verre possèdent un certain nombre de modes de vibration caractéristiques qui sont déterminés par les masses des atomes constituants, les forces interatomiques et la géométrie des arrangements, c'est-à-dire la structure. Les vibrations modifient le moment électrique dipolaire, ce qui entraîne l'absorption des ondes électromagnétiques dans la région 1 à 100 μm qui correspond au domaine de la spectrographie infrarouge[30].

$$\lambda = 2\pi c \sqrt{\frac{\mu}{f}} \quad \text{II-25}$$

- c : vitesse de la lumière:
- f = constante de force de la liaison.
- $\mu = M_A M_B / (M_A + M_B)$: masses réduite des vibrations.

Ces absorptions sont quantifiées; la coupure multiphonon dépend des masses des atomes A, B et de la force de la liaison AB:



Figure.17. : Spectrophotomètre FTIR perkinelmer Spectrum Two.

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

Les spectres de transmission ont été effectués à l'aide d'un spectromètre FTIR Perkinelmer du type Spectrum Two opérant entre 1.2 et 25 μm (figure II-17).

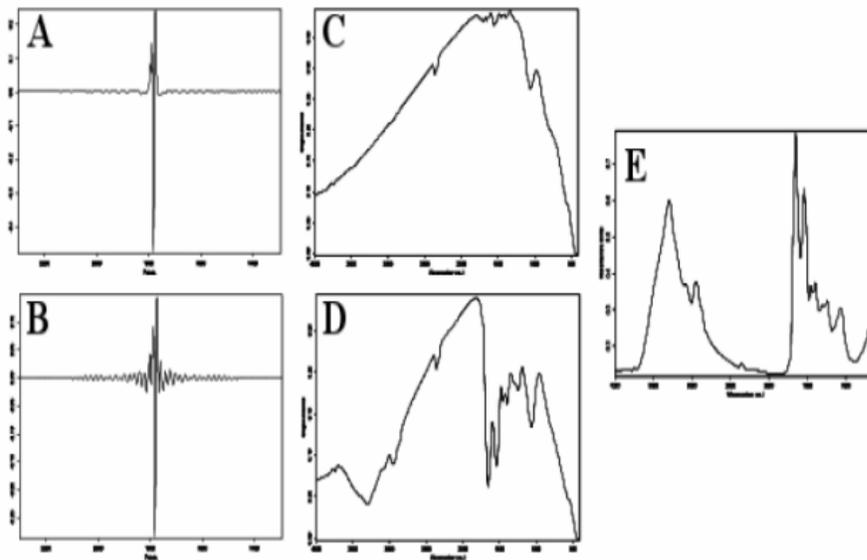
Acquisition d'un spectre FTIR

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[31;32].

Le processus de génération du spectre de l'échantillon comporte 4 étapes (Figure 18):

1. Enregistrement d'un interférogramme simple-faisceau de référence sur le support porte-échantillon
2. Enregistrement d'un interférogramme simple-faisceau de l'échantillon
3. Transformation de Fourier inverse des interférogrammes et opérations post-Fourier.
4. Calcul du spectre d'absorbance (ou de transmittance) à partir des spectres simple faisceau.



- (A) Interférogramme de référence
- (B) Interférogramme échantillon
- (C) Spectre simple faisceau de référence
- (D) Spectre simple faisceau échantillon en transmittance.
- (E) Spectre en absorbance

Figure II.18. : Génération du spectre FT-IR

II.9 Spectroscopie vibrationnelle Raman

II.9.1 Introduction

La spectroscopie Raman étudie les transitions vibrationnelles à partir d'un processus de diffusion de la lumière. Elle apporte des données complémentaires à la spectrométrie d'absorption infrarouge [33].

II.9.2 Effet Raman

Quand un rayonnement électromagnétique traverse un milieu transparent une partie de la puissance radiante est diffusée dans toutes Les directions par rapport à celle du rayonnement incident la diffusion par des particules ou des agrégats de dimensions plus faibles que la longueur d'onde du rayonnement incident est appelée diffusion Rayleigh

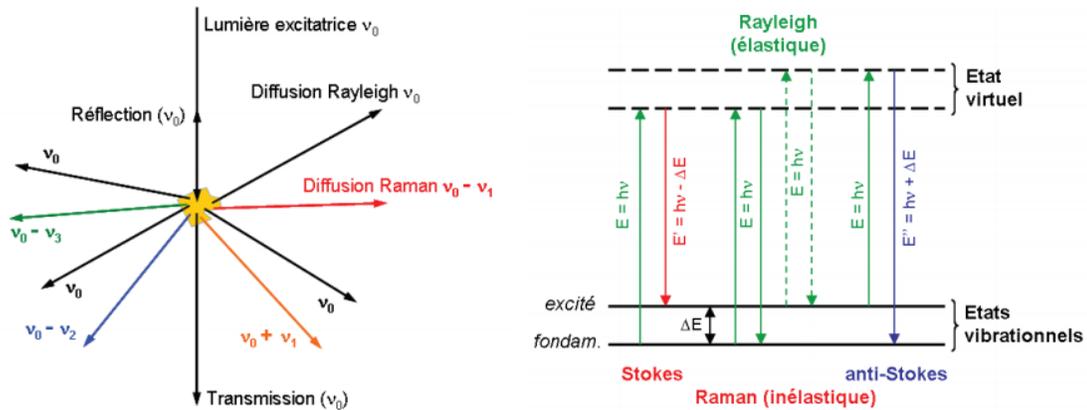


Figure II.19: illustrations de la diffusion de la lumière et des échanges d'énergies en diffusion Raman

En 1928 le physicien C.V Raman découvrit que la longueur d'onde d'une petite fraction de la lumière diffusée différait (en plus ou en moins) de celle émise par une source monochromatique (Figure II-19) et de plus que la variation de la longueur d'onde dépendait de la structure des molécules responsables de cet effet il reçut le prix Nobel en 1930 pour la découverte l'effet Raman et son exploration systématique.

II.9.3 Rappel de la spectroscopie Raman

Cette spectroscopie est une technique complémentaire de la spectroscopie infrarouge. Elle est basée sur la diffusion inélastique de la lumière par les molécules. Lorsqu'un faisceau lumineux, d'énergie $h\nu_0$, interagit avec une molécule, le cas le plus probable est la diffusion élastique de la lumière par cette dernière, c'est la diffusion Rayleigh. La molécule réémet alors le quantum d'énergie $h\nu_0$ [34;35].

Un autre phénomène, moins probable, est la diffusion inélastique de la lumière par la molécule, c'est la diffusion Raman. A température ambiante, les molécules sont majoritairement dans un état vibrationnel fondamental. De par la diffusion inélastique de la lumière, elles se retrouvent dans un état excité, le quantum d'énergie réémis est $h\nu_{R-} = h\nu_0 - h\nu_S$, ν_S étant l'énergie d'excitation vibrationnelle de la molécule. Selon Boltzmann, une faible proportion des molécules se trouvent déjà dans l'état excité à température ambiante, le quantum d'énergie réémis devient $h\nu_{R+} = h\nu_0 + h\nu_S$. L'échantillon soumis à une lumière de fréquence ν_0 émet une forte bande Rayleigh à la fréquence de la radiation excitatrice et de petites raies à des fréquences décalées de ν_S par des quanta d'énergie, c'est le spectre Raman décrit par la Figure II-20.

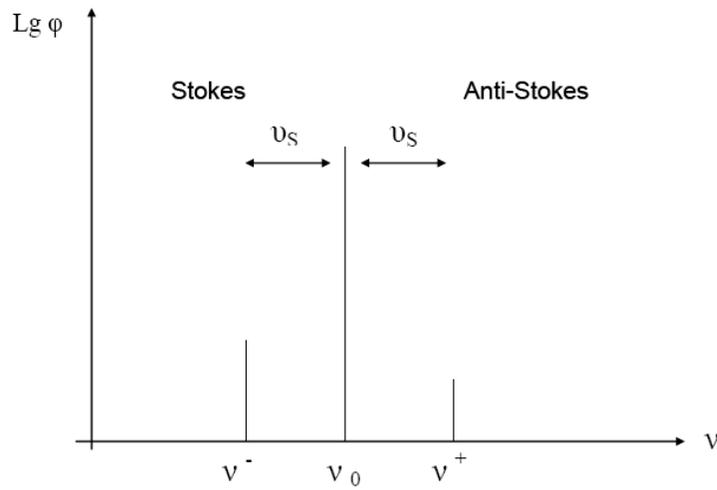


Figure II-20 : Schématisation d'un spectre Raman, mettant en évidence la raie Rayleigh (ν_0) et les deux raies Raman (ν_R^- et ν_R^+).

Bibliographie

- [1] Scholze, "Le verre -Nature, structure et propriétés" Institut du Verre, Paris, P.36, 179 et 290[1974].
- [2] H. Hasegawa, M. Sone, M. Imaoka, *Phys. Chem. Glasses*, 19, 28 [1978].
- [3] J.P. Miller, C.A. Cody, *Spectrochimica Acta*, 38 A,555 [1982].
- [4] B. Dubois, Thèse, Université de Bordeaux I, [1984]
- [6] J.Zarzycki, *Les verres et l'état vitreux*, Masson, Paris, [1982].
- [7] M.T. Soltani Thèse, Université de Biskra, [2005].
- [8] C.A. Cody, L. Di Carlo, R.K. Darlington, *Inorg. Chem.*, 18, p. 1572 (1979).
- [9]I.W. Donald, D.W. Mac Millan. *J. Mater. Sci.*, 13, p. 2301 (1978).
- [10] J. P. Miller, C.A. Cody, *Spectrochem. Acta*, 38A, p.555 (1982).
- [11;15] J.K. Bednarik, J.A. Neely, *Glastechn. Ber.*, 6, p. 126 (1982).
- [16] B. Dubois et al., *Mat.Res.Bull.*, Vol ; 19, pp. 1317-1323, 1984.
- [17;19] B.Dubois et J.Portier, *Brevet Français N° 8400724* (1984).
- [20;25] R.E.Youngman, S.Sen, L.K.Cornelius, A.I.G.Ellison, *Phys.Chem.Glasses* 44.
- [26;27] F.A. Cotton, G.Wilkinson, C.A.Murillo, M. Bochman, *Advanced Inorganic Chemistry*, John Wiley Sons, 1999.
- [28] C. Svensson, *Acta Crystallogr. B* 31 (1975) 2016–2018.
- [29] C. Svensson, *Acta Crystallogr. B* 30 (1974) 458–461.
- [31;31] G. Thornton, *Acta Crystallogr. B* 33 (1977) 1271–1273.
- [33] R.G. Orman, D. Holland, *Journal of Solid State Chemistry* 180 (2007) 2587–2596.
- g, S. Shaoyong, J. Fang *Nanotechnol.* 17 (2006) 1871.
- [34;35] J. C. Sabaded, P. Armand, D. Cachau-herrailat, P. Baldeck, O. Doclot, A. Ibanez, E. Phillipot, *Journal of Solid State Chemistry* 132 (1997) 411.

Chapitre III

Nouveaux verres à base d'oxyde d'antimoine Sb_2O_3

III.1. Introduction

Les verres basés sur l'antimoine (Sb_2O_3) ont fait l'objet de diverses études, principalement les verres nommés alcali-antimonites ou les verres oxyhalogénés. Ils présentent de grandes analogies avec les verres de tellures qui ont été plus largement étudiés. Ces deux types de verres constituent une famille très large des verres d'oxydes lourds nommés souvent sous l'abréviation anglaise HMOG (Heavy metal oxide glass) [1;9].

Dans ce chapitre, de nouveaux verres dans les systèmes ternaires $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-ZnO}$ (SLZ) et $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-PbO}$ (SLP) ont été élaborés. On s'intéresse surtout au taux de ZnO et PbO incorporés dans le verre, leur effet sur les différentes propriétés physiques qui ont pu être mesurées. Les zones vitreuses de ces verres ont été systématiquement explorées. Les températures caractéristiques et les critères de stabilité thermique ont été mesurés et calculer à l'issu de l'analyse thermique différentielle DSC.

III.2. Domaines vitreux

Par un choix judicieux de la température de fusion et de la composition du verre, $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-ZnO}$ (SLZ) et $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-PbO}$ (SLP) représentent des nouveaux verres. Les verres de base de notre étude sont basés sur les compositions : $(90-x) \text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Li}_2\text{O-xMO}$ (M: Zn ou Pb) à partir des travaux déjà faites par MT. Soltani et ses collaborateurs [1]. Notre travail a consisté à mesurer les propriétés physiques de ces verres. Ce choix est justifié par le fait qu'aucun travail n'a été réalisé jusqu'à maintenant sur ces systèmes.

III.2.1. Systèmes ternaires $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-ZnO}$

L'oxyde de zinc (ZnO) présente une gamme très vaste de propriétés physiques et chimiques ; il est d'intérêt pratique considérable. Ses caractéristiques électro-optiques, ses propriétés piézoélectriques, sa stabilité électro-chimique, son abondance dans la nature et son absence de toxicité en font un composé très largement utilisé dans divers domaines technologiques telles les industries chimiques (synthèse du méthanol, stabilisation du polyéthylène, plastique...) et l'électronique (éléments de protection des dispositifs électroniques contre les surtensions, composants acoustiques), les détecteurs de gaz, les guides d'ondes optiques et les transducteurs piézoélectriques. Généralement, ZnO entre dans une structure vitreuse comme formateur de verre en formant des unités structurales $[\text{ZnO}_4]$ et en formant des unités hexagonales chargés $[\text{ZnO}_6]^{2-}$ comme modificateur de réseau [10]. Ils servent généralement à équilibrer la charge induite par les éléments alcalins introduit dans les verres de

silice.

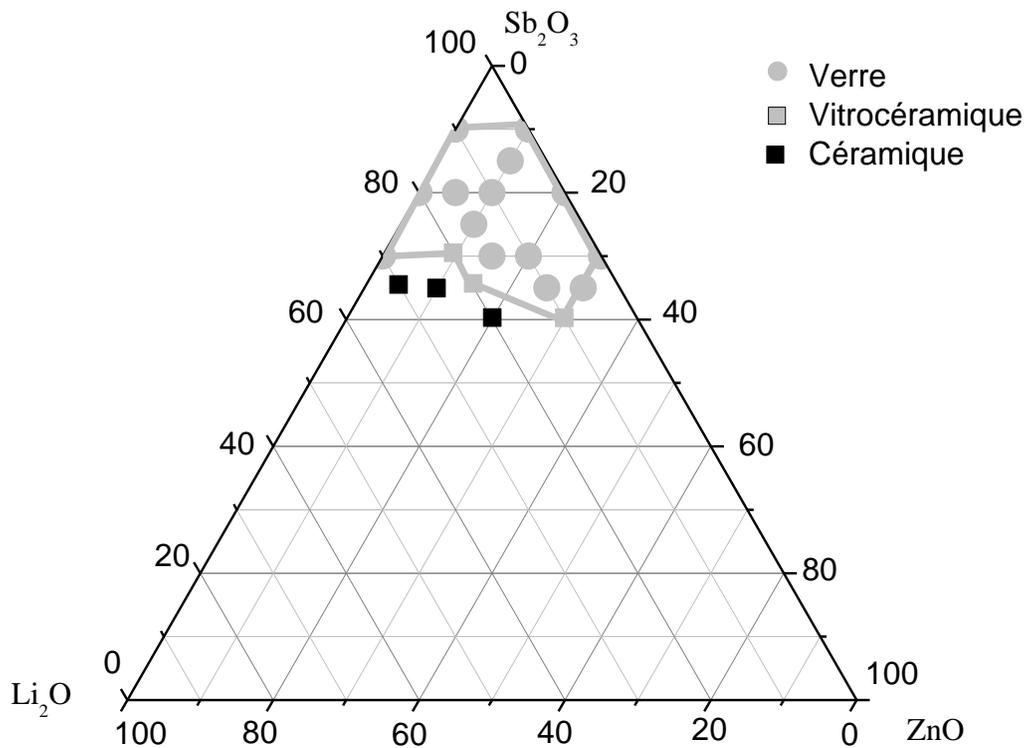


Figure III. 1 : Domaine vitreux du système ternaire Sb_2O_3 - Li_2O - ZnO

| | ZnO | Sb_2O_3 | Li_2O | Etat |
|-------------------------|-----|-----------|---------|-------|
| Composition (% mol.) | 10 | 80 | 10 | verre |
| | 20 | 70 | 10 | verre |
| | 10 | 75 | 15 | verre |
| | 15 | 70 | 15 | verre |
| | 5 | 80 | 15 | verre |
| | 30 | 70 | 0 | verre |
| | 10 | 85 | 5 | verre |
| | 0 | 80 | 20 | verre |
| | 0 | 70 | 30 | verre |
| | 25 | 65 | 10 | verre |
| | 30 | 65 | 5 | verre |
| | 20 | 80 | 0 | verre |
| | 10 | 90 | 0 | verre |
| | 0 | 90 | 10 | verre |

Tableau III. 1 : Composition vitreuse dans le système Sb_2O_3 - Li_2O - ZnO .

III.2.2. Systèmes ternaires Sb_2O_3 - Li_2O - PbO

Dans le diagramme ternaire du système Sb_2O_3 - Li_2O - PbO , nous remarquons que l'incorporation de PbO donne lieu à des domaines vitreux assez étendus. A titre d'exemple, 16 compositions vitreuses de ce système ont été élaborées par la procédure classique de liquide trempé (Tableau III-2). Tous les verres ont une coloration jaune claire qui tend vers le vert pour des teneurs fortes de PbO . Le pourcentage de la proportion molaire de PbO varie entre 0 et 50 (% mol.), alors que le taux d'oxyde alcalin se range entre 0 et 30 (% mol.). Les échantillons massifs préparés pour les caractérisations physiques (ayant subis des contraintes mécaniques et attaque à l'eau durant le polissage) sont restés intacts, ce qui signifie leur résistance à l'hygroscopicité [11;13].

Les systèmes ternaires représentés sur la figure II.1 et la figure II.2 montrent des domaines vitreux relativement étroits. Les oxydes ZnO et PbO donnent des domaines vitreux très limités ; leur incorporation dans la matrice ne dépasse pas les 25% mole. Par contre, l'oxyde de plomb peut être introduit dans la matrice jusqu'à 40% en mole pour donner un domaine plus large. Les échantillons vitreux pour les deux systèmes ternaires SLZ et SLP sont de couleur jaune. Un autre contrôle du domaine vitreux de ces systèmes ternaires est effectué par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) sous un gaz inerte. Toutes les températures caractéristiques et masses volumiques des échantillons vitreux de ces systèmes sont données sur les tableaux suivants.

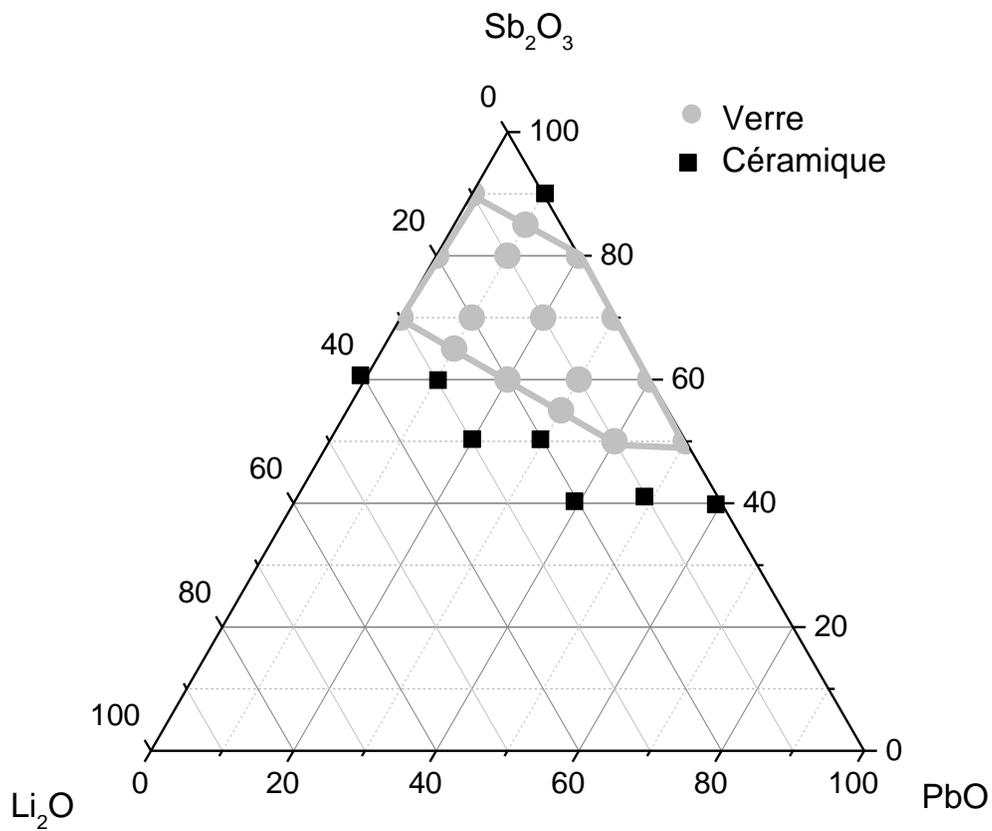


Figure . III. 2 : Domaine vitreux du système ternaire Sb_2O_3 - Li_2O - PbO .

| | PbO | Sb_2O_3 | Li_2O | Etat |
|-------------------------|-----|-----------|---------|-------|
| Composition (% mol.) | 20 | 80 | 0 | verre |
| | 30 | 70 | 0 | verre |
| | 40 | 60 | 0 | verre |
| | 10 | 80 | 10 | verre |
| | 50 | 50 | 0 | verre |
| | 0 | 90 | 10 | verre |
| | 0 | 80 | 20 | verre |
| | 0 | 70 | 30 | verre |
| | 10 | 70 | 20 | verre |
| | 20 | 70 | 10 | verre |
| | 30 | 60 | 10 | verre |
| | 40 | 50 | 10 | verre |
| | 20 | 60 | 20 | verre |
| | 10 | 65 | 25 | verre |
| | 10 | 85 | 5 | verre |
| 30 | 55 | 15 | verre | |

Tableau III. 2 : Composition vitreuse dans le système Sb_2O_3 - Li_2O - PbO .

III.3. Propriétés thermiques

Les caractéristiques thermiques des verres sont déterminées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Cette technique permet de mettre en évidence les transformations endothermiques et exothermiques que subit un verre lorsque la température varie. Les flux de chaleur associés aux transitions des matériaux sont ainsi mesurés en fonction de la température. La transition vitreuse et la cristallisation sont deux types de transformations thermiques importantes pour un verre.

III .3.1. Cas du système $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-ZnO}$

Les courbes de DSC pour différentes stœchiométries des verres $(90-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Li}_2\text{O-xZnO}$ ($X = 10, 20, \text{ et } 25 \text{ \% .mol}$) notés SLZ, sont présentées dans la Figure II.3. Les valeurs de la température de transition vitreuse T_g qui marque le passage de l'état solide à l'état liquide du verre, sont mesurées au point d'inflexion de la courbe; la température de début de cristallisation T_x et la température de maximum de pic de cristallisation T_p sont récapitulées dans le tableau III.1. Les pics exothermiques sur les thermogrammes caractérisent la cristallisation du verre. La température de début de cristallisation T_x correspond au moment où les germes de cristallisation commencent à croître rapidement. Le matériau à ce moment là, voit sa viscosité augmenter et perd ses propriétés de transparence.

D'après les données du tableau III.3, on observe une augmentation monotone de la température de transition vitreuse T_g en fonction du pourcentage molaire de ZnO, ce qui laisse présager une évolution structurale monotone. Ces températures caractéristiques donnent accès à un critère de stabilité thermique du verre. Pour cela on mesure l'écart entre la température de transition vitreuse et la température de début de cristallisation : $\Delta T = T_x - T_g$. Plus l'écart entre T_g et T_x est grand, plus le verre est thermiquement stable. On dispose alors d'une marge de sécurité pour la mise en forme des verres (moulage, fibrage).

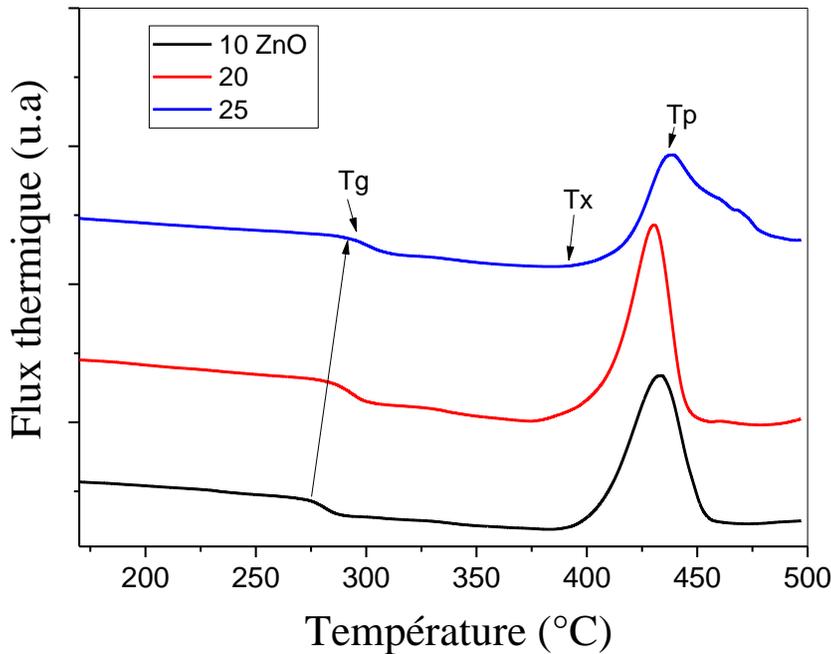
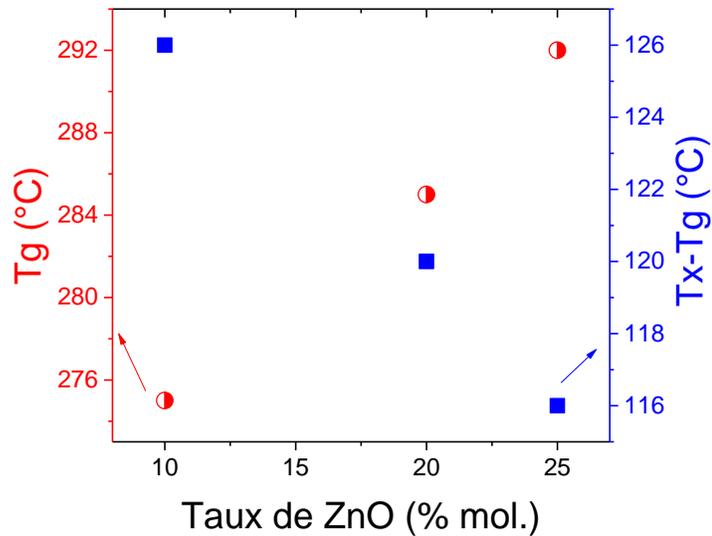


Figure. III.3 : Courbes de DSC du ternaire Sb_2O_3 - Li_2O - ZnO .

| Composition vitreuse (en % molaire) | T_g (°C) | T_x (°C) | T_p (°C) | $T_x - T_g$ | S |
|----------------------------------------|------------|------------|------------|-------------|-------|
| 80 Sb_2O_3 -10 Li_2O -10 ZnO | 275 | 401 | 433 | 126 | 14,66 |
| 70 Sb_2O_3 -10 Li_2O -20 ZnO | 285 | 405 | 430 | 120 | 10,53 |
| 65 Sb_2O_3 -10 Li_2O -25 ZnO | 292 | 408 | 438 | 116 | 11,92 |

Tableau .III.3: Températures caractéristiques du système ternaire Sb_2O_3 - Li_2O - ZnO .

Les changements de la température de transition T_g et le critère de stabilité thermique ΔT sont illustrés dans la figure II.3. D'après le tableau précédant, tous les verres possèdent un $\Delta T > 100$ °C, ce qui veut dire que ces verres sont très stables thermiquement. Les verres binaires à base d'oxyde d'antimoine (Sb_2O_3) ont déjà été étudiés par Soltani et al. [14]. On remarque que l'addition de ZnO a pour effet d'augmenter T_g et aussi très stables thermiquement. Les hautes valeurs de $T_x - T_g$ sont observées pour une teneur de 10% (mol) de ZnO dans le verre [15].



La différence ΔT a été utilisée comme une estimation approximative de la stabilité du verre vis à vis de la dévitrification. Ce point est important pour l'élaboration de fibres optiques car elle implique un processus de réchauffement et toute cristallisation au cours de ce processus altère la transparence et vient et dégrader les propriétés optiques. Par conséquent, on peut conclure que les verres SLZ sont donc stables thermiquement.

III.3.2. Cas du système $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-PbO}$

La figure II.4 présente les courbes de DSC des verres $(90-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Li}_2\text{O-xPbO}$ ($x = 0, 10, 20, 30, \text{ et } 40 \text{ \% mol}$) notés SLP. La forme des pics de cristallisation nous renseigne également sur la stabilité des verres. Ainsi un pic de cristallisation large et de faible intensité signifie une faible cinétique de cristallisation et par conséquent une bonne stabilité thermique. Pour un pourcentage molaire optimal de 20 %mol PbO, on constate que le pic de cristallisation n'apparaît pas avec une vitesse de montée en température de 10 K/min. Cette absence traduit une très grande stabilité vis à vis de la cristallisation.

Les températures de transition vitreuse T_g sont rassemblées dans le tableau II.4. Les T_g de ces verres varient de 257 °C à 267 °C. Ces valeurs de T_g sont comparables avec les valeurs rapportées dans la référence [16, 18].

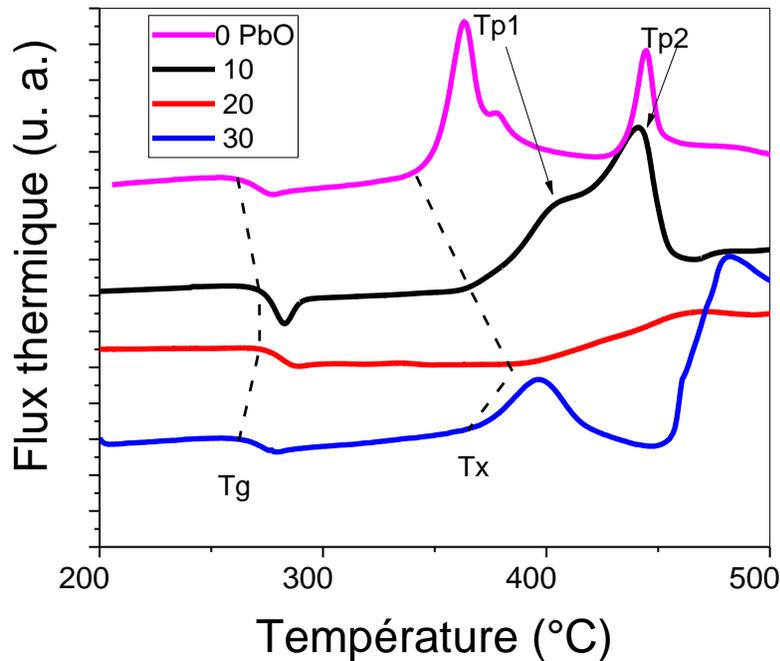


Figure III 4 : Courbes de DSC du système ternaire Sb_2O_3 - Li_2O - PbO .

En effet, les courbes de DSC présentées à la figure III 4, montrent que pour le taux de 20% de PbO le pic de cristallisation n'apparaît pas qu'à la température $480^\circ C$. Par contre, pour un taux de 0% de PbO , on distingue l'apparition d'un pic exothermique vers $360^\circ C$ et un autre plus évident à $450^\circ C$. Ce résultat confirme que la cristallisation de ces verres s'effectue par l'apparition de plusieurs germes donnant des phases cristallines différentes, leurs évolutions dépendent essentiellement de la composition stoechiométrique du verre. D'autres phénomènes pouvant être envisagé, parmi lesquels, est que la cristallisation dans ces cas s'effectue par le biais d'une nucléation hétérogène dans la cellule de DSC [19;20].

| PbO (% mol.) | Tg | Tx | Tx-Tg | Tp |
|---------------------|-----------|-----------|--------------|-----------|
| | (°C) | | | |
| 0 | 257 | 375 | 118 | 367 |
| 10 | 262 | 389 | 127 | 442 |
| 20 | 265 | 388 | 123 | 470 |
| 30 | 267 | 389 | 122 | 397 |
| 40 | 262 | 351 | 89 | 363 |

Tableau.III.4.: Températures caractéristiques du système ternaire Sb_2O_3 - Li_2O - PbO .

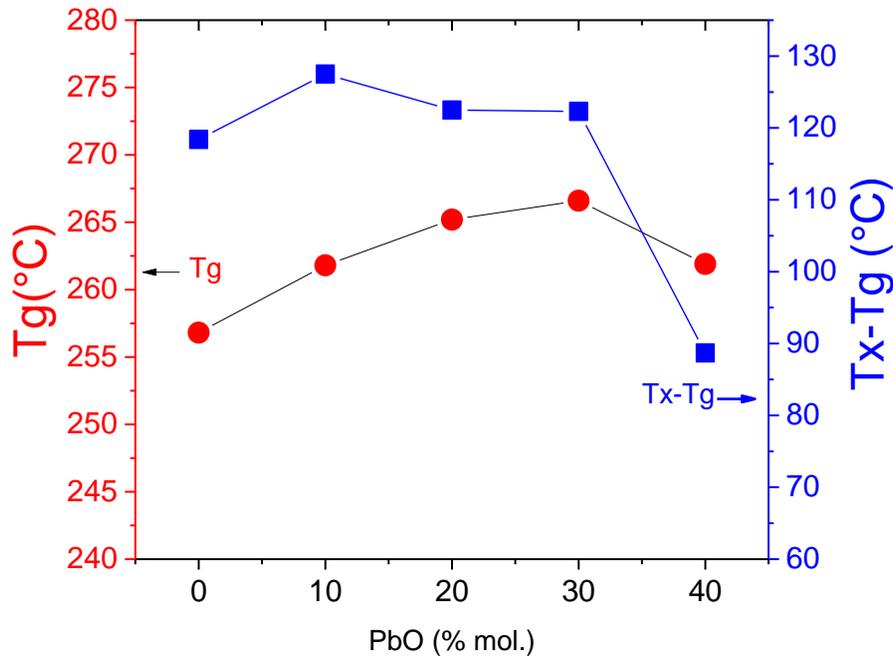


Figure. III.5: Domaine vitreux du système ternaire Sb_2O_3 - Li_2O - PbO .

L'évolution de la température de transition vitreuse T_g et la stabilité thermique de ces verres sont illustrées dans la figure II-5. On remarque que l'addition de PbO a pour effet d'augmenter T_g . Le facteur de stabilité présente un maximum pour un taux de 30% (mol) de PbO . PbO est suggérer agir comme étant un modificateur de réseau.

III.3.3. Densité des verres SLZ et SLP

La densité des verres élaborés a été mesurée aussi. Comme on pouvait s'y attendre, la densité diminue en augmentant la concentration de ZnO , de 4.96 à 4.91 g/cm^3 pour les verres du système SLZ, et la densité augmente en fonction du concentration de PbO de 4.95 à 5.5 g/cm^3 . La densité varie linéairement en fonction de la concentration de ZnO et de PbO dans les verres de deux systèmes comme montré dans les figures IV-6 et IV-7.

La densité des différents échantillons a été mesurée, à la température ambiante, dans de l'eau distillée, en utilisant le principe de la poussée d'Archimède : Tout volume immergé dans un liquide subit une poussée verticale ascendante égale au poids du volume d'eau déplacé la

détermination de la densité est réalisée par pesée de l'échantillon dans l'air puis dans l'eau distillé
La densité est obtenue grâce à la formule suivante :

$$d = \frac{M_a \cdot P_e}{M_a - M_e} \quad \text{III-1}$$

M_a : masse de l'échantillon respectivement dans l'air et l'eau

M_e : masse de l'échantillon dans l'eau

P_e : densité de l'eau distillée.

| Composition | Densité | Masse molaire du verre | Volume molaire |
|-------------|-------------|------------------------|----------------|
| 0 | 4,96 | 265,26 | 53,47 |
| 5 | 4,96 | 254,76 | 51,38 |
| 10 | 4,94 | 244,26 | 49,36 |
| 15 | 4,93 | 233,76 | 47,41 |
| 20 | 4,92 | 223,25 | 45,37 |
| 25 | 4,91 | 212,75 | 43,28 |

Tableaux. . III 5. Densité du verre (90-x) Sb₂O₃-10Li₂O-xZnO

| Composition | Densité | Masse molaire du verre | Volume molaire |
|-------------|-------------|------------------------|----------------|
| 0 | 4,97 | 265,26 | 53,36 |
| 5 | 5,01 | 261,85 | 52,37 |
| 10 | 5,04 | 258,44 | 51,25 |
| 15 | 5,13 | 255,03 | 49,72 |
| 20 | 5,24 | 251,62 | 48,04 |
| 25 | 5,32 | 248,21 | 46,65 |
| 30 | 5,42 | 244,803 | 45,16 |

Tableaux. . III .6: Densité du verre (90-x) Sb₂O₃-10Li₂O-xPbO

L'incertitude faite lors de ces mesures et estimée à +0,02 g.cm⁻³. La balance utilisée pour ces mesures et une Mettler-Toléro XS64 permettant de mesurer les masse volumique à + /- 0,002g/cm³. La densité à été mesurée pour les deux séries de verre, ce qui rend possible d'évaluer

l'influence de la composition. Comme on pouvait s'y attendre, la densité augmente avec l'addition de l'oxyde de plomb à la place de Sb_2O_3 .

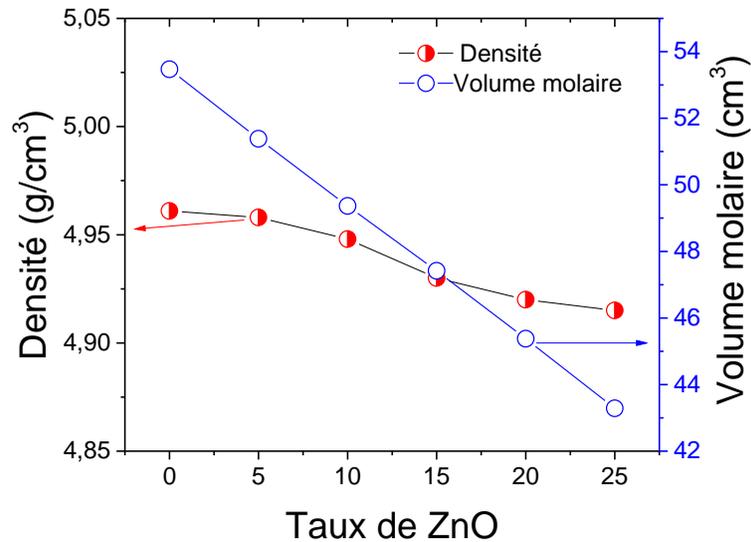


Figure. III.6: Variation de densité en fonction de ZnO dans les verres SLZ.

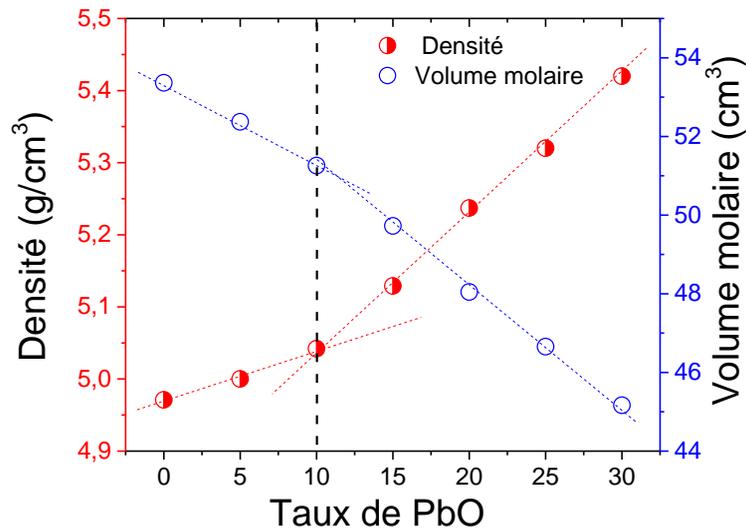


Figure. III.7: Variation de densité en fonction de PbO dans les verres SLP.

La densité constitue une propriété physique élémentaire, que l'on utilise pour déterminer d'autres grandeurs physiques du matériau (verre). Elle dépend des éléments présents dans le verre ; en outre, elle est d'autant plus grande que les cations sont plus lourds et possèdent des rayons ioniques plus petits, avec un arrangement structural d'un maximum de compacité.

La densité nous donne des informations sur le volume libre excédentaire du verre. Une structure

hautement lacunaire telle celle du verre de silice qui se caractérise par un faible taux de remplissage spécial ($\sim 50\%$), possède une faible densité ($2,2 \text{ g/cm}^3$) [21].

Les variations de la densité en fonction de la teneur en PbO ou ZnO sont reportées sur les figures IV.6 et IV.7. La densité des verres SLZ est presque constante avec une légère diminution de $4,96$ jusqu'à $4,91 \text{ g/cm}^3$ selon les allures quasi-linéaire. Ces diminutions peuvent être dues à la perte d'un composant lourd Sb_2O_3 et remplacé par un composé moins léger ZnO .

Ces valeurs sont plus grandes que celles des verres de silice. Tandis qu'elles sont proches de celles des verres d'oxydes lourds ou des verres fluorés à base d'éléments lourds.

Pour les verres contenant PbO , on s'aperçoit que l'augmentation de la densité n'est pas totalement linéaire. Au fait, de 0 à 10 (% mol.) de PbO , l'augmentation de la densité est moins rapide alors qu'au-delà de 15 (% mol.) l'augmentation de la densité s'effectue avec une pente plus accentuée. Ce fait pourra bien être du à un changement structural que joue l'oxyde de plomb dans ces verres.

III.4. Conclusion

Des nouvelles compositions vitreuses ont été mises en évidence dans les systèmes: $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-MO}$ (avec M: Zn, et Pb). Nous avons étudié les propriétés thermiques des verres correspondants. Le premier résultat important que l'on peut tirer des mesures par la DSC, est que les verres élaborés dans ces deux systèmes $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-ZnO}$ et $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-PbO}$ sont très stables thermiquement. Ces nouveaux verres peuvent en effet être très attractifs pour des études potentielles dans domaine des télécommunications.

Les densités des verres contenant PbO sont supérieures à celles des verres contenant ZnO.

Les densités de ces verres varient entre 4.91 et 5.67 g/cm^3 .

Bibliographies

- [1;9] MT Soltani, Thèse de doctorat de l'université de Biskra, (2005).
- [10] H. Scholze, « le verre nature, structure et propriétés », Institut du verre [Paris], [1974] page 119.
- [11;13] M. Baazouzi, Thèse de doctorat de l'université de Biskra, (20014).
- [14] M. Hamzaoui, Thèse de doctorat de l'université de Biskra, (20013).
- [15] MT Soltani, A Boutarfaia, R Makhoulfi, M Poulain, J. Phys. Chem. Sol., 64, 12 (2003).
- [16;18] M Hamzaoui, S Azri, MT Soltani, R Lebullenger, M Poulain, Phys. Scr. 2013 (T157), 014029.
- [19;20] J. E. Shelby, Introduction to Glass Science and Technology, Royal Society of Chemistry, 2005.
- [21] A. Boutarfaia, M. Poulain, Ann, Chim, Sci, Mat. 28, 95-108 (2003).

Chapitre IV
Propriétés mécaniques,
optiques et structurales des
verres à base d'antimoine

IV.1. Introduction

Les verres de l'oxyde d'antimoine (Sb_2O_3) forment une classe importante dans les verres d'oxydes de métaux lourds ou HMOG (*Heavy MetalOxide Glasses*). Ils sont très intéressants de par leurs propriétés optiques spécifiques. Sb_2O_3 participe à la formation du réseau vitreux avec l'unité structurale SbO_3 qui peut être considérée comme un tétraèdre à trois oxygènes et une paire d'électrons libres. La déformation de cette paire est considérée comme source de la susceptibilité optique non linéaire particulière de ces verres. On peut également citer le fait qu'ils présentent un indice de réfraction supérieur à deux et une transparence dans l'infrarouge jusqu'à 6-7 micromètres.

Dans ce chapitre, les verres préparés seront soumis à des mesures physiques variées et d'envisager les potentiels réel de ces verres dans la technologie des télécommunications.

Les résultats sont exposés dans cet ordre :

- Mesures mécaniques : Microdureté Vickers et modules élastiques.
- Mesures optiques : Indicede de réfraction, absorption dans le domaine UV-Vis et mesure du gap optique.
- Etudes structurales par la spectroscopie FTIR et Raman.

IV.2. Microdureté

Les essais d'indentation ont été effectués avec un indenteur diamant Vickers à pointe pyramidale. La dureté Vickers a été déterminée en pratique en mesurant la longueur moyenne des deux diagonales de l'empreinte à forme de losange produite par le pénétrateur d'une pyramide à base carrée ayant un angle de 136° entre les faces de la pyramide opposée. La dureté Vickers HV est donnée par l'équation donnée au chapitre 2 :

$$H_v = \frac{P}{S} = \frac{2P \sin(\theta/2)}{d^2} = 1,854 \frac{P}{d^2} \quad \text{IV-1}$$

Bien que la diagonale d , dans l'équation IV.1 ait été mesurée après le retrait de la charge, il s'est avéré que la variation de la géométrie de l'empreinte au moment du déchargement est très faible pour les verres utilisés et que les longueurs des diagonales de l'empreinte restent quasi-constant après déchargement (figure IV-1).

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un microduromètre Matsuzawa MXT 70.

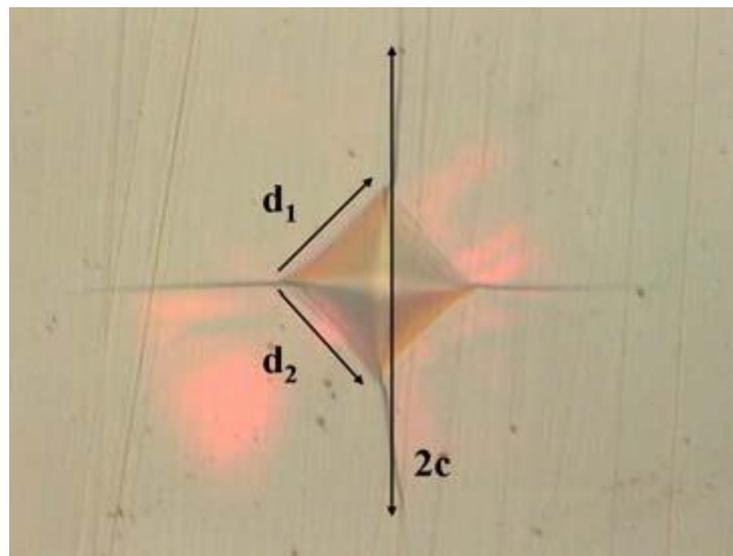


Figure. IV.1: Micrographie d'une déformation d'un verre après indentation Vickers.

On applique une faible charge de 50 g pendant un temps de cinq secondes, Pour le même échantillon, les valeurs de dureté présentent toujours une certaine dispersion. Il est donc indispensable de prendre la moyenne de 5 empreintes effectuées. Le tableau IV.1 suivant rassemble les valeurs de la microdureté H_v des verres SLZ et SLP. L'incertitude de mesure ΔH_v est égale à 1%.

| Taux de ZnO(ou PbO) (mol%) | Micro dureté (Hv)N/mm ² | |
|----------------------------|------------------------------------|-------|
| | ZnO | PbO |
| 0 | 225 | 225 |
| 5 | 238,5 | 231,1 |
| 10 | 247,8 | 227 |
| 15 | 269,2 | 249.6 |
| 20 | 276,46 | 263.3 |
| 25 | 284,13 | 264.6 |
| 30 | - | 261.1 |

Tableaux. IV.1. des Valeurs de la microdureté des échantillons étudiés.

Le tableau IV.1 et La figure IV.2 montre une augmentation linéaire de Hv en fonction de ZnO (ou PbO). Cette évolution peut être attribuée à une augmentation de la rigidité du réseau, cet effet est cohérent avec la réticulation du réseau et l'accroissement des forces de liaisons au sein de la matrice vitreuse. Donc l'oxyde ZnO(ou PbO) joue un rôle de renforcement de la structure vitreuse des verres d'antimoine.

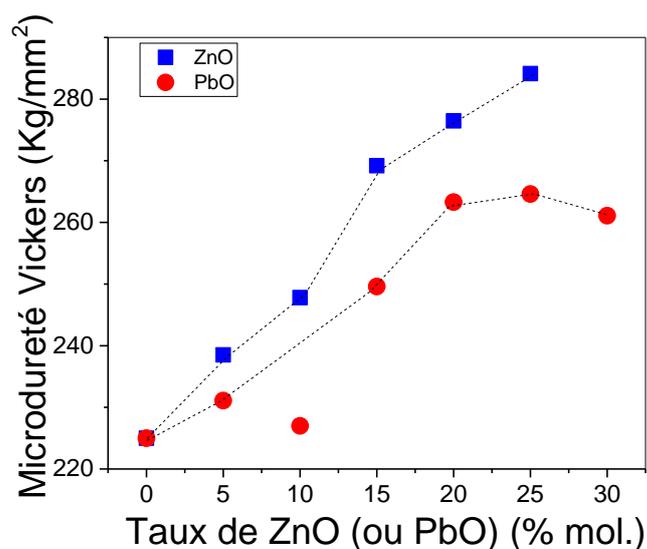


Figure. IV.2: Evolution de la microdureté Vickers en fonction de la concentration de ZnO(ou de PbO) des verres $(90-x)\text{Sb}_2\text{O}_3 - 10\text{Li}_2\text{O} - x\text{ZnO}$ (ou PbO).

On constate que la microdureté du verre augmente linéairement aux fins et à mesure que le taux de ZnO augmente, par contre, pour les verres contenant PbO, la microdureté atteint un maximum pour un taux de PbO égale à 25 (% mol.). La diminution de la microdureté au-delà de ce taux est due peut-être à changement structurales dans les verres contenant PbO. Les verres à fortes teneurs en PbO renferment dans leurs structures des agencements en chaînes de moléculesPbO. Cet agencement de chaînes dépolymérise le

réseau et la rigidité du verre. On peut dire aussi que l'évolution de la microdureté des oxydes des verres de ZnO et PbO suivent le même comportement des températures de transition vitreuses T_g déjà signalés dans le précédent chapitre.

D'après les résultats, on peut noter que les verres SLZ ont des microduretés supérieures à celles des verres SLP. Cette différence est due aux rôles des deux oxydes ZnO et PbO dans les verres. ZnO s'articulent en formant des liaisons tridimensionnelles, par contre, PbO forment des chaînes ce qui laisse le réseau vitreux ouvert dans le cas de PbO. Dans tous les cas, nos verres sont tendres par rapport à la silice. Pour les verres, la microdureté est très sensible aux caractéristiques de la liaison chimique [1], Yamane et Mackensie [2] ont estimé le nombre de microdureté par les relations vu au chapitre 2.

IV.3. Modules élastiques :

IV.3.1 Vitesses du son dans les verres

Les mesures élastiques des verres ont été mesurées par la méthode de propagation des ondes ultrasonores dans l'échantillon du verre. Les verres ont été préalablement préparés et polis pour avoir des faces bien parallèles selon le procédé décrit dans le chapitre II. Les mesures des vitesses de propagation longitudinales et transversales et la connaissance de la densité des verres permettent de calculer les grandeurs élastiques à partir des relations donnant les modules élastiques décrites dans le chapitre II.

Les erreurs et les incertitudes de mesures nécessaires pour les mesures élastiques sont rassemblées dans le tableau IV.2.

| | | | |
|---------------------|-----------------------------------|------------------|------------------|
| $L(\pm 10^{-3})$ mm | $P \pm 0.04$ (g/cm ³) | $V_L \pm 30$ m/s | $V_T \pm 30$ m/s |
|---------------------|-----------------------------------|------------------|------------------|

Tableau IV.2. : Erreurs de mesures des vitesses du son

Le tableau IV.3 rapporte les valeurs de mesures des vitesses transversales V_t et longitudinales V_l pour les deux séries de verres étudiés. Il faut noter que les vitesses longitudinales V_l sont supérieures aux vitesses transversales V_t . Sachant que V_l décrit une la vitesse du son suite à une compression ou allongement. Elle est associée à la force de liaison dans le verre. V_t décrit une onde transversale (dans le cas d'une contrainte de cisaillement) ; Elle est reliée aux angles de l'unité structurale du verre.

| Composition | V_l (m/s) | V_t (m/s) | V_l/V_t |
|-------------|-------------|-------------|-----------|
| xZnO | | | |
| 0 | 2984,7 | 1699,4 | 1,75 |
| 5 | 2911,4 | 1716,4 | 1,69 |
| 10 | 3018,8 | 1777,7 | 1,69 |
| 15 | 3122,3 | 1854,7 | 1,68 |
| 20 | 3323,5 | 2008,8 | 1,65 |
| 25 | 3217,4 | 1957,6 | 1,64 |
| xPbO | | | |
| 0 | 2984,7 | 1699,4 | 1,75 |
| 5 | 2966,0 | 1711,4 | 1,73 |
| 10 | 2999,3 | 1729,9 | 1,73 |
| 15 | 3045,6 | 1756,7 | 1,73 |
| 20 | 3089,2 | 1797,1 | 1,72 |
| 25 | 3135,8 | 1824,9 | 1,72 |
| 30 | 3118,6 | 1802,6 | 1,73 |
| 35 | 3056 | 1736,3 | 1,76 |
| 40 | 2964,9 | 1618,7 | 1,83 |

Tableau. IV.3. : Les Vitesses de propagation des ondes ultrasonores.

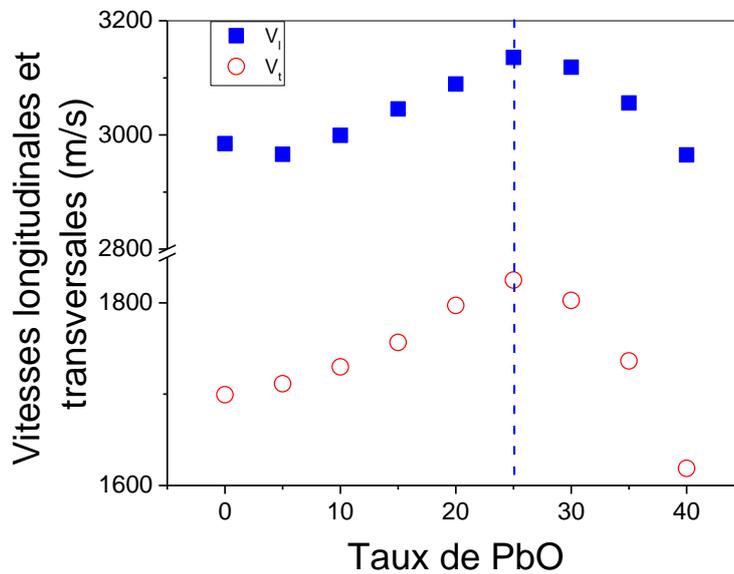


Figure.IV. 3 : Variation des vitesses de propagation des ondes ultrasonores dans les verres

SLP

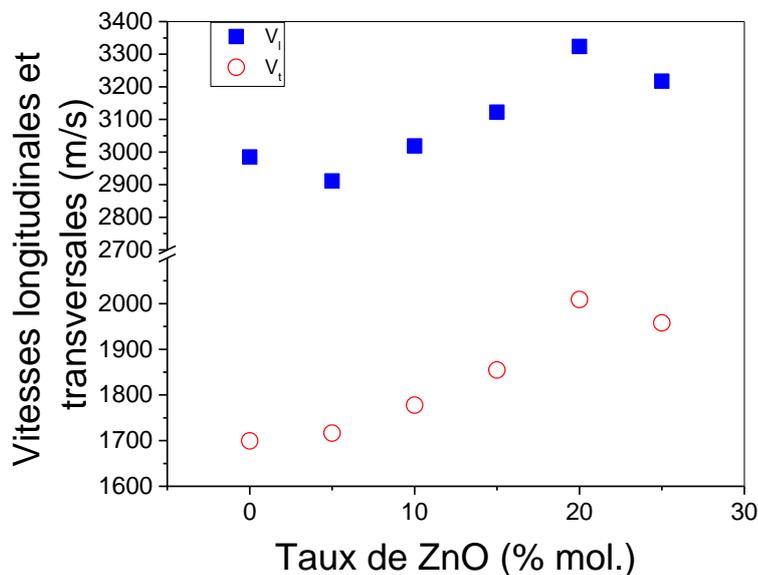


Figure.IV. 4 Variation des vitesses de propagation des ondes ultrasonores dans les verres SLZ

Les vitesses transversales varient de 1700 à 2009 m/s dans les verres contenant ZnO et un peu moins de 1700 à 1824 m/s dans les verres contenant PbO. Les vitesses longitudinales varient de 2911 à 3323 m/s pour les verres contenant ZnO et de 2984 à 3118 m/s pour les verres de PbO. L'évolution des vitesses V_l et V_t sont illustrées dans les figures IV.3 pour les verres SLP et IV.4 pour les verres SLZ. On constate que les valeurs V_l et V_t passent par un maximum à 25 (% mol.) de PbO et de 20 (% mol.) pour ZnO. Cela signifie qu'à ces taux de PbO et de ZnO, un changement structural survient.

Pour voir l'effet des deux vitesses de propagation longitudinales et transversales, on a étudié le rapport V_l/V_t . Les valeurs de ce rapport rassemblées dans le tableau IV-3 et illustrés sur la figure IV-5. On constate d'après la figure que V_l/V_t diminue en fonction de l'augmentation des ZnO. Donc l'évolution de la vitesse longitudinale est moins lente que l'évolution de la vitesse transversale. Dans les verres SLP, on constate par contre que ce rapport passe cette fois-ci par un minimum à 25 (% mol.) alors que pour les verres SLZ, le rapport diminue linéairement.

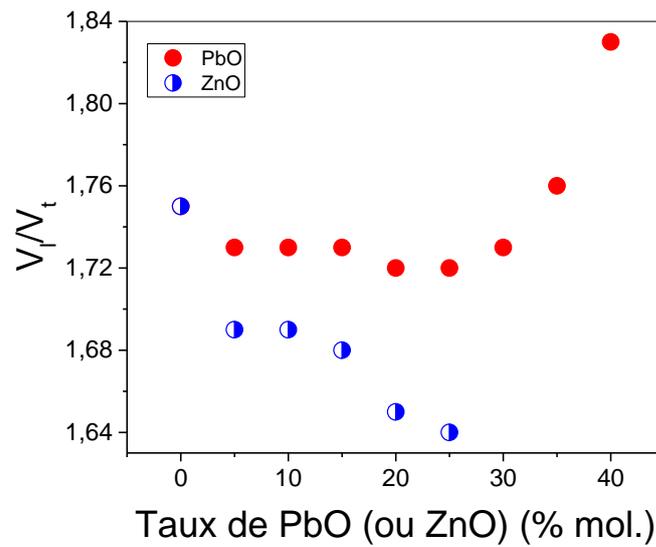


Figure.IV. 5 Variation du rapport V_l/V_t dans les verres SLP et ZnO

Dans la suite des interprétations sur les propriétés élastiques, V_l/V_t à un rapport directe avec le coefficient de Poisson.

Les modules élastiques peuvent être exprimés à partir des vitesses de propagation V_l et V_t à partir des équations établit au chapitre II. Toutes les valeurs calculées des modules élastiques sont rassemblés dans le tableau IV.4. Les erreurs de calculs sont estimées à $\pm 0.10\text{GPa}$ pour tous les modules élastiques.

| Composition | L(GPa) | G (GPa) | K (GPa) | E (GPa) | ν |
|-------------|--------|---------|---------|---------|-------|
| xPbO | | | | | |
| 0 | 44,19 | 14,32 | 25,09 | 36,11 | 0,260 |
| 5 | 43,98 | 14,64 | 24,45 | 36,62 | 0,250 |
| 10 | 46,14 | 15,34 | 25,67 | 38,39 | 0,250 |
| 15 | 50,27 | 16,72 | 27,97 | 41,84 | 0,250 |
| 20 | 49,97 | 16,91 | 27,42 | 42,08 | 0,244 |
| 25 | 52,31 | 17,71 | 28,68 | 44,08 | 0,243 |
| 30 | 49,03 | 16,38 | 27,19 | 40,93 | 0,249 |
| 35 | 51,58 | 16,65 | 29,37 | 42,01 | 0,261 |
| 40 | 49,40 | 14,72 | 29,77 | 37,92 | 0,287 |
| xZnO | | | | | |
| 0 | 44,19 | 14,32 | 25,09 | 36,11 | 0,260 |
| 5 | 42,02 | 14,60 | 22,54 | 36,03 | 0,233 |
| 10 | 45,09 | 15,63 | 24,24 | 38,61 | 0,234 |
| 15 | 48,06 | 16,95 | 25,44 | 41,62 | 0,227 |
| 20 | 54,34 | 19,85 | 27,87 | 48,13 | 0,212 |
| 25 | 50,87 | 18,83 | 25,76 | 45,43 | 0,206 |

Tableau IV.4. Modules élastiques des verres SLP et SLZ.

IV.3.2. Module de Young

Le module d'Young exprime l'aptitude d'un matériau à se déformer sous l'effet d'une contrainte appliquée. Il d'autant plus élevé que la déformation subite est minime. Par suite, la vitesse de propagation de l'onde acoustique et d'autant plus rapide que l'espace du matériau est plus compacte c.à.d. contient moins de vide. Une structure vitreuse rigide et indéformable possède un module d'Young élevé. Le tableau 5 donne les valeurs typiques de E et la microdureté de quelques verres.

| Système vitreux | Microdureté (Kg/mm ²) | Module d'Young (GPa) |
|-----------------|-----------------------------------|----------------------|
| LSCAI | 798 ± 29 | 110 |
| Silicate | 562 ± 12 | 87 |
| Borate | 680 ± 14 | 81 |
| Phosphate | 302 ± 5 | 64 |
| Fluorure | 254 ± 7 | 55 |
| Tellure | 286 ± 10 | 38 |
| Chalcogénure | 423 ± 11 | 22 |

Tableau IV.5. Module d'Young et microdureté de quelques verres [3-11].

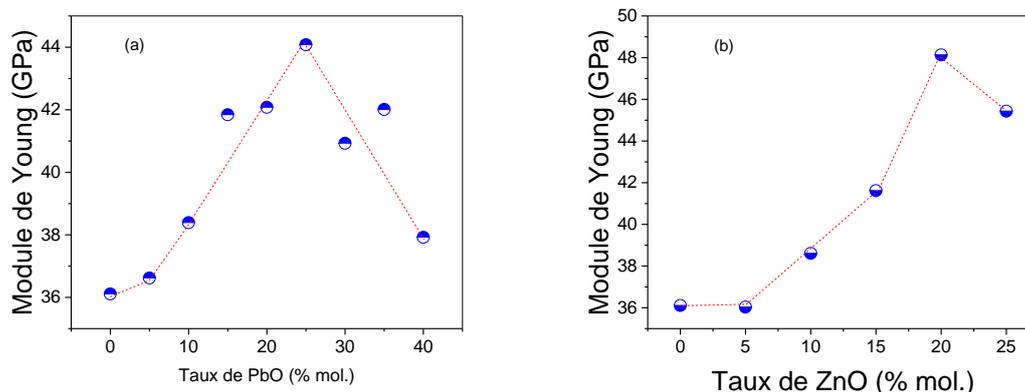


Figure IV.6. : Evolution du module de module Youngen fonction de la contraction de :
(a) PbO et (b) ZnO

D'après les valeurs du module de Young collectés du tableau IV.4, on constate une petite différence entre les verres SLP et les verres SLZ. Pour un même taux de PbO (ou ZnO), le module de Young est supérieur pour les verres SLZ. Cela est justifier par le fait que les gros ions comme PbO (Par suite de leur grande polarisabilité), les éléments formant des gros ions sont plus déformables et donc abaissent le module d'Young [3]. Sachant que les rayons ioniques de Sb^{3+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} et Li^+ sont respectivement : 76, 120, 74 et 66 10^{-9}m . Le taux de Li_2O étant constant, les verres contenant ZnO auront un module de Young supérieur à ceux contenant PbO.

Dans les verres de silice, l'influence de ZnO ou CdO est comparable à celle de Na_2O , et celle de PbO à celle de K_2O . Les études menées par El Mallawany et al sur la propagation des ondes ultrasonores sur les verres de tellure [4;6] ont montré que MoO_3 diminue le module d'Young dans le verre binaire, tandis que l'augmentation du taux de PbO ou de WO_3 dans une matrice vitreuse $\text{TeO}_3\text{-WO}_3\text{-PbO}$ améliore les propriétés élastiques du verre.

D'après les résultats collectés on voit que les valeurs du module d'Young restent comprises entre 30 et 48GPa pour des compositions contenant des teneurs en Sb_2O_3 entre 80 et 50 (% mol). Les verres à base d'oxyde d'antimoine possèdent donc un module d'Young similaire aux verres de tellure, supérieure à ceux des verres de chalcogénures, mais inférieure aux verres traditionnels comme les verres de silice, de phosphate ou encore les verres fluorés.

IV.3.3. Module longitudinale et module transversale

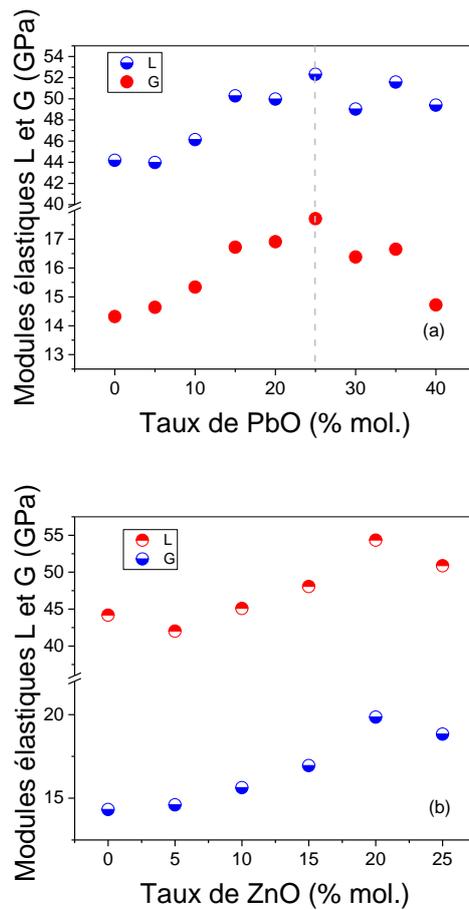


Figure IV.7. : Evolution de L et Gen fonction de la contraction de : (a) PbO et (b) ZnO

D'après les résultats collectés sur les figures IV-7, on voit que les valeurs des modules longitudinales et transversales suivent pratiquement les mêmes évolutions des vitesses respectives longitudinales et transversales. Elles présentent des maximums à 20 et 25 (% mol.) pour des teneurs respectives de ZnO et PbO. Elles sont liées aussi à l'évolution du module de Young.

IV 3.4 Coefficient de Poisson

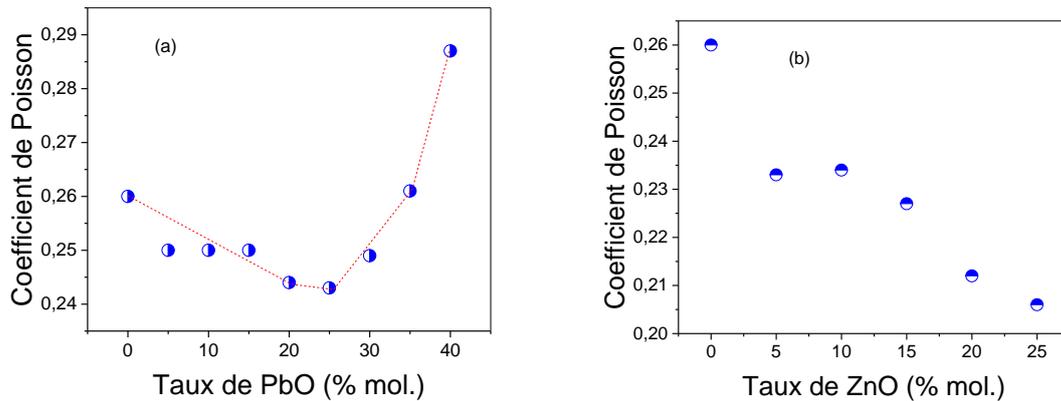


Figure IV.8. : Evolution du coefficient de Poisson en fonction de la contraction de :
(a) PbO et (b) ZnO

C'est le rapport entre les efforts latéraux et longitudinaux produits lors de l'application d'une force de traction. Dans la littérature, ν est considéré comme un bon indicateur de la structure du verre et sa valeur indique directement la dimensionnalité du réseau de verre. Comme indiqué ailleurs [7], le coefficient de Poisson est égal à 0,4, 0,3 ou 0,15 pour un réseau de verre ayant une dimensionnalité de un, deux ou trois ou respectivement. Par exemple, un verre avec $\nu < 0,17$ est principalement structuré en 3D, alors que pour $> 0,27$, les unités de la chaîne sont prépondérantes. L'augmentation du coefficient de Poisson est également attribuée à la diminution de la densité de réticulation du réseau de verre. Pour les verres, on sait que le coefficient de poisson se situe entre 0.2 et 0.3 [8]. Si chaque déformation n'est provoquée que par des variations de la distance entre les liaisons, on peut aboutir à un coefficient de Poisson égal à 2.5. S'il se produit une déformation des angles, donc des polyèdres, ν devient alors inférieur à 0.25. Mais la présence dans la structure vitreuse des ions de grande dimension, donc déformables, ν peut alors devenir supérieur à 0.25. Un coefficient de Poisson faible signifie que pour un allongement donné il se produit seulement une faible contraction transversale, donc une structure vitreuse rigide [9]. Il a le même comportement que l'évolution du rapport V_l/V_t

Pour les verres contenant ZnO, les valeurs du nombre de poisson diminuent progressivement lorsque la teneur de ZnO augmente. Elles passent de 0.233 pour 5 (% mol.) de ZnO à 0.206 pour 25 (% mol./) de ZnO tout en restant inférieure à 0.23. Donc on pourra conclure que ZnO renforce la rigidité du verre. Il se peut que ZnO entre dans le verre comme modificateur de réseau par l'intermédiaire d'unités structurales hexagonales

$[\text{ZnO}_6]^{2-}$. Ces unités, avec leurs charges négatives vont neutraliser la charge positive des ions alcalins et permettent ainsi de éliminer les oxygènes non pontant et renforcent ainsi la rigidité du réseau vitreux par des liaisons tridimensionnelles.

IV.3.5. Interprétation des propriétés élastiques

Nous avons trouvé que pratiquement toutes les grandeurs élastiques mesurés ou calculés augmentent avec l'augmentation de la teneur en ZnO ou PbO. Les résultats trouvés prouvent qu'il existe une corrélation entre la composition du verre et ses propriétés élastiques. L'explication de cette augmentation aura certainement un rapport avec la structure du verre de l'oxyde d'antimoine. Malheureusement, la structure des verres à base de l'oxyde d'antimoine n'est pas parfaitement connue. Dans la plupart des publications récentes, on décrit que l'oxyde d'antimoine forme un réseau vitreux basés sur des pyramides trigonales $[\text{SbO}_3]$ qui consiste les unités structurales d'une double chaînes infinie connectée par les coins et formant une structure de feuillets.

L'insertion des ions alcalins dans les verres de silices ont pour rôle de modificateur de réseau. Les ions alcalins rompe les liaisons des tétraèdres de $[\text{SiO}_4]$ en créant des oxygènes non-pontant ce qui induit un relâchement de la structure vitreuse autour des ions Si ce qui engendrent une diminution des propriétés du verre telle que la diminution de la viscosité, la température de transition vitreuse et les modules élastiques.

Pour les modules élastiques trouvés, on constate qu'ils augmentent lorsque le taux des ions Pb et Zn augmentent. Les grandes valeurs du module longitudinal sont dues à l'augmentation du volume du verre lors du passage de l'onde acoustique.

En comparaison avec les constantes d'élasticité de la silice [10] qui sont :

$E = 72\text{GPa}$, $K = 37\text{GPa}$, $G = 30,5\text{GPa}$ et $\mu = 0,17$, les constantes d'élasticité de nos verres représentent des valeurs plus petites, par rapport aux valeurs de silice, car nos valeurs se situent aux alentours de $E = 37\text{GPa}$, $K = 27\text{GPa}$, $G = 15\text{GPa}$ et $\mu = 0,26$. En général, les valeurs faibles sont dues à l'introduction des modificateurs dans le réseau : ils en occupent le volume libre mais l'affaiblissent en réduisant les interconnexions. Toutefois, pour ces verres, on observe un comportement similaire à celui d'autres propriétés physiques précédentes comme la micro dureté.

IV.4. Propriétés optiques

IV.4.1. Indice de réfraction

Diverses techniques sont utilisées pour mesurer les indices de réfraction. La technique utilisée ici est basée sur les calculs de Sunand Huggins[11]. Alors, il est possible de calculer l'indice de réfraction qui est une caractéristique optique très importante pour les matériaux transparents, verres à partir de leur densité et leur composition chimique selon la formule suivante donnée par Sun and Huggins [12],

$$n_D = 1 + \rho \sum r_{M,D} f_M \quad \text{IV-2}$$

$$r_{M,\lambda} = e_M \left[\frac{1}{g_M^{-\frac{1}{\lambda^2}}} - 48 \times 10^{-6} \lambda^2 \right] \quad \text{IV-3}$$

Où, ρ = densité de verre

λ : donné en cm pour calculer $r_{M,\lambda}$

e_M et g_M = sont des constantes caractéristiques de constituants de verre

f_M = fractions de masse de constituants de verre

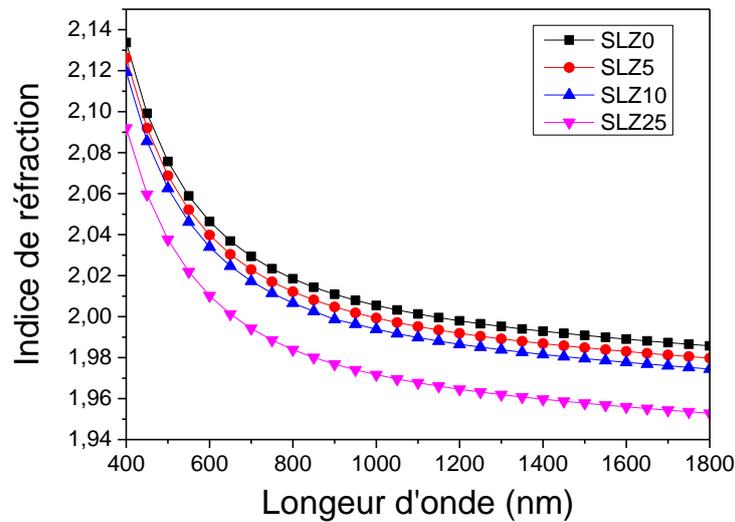


Figure. IV.9.: Indice de réfraction des verres SLZ.

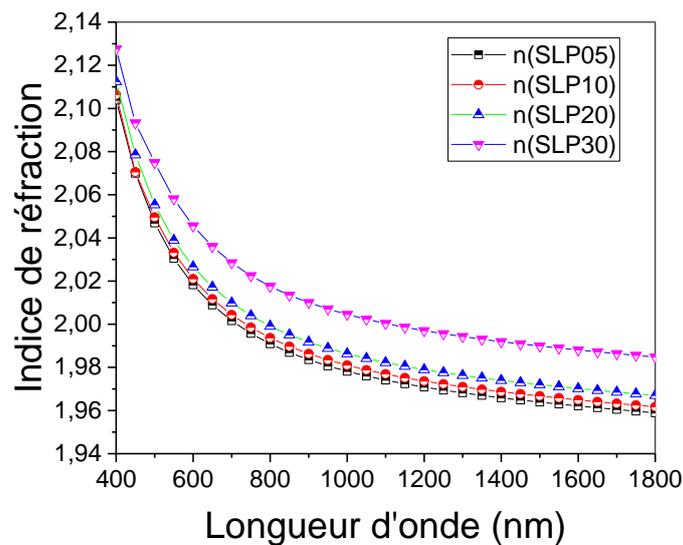


Figure. IV.10: Indice de réfraction des verres SLP.

Les valeurs de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde de mesure de ces verres sont calculées à partir de la relation de Huggins and Sun.

On constate que les verres contenant PbO ont les valeurs d'indice de réfraction les plus élevés, par contre, les verres contenant ZnO ont un indice de réfraction inférieur. L'indice de réfraction augmente sensiblement avec l'augmentation de la concentration du PbO. La tendance générale est que l'indice de réfraction augmente lorsque la densité du verre augmente. Les figures IV.9 et IV.10 illustrent l'évolution de l'indice

de réfraction (n) en fonction de la longueur d'onde.

Les métaux lourds comme le plomb impliquent une grande densité électronique. Leur présence dans le verre élève donc l'indice de réfraction qui est généralement bien corrélé avec la masse volumique. Ce comportement de Pb est causé principalement par la structure électronique de l'ion Pb^{2+} contenant une paire d'électrons libre facilement polarisable. Le Sb_2O_3 contient aussi une paire libre d'électrons, mais moins déformable que celle des ions Pb^{2+} . Sachant que l'indice de réfraction de Sb_2O_3 est 2.087 alors que celui de PbO est de 2.4.8.

IV.4.2 Spectroscopie UV-Visible d'absorption

Lorsqu'un verre est soumis à un rayonnement UV-VIS, l'énergie correspondante pourra provoquer des transitions électroniques entre différents niveaux énergétiques. La limite d'absorption correspond donc au seuil à partir duquel tout rayonnement est absorbé. L'énergie de la plus petite longueur d'onde que le verre transmet correspond à l'écart (gap) d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence du verre. Pour de plus courtes longueurs d'onde, l'énergie de la radiation est absorbée par transition entre ces deux bandes, et le verre n'est plus transparent.

La spectroscopie d'absorption a été utilisée comme une méthode de base de caractérisation des propriétés optiques pour des échantillons de verres. La limite d'absorption des verres SLP est montrée dans la figure IV.11. La limite d'absorption de ces verres dans le visible est localisée à environ 430 nm.

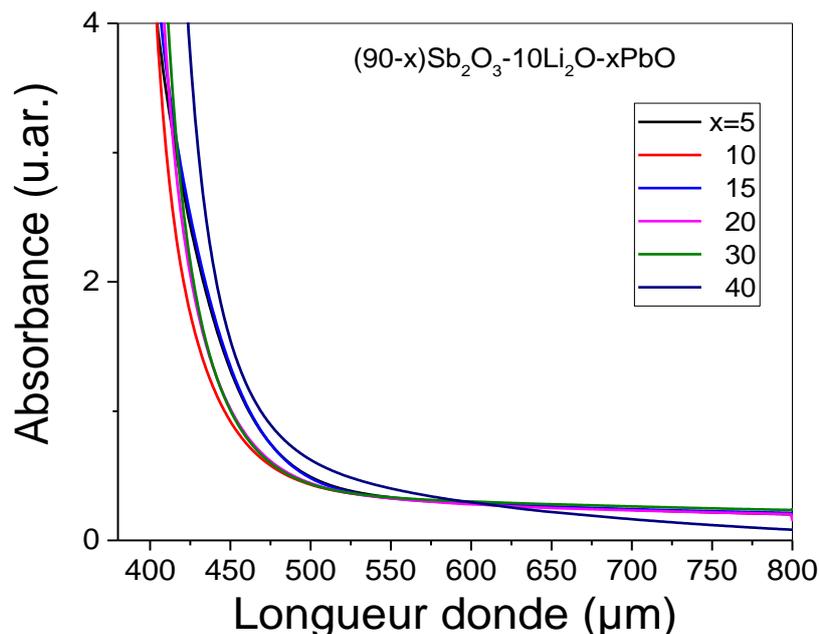


Figure. IV.11.: Spectres d'absorption des verres SLP

- Détermination du gap optique

Selon Tauc [13], il est possible de considérer 3 régions distinctes dans la limite d'absorption pour les semi-conducteurs amorphes :

La zone de faible absorption, induite par les défauts et les impuretés ;

la région exponentielle ($1 \text{ cm}^{-1} < \alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1}$) dans laquelle la loi de variation dépend fortement du degré d'ordre de la structure du matériau vitreux ; et la zone de forte absorption, qui détermine le gap optique.

Au niveau élevé d'absorption, $h\nu > 10^4 \text{ cm}^{-1}$, le coefficient d'absorption des matériaux non cristallins obéit la relation suivante [14]:

$$\alpha(\nu) = \frac{B (h\nu - E_{\text{opt}})^r}{h\nu} \quad \text{IV-4}$$

Où B est une constante qui dépend de la probabilité de transition [15], ν est la fréquence angulaire du photon incident, E_{opt} est le gap optique et r un exposant qui caractérise le processus de transition. En général pour les verres r est égal à 2, ce qui correspond à des transitions permises indirectes et $r = 1/2$ correspond à des transitions permises directes. La figure IV.12, illustre les données calculées à partir de l'équation (4). Les valeurs de l'énergie du gap optique E_{opt} ont été obtenues par une extrapolation des lignes droites des courbes représentant les différentes transitions $(\alpha h\nu)^r$ en fonction de l'énergie de photon ($h\nu$). Les valeurs de l'énergie du gap optique E_{opt} des verres SLP, sont récapitulées dans le tableau IV-1.

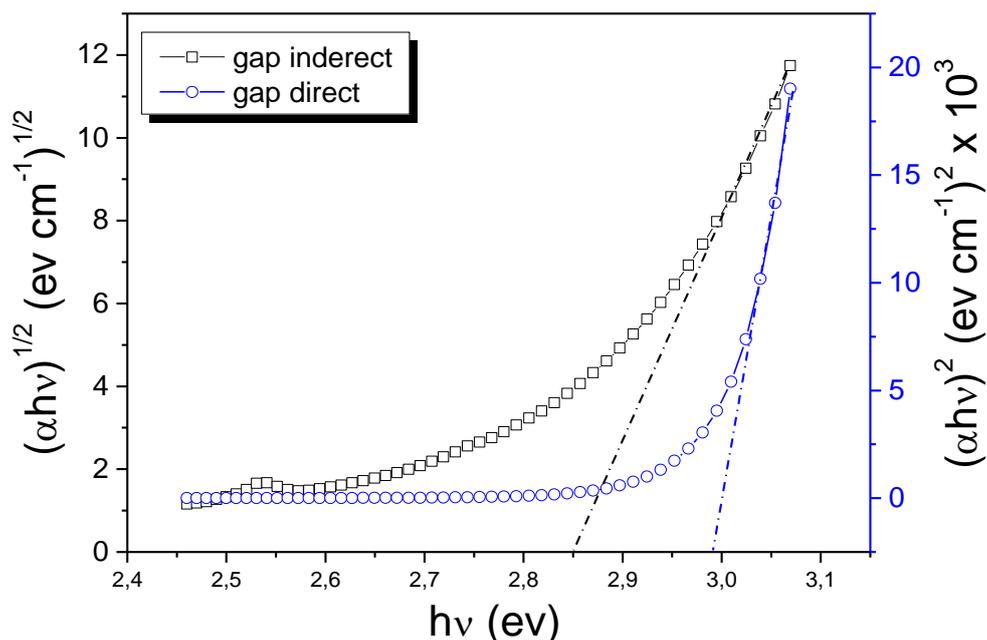


Figure. IV.12. Détermination de l'énergie du gap optique $E_{\text{opt}}^{\text{dir}}$ et $E_{\text{opt}}^{\text{ind}}$ dans le verre SLP10.

IV.4.3 Spectroscopie FTIR

Les spectres FTIR des deux variétés de l'oxyde d'antimoine Sb_2O_3 sont représentés dans la figure. IV.13. Les deux spectres sont vraisemblablement différents. La variété de Sb_2O_3 sénarmonite (qui est la poudre de Sb_2O_3 de départ) présente les modes de vibration ν_1 (952cm^{-1}), ν_2 (600cm^{-1}), ν_3 (754cm^{-1}) et ν_4 (485cm^{-1}). 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 (539cm^{-1}), ν_3 (590cm^{-1}) et ν_4 (463cm^{-1}) correspond au spectre de Sb_2O_3 dans la structure valentinite [16:17].

L'assignement des différentes bandes de l'oxyde d'antimoine sénarmonite est comme suit:

ν_1 (952cm^{-1}) bande due aux vibrations symétriques d'élongations.

ν_2 (600cm^{-1}) bande due aux vibrations symétriques de flexion.

ν_3 (710cm^{-1}) bande due aux vibrations d'élongations doublement dégénérées.

ν_4 (485cm^{-1}) bande due aux vibrations de flexion doublement dégénérées de l'unité structurale SbO_3 .

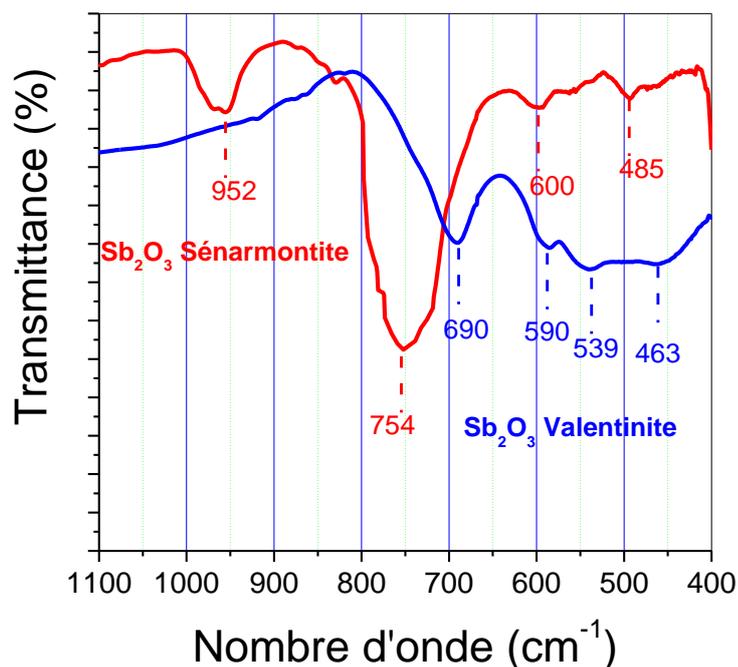


Figure. IV.13. Spectres infrarouges FTIR de Sb_2O_3 sénarmontite et valentinite cristallines

• IV.4.3.1 Cas des verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-ZnO}$

Les compositions vitreuses analysées sont de formule chimique suivante : $(90-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Li}_2\text{O-xZnO}$, où $(x = 0, 5, 10, 15, 20)$. Dans cette analyse, nous avons comparé les bandes d'absorption des spectres des échantillons verres avec ceux des échantillons de références (cristallisés).

La figure IV.14 représente les spectres FTIR des verres élaborés dans la région $(4000\text{-}1000\text{ cm}^{-1})$. Ils présentent tous une bande d'absorption à 3400 cm^{-1} . Cette bande est attribuée à la vibration du groupement OH. Les fluctuations aux environs de 2300 cm^{-1} sont dues au CO_2 atmosphérique (de la cellule de mesure) [18]. Les bandes situées vers 2900 et 1500 cm^{-1} sont attribuées aux modes de vibration des molécules d'eau présentes dans les poudres de départ ou lors de la préparation des verres.

Les bandes d'absorption des verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-ZnO}$ dans la région de l'empreinte digitale $(1200\text{-}400\text{ cm}^{-1})$ sont illustrées dans la figure IV.18. Toutes les courbes présentent pratiquement les mêmes bandes :

$480, 600$ et 710 cm^{-1} qui sont attribués aux vibrations des unités structurales de Sb_2O_3 de la forme valentinite. Une large bande à 950 cm^{-1} pourra bien être attribuée aux impuretés introduites dans le verre lors de la synthèse. Récemment, les recherches ont montré que cette bande est attribuée à la combinaison des vibrations Si-O et O-H [19]. De plus la bande

située à 425 cm^{-1} n'est autre qu'une bande parasite.

Pratiquement, on constate que l'insertion de ZnO à la place de Sb_2O_3 , n'a aucun effet sur l'évolution des différentes bandes de vibration. Ce qui induit que les ions de Zn occupent les sites substitutionnels des ions Sb. Sachant que ZnO joue un rôle formateur en formant des unités tétraédrales $[\text{ZnO}_4]$ ou jouant le rôle de modificateur par la formation des unités hexagonales $[\text{ZnO}_6]^{2-}$. L'une ou l'autre n'est pas évidente, néanmoins, le rôle modificateur de l'ion Zn est plus probable, comme on va le constater dans ce qui suit.

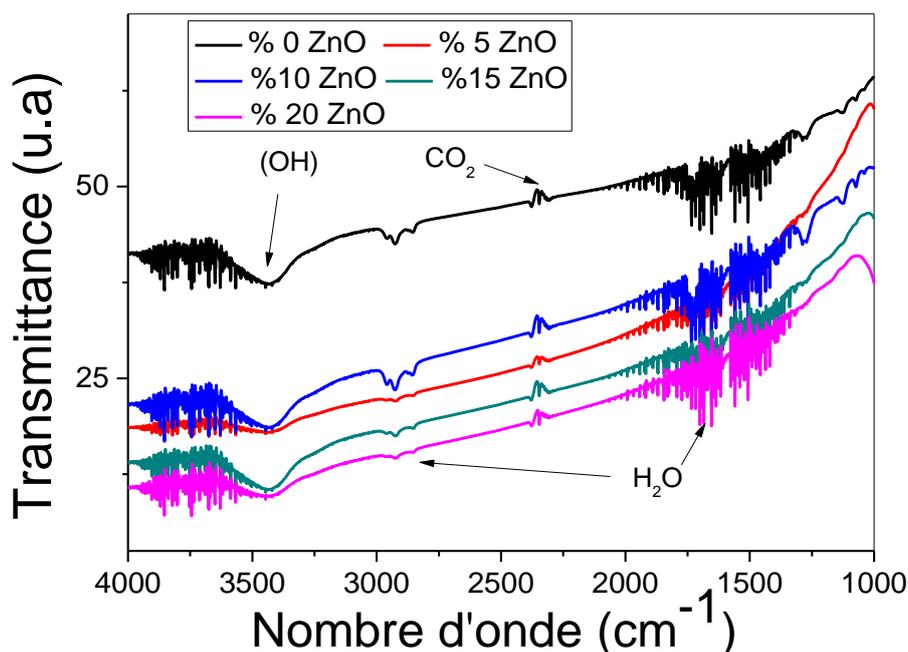


Figure. IV.14.: Spectres FTIR ($4000\text{-}1000\text{cm}^{-1}$) des verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-ZnO}$.

On remarque aussi, que la bande située à 950 cm^{-1} , s'élargit et s'intensifie au fur et à mesure que le taux de ZnO augmente. Les résultats de l'analyse chimique sur les verres contenant ZnO ont montré que l'insertion de Si augmente lorsque ZnO augmente. Cela est dû au temps de fusion élevé avec l'augmentation de ZnO, ce qui rend possible la dissolution de SiO_2 dans nos verres.

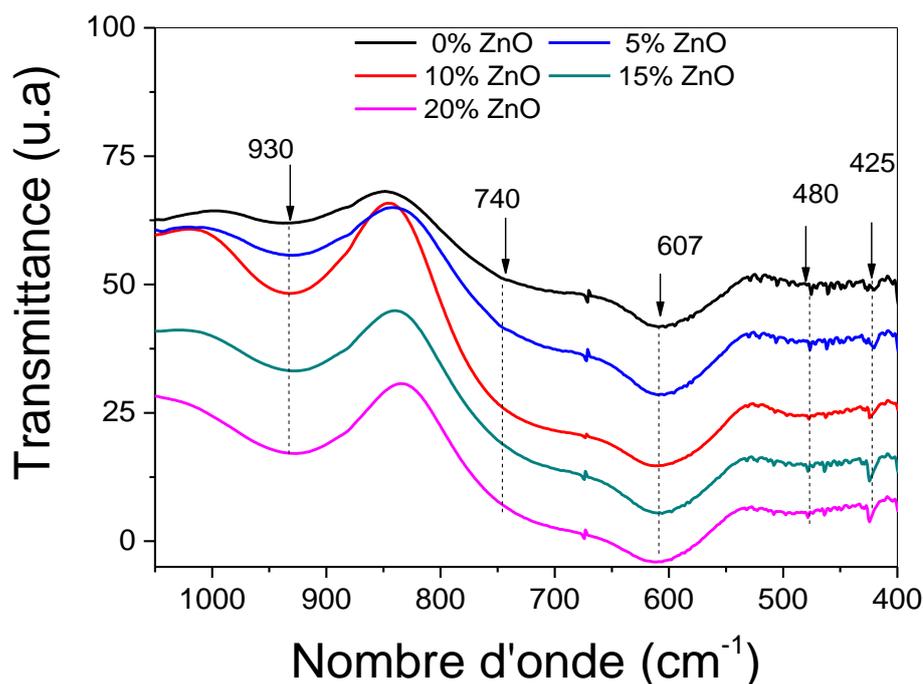


Figure .IV.15. Spectres FTIR ($1200-400\text{cm}^{-1}$) des verres $(90-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{Li}_2\text{O}_3-x\text{ZnO}$.

• IV.4.3.2. Cas des verres $\text{Sb}_2\text{O}_3-\text{Li}_2\text{O}-\text{PbO}$

De même, les spectres IR des verres de $\text{Sb}_2\text{O}_3-\text{Li}_2\text{O}-\text{PbO}$ sont présentés sur la Figure IV.16 et figure IV.17. On remarque sur ces spectres de transmission infrarouge entre les longueurs d'ondes 400 et 1200cm^{-1} , la bande d'absorption à environ 3400cm^{-1} correspond à la bande d'absorption fondamentale des groupements OH et la bande d'absorption à environ 2500cm^{-1} correspond d'absorption fluctuations de CO_2 .

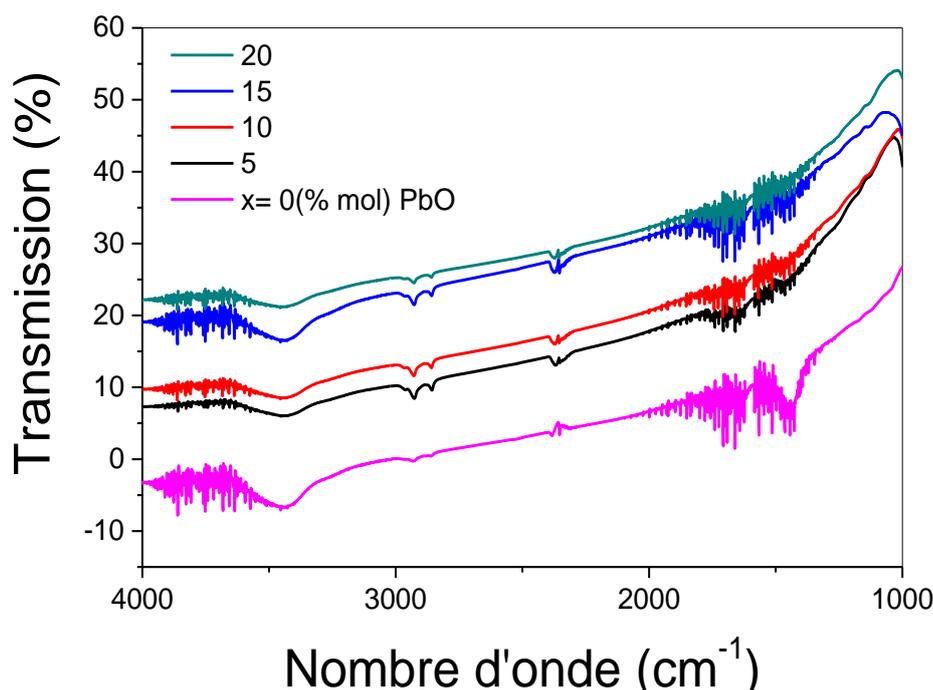


Figure. IV.16. Spectres infrarouges des verres $(90-x) \text{Sb}_2\text{O}_3-10 \text{Li}_2\text{O}-x \text{PbO}$ ($x=0,5,10,15,20$).

A) Pour $x=0$ (% mol) qui est celui du binaire $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$, 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 dû à l'incorporation de l'ion alcalin. On observe 3 bandes centrales situées autour de 465 , 610 et 702 cm^{-1} , et une quatrième bande centrée à 950 cm^{-1} . Notre point de vue est que cette dernière bande est attribuée à la combinaison des liaisons Si-O, puisque les verres sont élaborés dans creusets de silice. Elle ne peut être attribuée à la variété sénarmontite de Sb_2O_3 [20]. Cette affirmation vient du fait que la variété sénarmontite ne peut donner à aucun cas un verre et de plus la transition sénarmontite-valentinite est irréversible. On peut conclure que ces bandes observées peuvent être assignées respectivement aux bandes de vibrations fondamentales de l'unité pyramidale Sb_2O_3 comme celle décrite dans la variété valentinite.

B) Lors de l'insertion de PbO pour $x=5,10,15,20$, des modifications structurales progressives interviennent par l'élargissement léger des bandes vers les grandes longueurs d'onde et l'apparition d'une bande vers 830 cm^{-1} qui se déplace légèrement vers les petits nombre d'onde. L'attribution de cette bande pourra bien être due à la présence des liaisons Pb-O. D'ailleurs le verre binaire $90\text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{Li}_2\text{O}$, présente une petite bande vers 875 cm^{-1} qui ne pourra être due qu'à des liaisons Sb-O-Li. C'est-à-dire une liaison d'un oxygène non-pontant. On pourra donc attribuer la bande à 830 cm^{-1} à la présence de liaisons

d'oxygène non-pontants de la sorte Sb-O-Pb. Le décalage de cette bande vers les petits nombres d'onde est dû à la taille des ions Pb nettement supérieurs à celles des ions Li donnant des liaisons faibles.

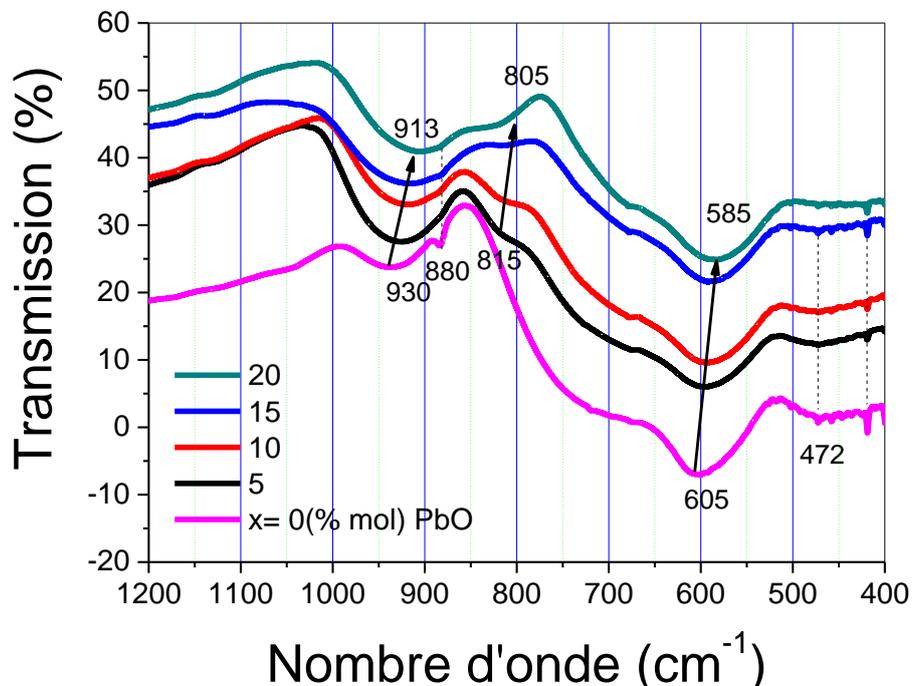


Figure. IV.17. : Transmission infrarouge (IR) dans les verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-PbO}$.

IV.4.4. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique de caractérisation structurale complémentaire à la spectroscopie vibrationnelle infrarouge. L'analyse des échantillons vitreux par spectroscopie Raman a été effectuée dans le domaine $2000\text{-}100\text{ cm}^{-1}$ par une irradiation laser (laser He Ne) à la longueur d'onde d'excitation de 632 nm .

Dans les verres d'antimoine, les modes de vibrations bien distincts des trigonales pyramides $[\text{SbO}_3]$ donnent naissance en Raman à des bandes larges qui sont diffus, et qui sont situées à 445 et 507 cm^{-1} assignées aux modes de cisaillement symétriques et antisymétriques des vibrations de $[\text{SbO}_3]$. Les modes de vibrations d'élongation sont observées vers 600 et 688 cm^{-1} . La première est attribuée aux modes de vibration des oxygènes pontant et la dernière bande à 688 cm^{-1} est attribuée aux vibrations Sb-O des oxygènes non-pontant. On observe également une bande d'intensité moindre centrée à 157 cm^{-1} qui correspond au mode de déformation de l'unité $[\text{SbO}_3]$. [21;23].

Les figures IV.18 et IV-19, présentent les spectres Raman pour les verres SLZ et SLP respectivement. Les spectres présentent pratiquement des bandes similaires avec ceux des

verres d'oxyde d'antimoine cité précédemment mais avec certains décalages entre les verres SLZ et les verres SLP.

Cependant, l'information importante que nous pouvons tirer des spectres Raman c'est bien les hautes fréquences centrées dans ces spectres à 700 cm^{-1} pour les verres SLZ et à 655 cm^{-1} pour les verres SLP. Ces fréquences sont reliées à l'énergie de phonon de ces verres. Du faite de la taille des ions Pb plus lourde donne des énergies de phonon moins faibles.

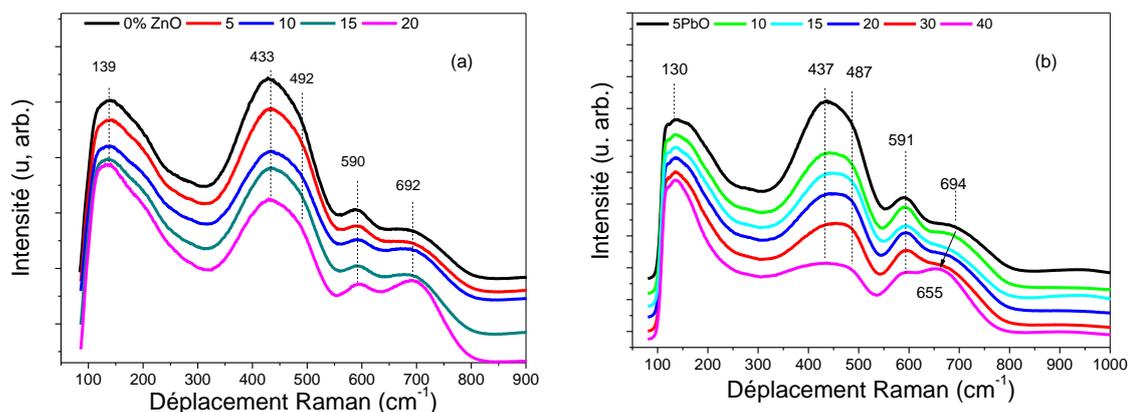


Figure. IV.18. Spectres Raman des verres (a) SLZ et (b) SLP

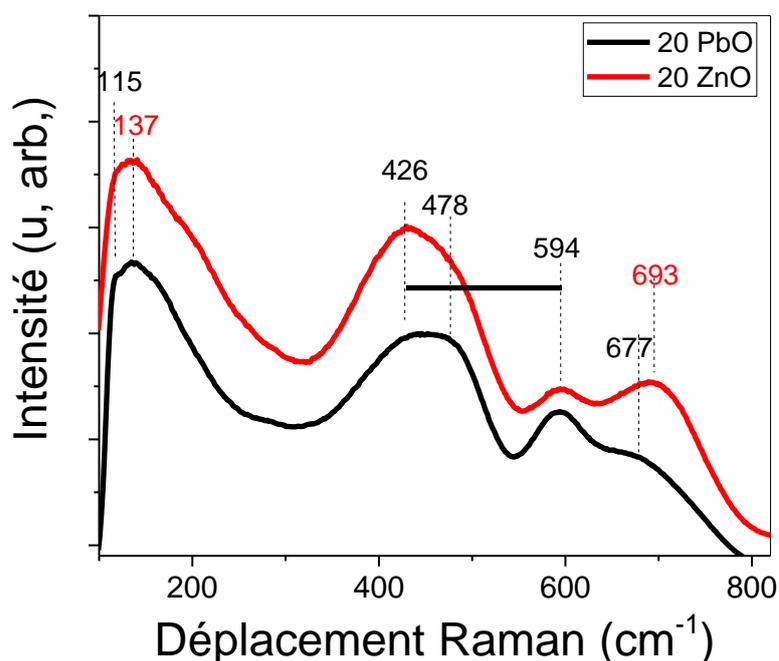


Figure. IV.19. Spectres Raman des verres (a) SLZ20 et (b) SLP20

Les spectres de la figure IV-19 des verres SLP20 et SLZ20 montrent un décalage des bandes de vibration des oxygènes non-pontant situé à 693 cm^{-1} pour le verre SLZ20 et décalé vers 677 cm^{-1} pour le verre SLP20. De plus il ya apparition d'une nouvelle bande à 115 cm^{-1} pour le verre SLP20. Le décalage est due à l'effet de taille des ions Pb^{2+} plus volumineux que ceux des ions Zn^{2+} ce qui laisse la liaison Pb-O plus faible que la liaison Zn-O laissant ainsi la vibration Pb-O moins faible en se déplaçant vers les nombres d'ondes inférieures. Tandis que l'apparition de la bande du verre SLP à 115 cm^{-1} pourra être bien assignée au mode de vibration de liaison ionique Pb-O.

Conclusion

L'étude de la microdureté des verres à montrer que l'insertion progressive des oxydes de ZnO et PbO à la place de Sb₂O₃ augmente de la même façon que les températures de transition vitreuses respectives montrant une hausse de la rigidité des verres. La hausse de la microdureté des verres SLZ par rapport aux verres SLP est due aux rôles des deux oxydes ZnO et PbO dans les verres. ZnO s'articulent en formant des liaisons tridimensionnelles, par contre, PbO forment des chaînes ce qui laisse le réseau vitreux ouvert dans le cas de PbO. Dans tous les cas, nos verres sont tendres par rapport à la silice.

Toutes les grandeurs élastiques mesurés ou calculés augmentent avec l'augmentation de la teneur en ZnO ou PbO. Les résultats trouvés prouvent qu'il existe une corrélation entre la composition du verre et ses propriétés élastiques. L'explication de cette augmentation aura certainement un rapport avec la structure du verre de l'oxyde d'antimoine. L'évolution du module d'Young avec la concentration d'oxyde ZnO et PbO sont expliqués par le double rôle (formateur ou modificateur).

L'indice de réfraction des verres SLP croit avec la concentration de PbO à cause de l'élément lourd ce qui engendre une grande densité électronique autour des ions Pb. Par contre SLZ diminue avec la concentration de ZnO engendre une faible densité électronique autour des ions Zn.

Les bandes d'absorption des spectres FTIR présentent des impuretés dans les éléments de départ et restent dans la matrice lors de l'élaboration des verres, chaque impureté à une vibration propre et absorbe une longueur d'onde. Les principales bandes d'absorption rencontrées sont dues à l'eau, aux vibrations Si-O et parfois la présence de carbone. La structure de ces verres est similaire à celle des verres basés sur Sb₂O₃. Pour les verres SLP, une bande à 830 cm⁻¹ est détectée est due probablement à la présence de liaisons d'oxygène non-pontant de la sorte Sb-O-Pb.

La transmission UV-visible des verres SLP étudiés dépendent de la composition du verre. 80% de la lumière transmise a été obtenu pour ces verres. Cela est due surtout à l'indice de réfraction des verres d'antimoine qui est supérieur à 2.

L'étude structurale des verres SLZ et SLP a montré que ces verres présentent pratiquement des bandes similaires avec ceux des verres d'oxyde d'antimoine ou l'unité principale est bien [SbO₃] mais avec certains décalages entre les verres SLZ et les verres SLP.

Bibliographie

- [1] J. Zarzycki, *Materials Science and Technology*, Vol.9, Weinheim, New York, 1991.
- [2] M. Yamane, J. D. Mackenzie, *J. Non Cryst. Solids*, **15**(2), 153 (1974).
- [3] J.A. Sampaio, M.L. Baesso, S. Gama, A.A. Coelho, J.A. Eiras, I.A. Santos, *J. Non-Cryst. Solids*, 304 (2002) 293.
- [4:6] B. Yeganeh-Haeri, C.T. Ho, R. Weber, J. Diefenbacher, P.F. McMillan, *J. Non-Cryst. Solids*, 241 (1998) 200.
- [7] W. Vogel, *Glass Chemistry*, 2nd Ed., Springer, Berlin, (1994) 174.
- [8] L. Hwa, J. Raman, *Spectroscopy*, 29 (1998) 269.
- [9] M.L. Baesso, A.C. Bento, A.R. Duarte, A.M. Neto, L.C.M. Miranda, J.A. Sampaio, T. Catunda, S. Gama, F.C.G. Gandra, *J. Appl. Phys.*, 85 (1999) 8112.
- [10] J.E. Shelby, *J. Am. Ceram. Soc.*, 68 (1985) 155.
- [11] P. Klocek, in: P. Klocek (Ed.), *Handbook of Optical Materials*, Marcel Dekker, New York, (1991) 185.
- [12] R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer, *Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment*, vol. 9, VCH, New York, (1991) 645.
- [13] S.M. Lima, J.A. Sampaio, T. Catunda, A.S.S. de Camargo, L.A.O. Nunes, M.L. Baesso, D.W. Hewak, *J. Non-Cryst. Solids*, 284 (2001) 274.
- [14] H. Scholze, *Le Verre : Nature, Structure et Propriétés*, Institut du verre, paris (1980) 210.
- [15] L. Wen, G. Jijian, *J. Am. Ceram. Soc. Bull.* 80, 3, 62. (2001)
- [16:17] A. El Kadrani, *Thèse de l'université de bordeaux1* (2003).
- [18] W.H. Dumbaugh & J.C. Lapp, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75 (9), (1992) 2315-2326.
- [19] R. El Mallawany, *J. Mater. Sci.: Materials in Electronics*, 6 (1), (1995) 1-3.
- [20] J.S. Wang, E.M. Vogel & E. Snitzer, *Optical. Mater.*, 3 (3), (1994) 187-203.
- [21:23] A. Winter, *Verres. Réfractaires.*, 36 (2), (1982) 357-376.

Resumé

Des nouvelles compositions vitreuses ont été mises en évidence dans les systèmes: $(90-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{Li}_2\text{O}-x\text{MO}$ (avec M: Zn, et Pb). Nous avons étudié les propriétés thermiques, mécaniques, élastiques, optiques et structurales. Le premier résultat important que l'on peut tirer des mesures par la DSC, est que les verres élaborés dans ces deux systèmes sont très stables thermiquement et possèdent des propriétés mécaniques et élastiques moyennes mais dépendent surtout du taux de PbO ou ZnO ajouté... La spectroscopie infrarouge ainsi que la spectroscopie Raman a montré que la structure de ces verres est basée sur l'unité structural $[\text{SbO}_3]$ de l'oxyde d'antimoine. L'indice de réfraction de ces verres est trouvé aux alentours de 2. Ces nouveaux verres peuvent en effet être très attractifs pour des études potentielles dans le domaine des télécommunications.

Mots clés : Verres d'oxyde d'antimoine, Spectroscopie FTIR, Spectroscopie Raman, Propriétés optiques.

Abstract

New vitreous materials have been synthesized and studied in the systems: $(90-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{Li}_2\text{O}-x\text{MO}$ (with M: Zn, and Pb). We studied the thermal, mechanical, elastic, optical and structural properties. The first important result that can be drawn from the measurements by the DSC, is that these glasses elaborated in these two systems are very thermally stable and have average mechanical and elastic properties but mainly depended of the rate of PbO or ZnO added. Infrared and Raman spectroscopy have shown that the structure of these glasses is based on the $[\text{SbO}_3]$ structural unit of antimony oxide. The refractive index of these glasses is found around 2. These new glasses can indeed be very attractive for potential studies in the field of telecommunications.

Keywords : Antimony oxide glasses, FTIR spectroscopy, Raman, Optical properties.