

**Université Mohamed Kheider – Biskra**



**Faculté des Sciences et Sciences de l'Ingénieur**

**Département de Métallurgie**

**MEMOIRE**

Présenté pour obtenir le Diplôme de **Magister en Métallurgie**

Option : **Matériaux et Matériaux Métalliques**

Par

**Rachid LAKHDARI**

Thème

**Elaboration Et Caractérisation Des Nouveaux Matériaux  
Vitreaux Transparents Dans L'infrarouge**

Soutenu le : 04 / 06 / 2008

Devant le Jury:

<b>Abdelouahed CHALA</b>	<b>Président</b>	<b>MC. Université de Biskra</b>
<b>Messaoud LEGOUERA</b>	<b>Rapporteur</b>	<b>MC. Université de Skikda</b>
<b>Abdellah ATTAF</b>	<b>Examineur</b>	<b>MC. Université de Biskra</b>
<b>Saïd MECHACHTI</b>	<b>Examineur</b>	<b>MC. Université de Annaba</b>

## REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire pédagogique de chimie de l'université de Biskra. Aux départements, de mécanique et de métallurgie de l'université de Biskra et l'institut de chimie de Rennes 1. La réalisation de ce travail a été sous la direction scientifique de Mr. M. Legouera, Maître de conférence à l'Université de Biskra. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance pour la confiance qu'il a bien voulu m'accorder en proposant ce sujet et pour ces encouragements dont il a toujours fait preuve.

Je suis très honoré que Mr. A. Chala, maître de conférence à l'Université de Biskra, ait accepté de présider ce jury et je le remercie vivement pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Je voudrais également exprimer toute ma reconnaissance aux autres membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et pour l'honneur qu'ils m'ont fait de participer à ce jury de mémoire : Mr. A. Attaf, Maître de conférences à l'Université de Biskra, Mr. S. Mechachti, Maître de conférence à l'Université de Annaba.

Je remercie. Mr F.Goumeidane et Mr M.Yezid pour leurs aide et encouragement, ainsi Mr Poulain directeur du laboratoire des matériaux photoniques et de l'université de Rennes1 de m'avoir facilité la réalisation de mes mesures avec une reconnaissance particulière à Mr. P. Kostka.

Mes remerciements vont également à tout le personnel des laboratoires de chimie, de métallurgie et de mécanique, de l'Université Mohamed Khider - Biskra pour l'aide matériel et moyen qu'ils ont mis à ma disposition, pour mener à bien ce travail de recherche.

Je voudrais également remercier M<sup>elle</sup>. F.Rahal de l'université de Biskra, qui m'a beaucoup facilité la réaction de ce travail.

Je remercie chaleureusement mes amis et collègues. Que tous ceux qui ont eu l'amabilité de m'aider à un moment ou un autre lors de la réalisation de ce travail y trouvent ma reconnaissance.

Merci.

# **DEDICACE**

**JE DÉDIE CE MODESTE TRAVAIL**

**À MES CHERS PARENTS,**

**QUE DIEU LES PROTÈGE**

**À MES FRÈRES ET SŒURS**

**À MES COUSINS**

**À TOUS MES AMIS ET COLLÈGUES.**

# SOMMAIRE

---

<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	1
<b>CHAPITRE I.</b>	
<b>GENERALITES SUR LES VERRES</b>	
<b>I. INTRODUCTION</b> .....	2
<b>II. DEFINITION DU VERRE</b> .....	3
<b>III. LA TRANSITION VITREUSE</b> .....	3
<b>IV. FORMATION ET STRUCTURES DES VERRES</b> .....	4
<b>IV.1 Approche Chimique.</b> .....	4
<b>IV.1.1 MODELE DE GOLDSCHMIDT</b> .....	5
<b>IV.1.2 MODELE ALEATOIRE CONTINU</b> .....	5
<b>IV.1.3 CRITERE DE SUN</b> .....	8
<b>IV.1.4 LE RESEAU ALEATOIRE MODIFIE.</b> .....	8
<b>IV.1.5 MODELE INGRAM</b> .....	9
<b>IV.1.6 MODELE STRUCTURAL D'UN VERRE DE CHALCOGENURE.</b> .....	10
<b>IV.1.7 MODELE D'EMPILEMENT COMPACT ALEATOIRE DE SPHERES</b> .....	11
<b>IV.2 Approche Cinétique.</b> .....	11
<b>V. LA FABRICATION DU VERRE</b> .....	13
<b>VI. FAMILLES DE VERRE ET LEURS APPLICATION</b> .....	15
<b>VI.1 Verre d'oxyde.</b> .....	15
<b>VI.1.1 VERRE DE SILICE</b> .....	16
<b>VI.1.2 VERRE D'OXYDE DE GERMANIUM</b> .....	17
<b>VI.1.3 VERRE DE BORRATES</b> .....	17
<b>VI.1.4 VERRES DE PHOSPHATES.</b> .....	18
<b>VI.2 Verre d'halogénures.</b> .....	18
<b>VI.3 Verres de chalcogénures.</b> .....	19
<b>VI.4 Les verres oxynitrurés</b> .....	20
<b>VI.5 Verre GLC "Glass-Like Carbon"</b> .....	21
<b>VI.6 Verre métalliques.</b> .....	22
<b>VI.7 Verre organique.</b> .....	23
<b>VII. L'OXYDE D'ANTIMOINE ET SYSTEMES VITREUX</b> .....	23
<b>VII.1 Structure d'oxyde d'antimoine.</b> .....	23
<b>VII.2 L'oxyde d'antimoine et l'état vitreux.</b> .....	24
<b>VIII. PROPRIETES DES VERRES ET LEURS TECHNIQUES DEMESURE</b> .....	26

## SOMMAIRE

---

<b>VIII.1 Les propriétés thermiques</b> .....	26
❖ <i>LA CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE.</i> .....	27
<b>VIII.2 Propriétés mécaniques</b> .....	29
<b>VIII.2.1 RUPTURE</b> .....	29
<b>VIII.2.2 LA DURETE.</b> .....	29
<b>VIII.2.3 LA MASSE VOLIQUE</b> .....	31
<b>VIII.3 Propriétés optiques</b> .....	33
<b>VIII.3.1 INDICE DE REFRACTION</b> .....	33
<b>VIII.3.2 TRANSMISSION UV- Visible.</b> .....	35
<b>VIII.3.3 TRANSMISSION INFRAROUGE.</b> .....	36
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b> .....	39

### CHAPITRE II

#### *Synthèse et propriétés de nouveaux verres oxychlorés à base d'antimoine*

<b>I. INTRODUCTOIN</b> .....	42
<b>II. SYNTHÈSE DE VERRES</b> .....	42
<b>II .1. Produits de départ</b> .....	43
<b>II.2. Choix du creuset</b> .....	43
<b>II.3. Mode opératoire</b> .....	43
<b>III.DOMAINES VITREUX</b> .....	44
<b>III.1. Système binaire</b> .....	44
<b>III.1.2 ANALYSE THERMIQUE</b> .....	45
<b>III.1.3 TEMPERATURES CARACTERISTIQUES</b> .....	47
<b>III.1.4 STABILITE THERMIQUE</b> .....	49
<b>III.1.5 LA MASSE VOLUMIQUE</b> .....	50
<b>III.1.6 MICRODURETE.</b> .....	52
<b>III.1.7 INDICE DE REFRACTION.</b> .....	53
<b>III.1.8. TRANSMISSION UV- VISIBLE.</b> .....	57
<b>III.1.9. TRANSMISSION INFRAROUGE.</b> .....	58
<b>III.2. Système ternaire</b> .....	60
<b>III.2.1 SYSTEME (1-x)Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20SbCl<sub>3</sub>-XMoO<sub>3</sub></b> .....	60
<b>III.2.1.1. EVOLUTION DE TEMPERATURES CARACTERISTIQUES</b> .....	60
<b>III.2.2 SYSTEME (1-x)Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-XSbCl<sub>3</sub>-10MoO<sub>3</sub></b> .....	62

# SOMMAIRE

---

IV. CONCLUSION.....	63
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	64
<b>CHAPITRE III</b>	
<i>Spectroscopie De L'ion Dy<sup>3+</sup>Dans</i>	
<i>Les Verres Oxychlorés 59,85Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-40SbCl<sub>3</sub></i>	
I. INTRODUCTION .....	65
II. ELEMENTS DE SPECTROSCOPIE DE L'ION DYSPROSIUM DANS UNE MATRICE VITREUSE.....	65
II.1 <i>Les terres-rares et l'ion dysprosium</i> .....	65
II.2 <i>Applications des terres rares</i> .....	66
II.3 <i>Diagramme d'énergie</i> .....	67
II.4 <i>Les Processus De Désexcitation</i> .....	70
II.4.1 <i>TRANSITION RADIATIVE</i> .....	70
II.4.2 <i>LES REGLES DE SELECTION</i> .....	71
II.4.3 <i>LES TRANSITIONS NON RADIATIVES</i> .....	72
II.5 <i>Propriétés radiatives théoriques.</i> .....	73
II.5.1 <i>THÉORIE DE Judd-Ofelt</i> .....	73
❖ <i>RAPPELS THEORIQUES.</i> .....	73
III. MESURE DES SPECTRES D'ABSORPTION.....	77
IV. RESULTATS OBTENUS SUR LES VERRES D'ANTIMOINE DOPES AVEC Dy <sup>3+</sup> .....	78
IV.1 <i>Mesure des spectres d'absorption</i> .....	78
IV.2 <i>Description du système étudié</i> .....	79
IV.3 <i>Analyse Judd-Ofelt appliquée aux ions dysprosium</i> .....	81
V. CONCLUSION.....	83
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	84
CONCLUSION GENERALE .....	85

## RESUME

Le développement rapide de la technologie photonique nécessite de plus en plus des matériaux efficaces, adaptés aux appareils photoniques tels que les matériaux pour amplificateurs et lasers de forte puissance. L'amplification optique basée sur le principe de l'effet laser peut être obtenue dans des matrices cristallisées ou vitreuses grâce aux émissions radiatives des ions de terres rares. Les verres sont parmi les matrices intéressantes pour leur transparence dans une large région optique et pour leur aptitude à recevoir de grandes quantités d'ions de terres rares. A cet effet, Une nouvelle famille de verres stables d'oxyde et d'halogénures dans les systèmes binaire  $Sb_2O_3-SbCl_3$  et le ternaire  $Sb_2O_3-SbCl_3-MoO_3$  a été mise au point. Plusieurs caractérisations ont été faites sur les deux systèmes. L'ensemble des propriétés évolue presque linéairement avec la variation de la composition. Les résultats obtenus sont similaires à ceux des autres travaux. L'indice de réfraction qui avoisine 2 fait de ces verres de bons candidats dans l'optique non linéaire. L'analyse calorimétrique différentielle a confirmé l'état vitreux de nos verres, la plupart des compositions du système binaire présentent des pics de cristallisation d'où leur assez bonne stabilité thermique. cependant l'ajout de l'oxyde de  $MoO_3$  a pu l'améliorer.

Dans ce travail, nous trouvons aussi l'étude des propriétés spectroscopiques des ions trivalents  $Dy^{3+}$  dans les verres  $59,85Sb_2O_3-40SbCl_3-0,15DyF_3$ .

Les verres sont préparés selon une méthode déjà décrite à partir d'un mélange d'oxyde d'antimoine et de chlorures d'antimoine. Cette matrice a une fenêtre optique s'étendant de 0,3 à 7  $\mu m$  environ. Les dopages s'effectuent en ajoutant au verre en fusion 0,1 % de fluorure de Dysprosium  $DyF_3$ . Les échantillons de couleur jaunâtre, sont taillés et polis et ont des dimensions allant de 2 à 5 mm d'épaisseur.

Les paramètres de Judd-Ofelt nous ont permis ensuite de calculer les probabilités de transition radiative et les durées de vie radiative. Les taux de branchement  $\beta$  sont également déterminés et caractérisent la probabilité relative d'émission d'une transition.

## ملخص

تمت هذه الدراسة بتحضير مواد زجاجية مكونة من أكسيد الإنتموان  $Sb_2O_3$  و كلورير الإنتموان، تحصلنا على عينات من الزجاج الأوكسيهالوجيني ذات سمك يصل إلى عدة ملمترات. تم قياس درجات الحرارة المميزة وهي درجة الحرارة الانتقالية للزجاج ودرجة حرارة بداية التبلور ودرجة حرارة قمة التبلور. تحصلنا على عينات ذات استقرار لا بأس به بالنسبة للزجاج الثنائي، بإضافة أكسيد المولبدان تحصلنا على أكثر استقرار، أين تبرز المخططات الثلاثية مناطق زجاجية واسعة. قمنا بدراسة الخصائص للزجاج الثنائي، وتبين أن هذه الخصائص مرتبطة بالتركيب الكيميائي. قرينة الانكسار للعينات المدروسة تفوق القيمة 1.92، وتتغير مع تغيير التركيب بحيث تتزايد مع تزايد أكسيد الإنتموان. خصائص أخرى مثل الكتلة الحجمية والصلابة هم أيضا لهم ارتباط بالتركيب الكيميائي. تم الحصول على أطيف إذاعية في المجالات الثلاثة: تحت الحمراء، المرئي، فوق البنفسجية وتعين أن المواد الزجاجية جد محدودة في الحالة الأخيرة وتصل إلى حوالي سبعة ميكرون في الطيف تحت الأحمر. أخيرا اجرينا دراسة مطيافية لايونات الديسبورسيوم في زجاج كلورير انتموان تبين أن هذا الأخير قادر على حمل الديسبورسيوم وتطبيق نظرية ( جاد اوفلت ) تمكنا من حساب الخصائص الانتقالية المشعة النظرية منها احتمالات الانتقال و نسب الوصل ومدة حياة الحالات المثارة.

***INTRODUCTION***  
***GENERALE***



## Introduction Générale

Le champ d'application actuel des verres halogénés et oxyhalogénés concerne l'optique infrarouge qui nécessite des matériaux transparents dans une plage spectrale précise. Les verres à base de silice sont opaques aux infrarouges à partir de 2,5 à 3 microns, alors que les verres halogénés et oxyhalogénés sont transparents jusqu'à 7 et 8 microns. Leur transparence dans un grand domaine de longueurs d'onde, de 0,2 micron dans l'ultraviolet à 8 microns dans l'infrarouge, en fait une nouvelle classe de matériaux infrarouge pour des applications multiples allant du domaine militaire à ceux de la chirurgie et de la médecine, aussi bien sous forme de fibres qu'à l'état d'échantillons massifs (lentilles, hublots, etc...).

Ainsi, notre travail s'inscrit dans cette perspective de recherche de matériaux vitreux à base de mélanges oxydes /halogénures de métaux lourds transparents dans le moyen infrarouge. Notre approche consiste à explorer de nouvelles compositions vitreuses dont les plus prometteuses seront synthétisées sous forme d'échantillons massifs (barreau, ...). Une recherche plus spéciale concerne le dopage de ces verres par des terres rares (dysprosium).

Le premier chapitre retrace l'historique des travaux précédemment réalisés sur des verres en général en passant en revue les différents types de verres, leur mise en forme, leur structure, les conditions de leur vitrification... Comme on trouve l'essentiel sur la synthèse des verres oxyhalogénés à base d'oxyde d'antimoine et les principales caractérisations,

Dans le deuxième chapitre, on présente la synthèse et les caractéristiques du verre sélectionné. Une description détaillée de mode de préparation de ces verres particuliers est présentée. Cette étude des compositions vitreuses a pour objectif de sélectionner un système vitreux stable pouvant incorporer de grandes quantités de  $\text{SbCl}_3$  dans les binaires de  $\text{M}_2\text{O}_3$  dans les ternaires afin d'effectuer des caractérisations futures. Dans ce chapitre, la variation de certaines propriétés des échantillons vitreux est présentée en fonction de la composition. Nous nous sommes attachés à suivre l'évolution de paramètres tels que les températures caractéristiques et notamment la température de transition vitreuse, la masse volumique, le domaine de transparence ou encore l'indice de réfraction.

La dernière partie de ce travail a concerné l'étude des propriétés spectroscopiques de l'ion  $\text{Dy}^{3+}$  dans un verre d'antimonate choisi préalablement. Des calculs théoriques d'émission radiative par la théorie de Judd-Ofelt sont rassemblés et comparés aux résultats bibliographiques.

# *CHAPITRE I*

## *Généralités sur les verres*

# CHAPITRE I

## GENERALITES SUR LES VERRES

### I. INTRODUCTION

L'état vitreux est un état métastable, intermédiaire entre le cristal et le liquide. Sa structure est souvent considérée comme étant proche de celle du liquide à un instant donné : c'est une " photographie instantanée " de la structure du liquide. A la différence des liquides, il n'existe pas de déplacement atomique dans les verres. Les atomes peuvent néanmoins vibrer, plus ou moins harmoniquement, autour de leurs sites (désordonnés) d'équilibre, si bien que la dynamique du verre est caractéristique d'un solide.

L'étude de la structure des verres touche un nombre important de domaines :

- En physique, les propriétés fondamentales des verres diffèrent des lois applicables pour les solides cristallins qui reposent souvent sur la périodicité cristalline (théorème de Bloch, notion de phonons, structure de bandes). Ces propriétés, encore insuffisamment comprises du point de vue fondamental, dépendent largement de la structure à courte et à grande distance du verre.
- En sciences des matériaux, dans l'industrie verrière (vitrage : bâtiments, pare-brise d'automobiles ; emballages et conditionnement ; fibres de renforcement et d'isolation ; matériaux d'optique comme fibres optique...) ou dans les arts (vitraux, vases...), les verres présentent des propriétés intéressantes aussi bien par leur formage et leur formulation que par leurs propriétés d'usage (coloration, isolation, résistance mécanique, expansion thermique, propriétés de surface...). Le contrôle de ces propriétés nécessitent une bonne connaissance de la structure microscopique.
- En Sciences de la Terre, la possibilité d'une analogie verre-liquide permet l'étude structurale de systèmes silicatés à hautes températures, représentatifs des liquides magmatiques, qui sont difficilement à étudier in situ. Les verres géologiques (verre volcaniques ou d'impact météoritiques) ou les inclusions vitreuses sont également largement étudiés.

## II. DEFINITION DU VERRE

Le verre est souvent considéré comme le matériau avec lequel sont fabriqués les vitres ou les flacons de conditionnement. On associe alors les verres avec la notion de transparence.

Cette propriété n'est pas suffisante pour définir l'état vitreux. En effet un cristal de quartz est transparent et un verre semi-conducteur est opaque.

Deux définitions sont souvent employées pour caractériser l'état vitreux, une opérationnelle : *'Le verre est un solide obtenu par figeage d'un liquide qui n'a pas cristallisé'* ou une structurale : *'le verre est un solide non cristallin'*. La première définition impose la fabrication d'un verre par trempe d'un liquide, alors qu'on sait qu'il existe d'autres moyens d'obtenir un verre (sol-gel, actions mécaniques...) et la deuxième définition implique l'absence d'ordre à longue distance et ne fait pas de différence entre un verre et un solide amorphe. Pour définir l'état vitreux, il faut ajouter deux points : tout d'abord le verre est un état métastable, il contient un excès d'énergie, ensuite le verre présente une température de transition vitreuse. Zarzycki propose alors cette définition en 1982: *Le verre est un solide non cristallin, métastable présentant le phénomène de transition vitreuse.*[1]

## III. LA TRANSITION VITREUSE

Lors du refroidissement, un liquide peut se trouver à une température inférieure à la température de fusion  $T_f$  dans un état métastable de surfusion. Pour certains d'entre eux, cet état de surfusion peut s'établir sur un grand intervalle de température. On parle alors de liquide verrogène. La figure 1 permet de comprendre la formation d'un verre. Partant de la phase liquide haute température, le volume molaire  $V_m$  (ou l'enthalpie  $H$ ) décroît avec la température. À une température inférieure à la température de fusion, pour un traitement de durée infinie, le liquide sera transformé en un cristal dont le volume molaire (ou l'enthalpie) est bien plus faible que celui du liquide surfondu correspondant. Cependant, si le refroidissement est continu et rapide depuis l'état liquide stable jusqu'à très basse température, le liquide passe dans un domaine de température où il se trouve dans un état de surfusion. C'est cet état métastable qui va progressivement se figer pour donner naissance au verre à température ambiante. Le passage continu du liquide surfondu au verre est appelé domaine de transition. La température de transition vitreuse  $T_g$  est définie comme l'intersection des courbes extrapolées à partir du liquide et du verre. Ce domaine s'étend sur un intervalle de température dépendant de la nature du verre et de la vitesse de refroidissement. Plus la vitesse de refroidissement est élevée et plus la transformation s'effectue à haute température. L'inverse est vrai pour un refroidissement lent.

La variation du volume molaire du verre en fonction de la température est continue et pratiquement linéaire. Ainsi, le coefficient de dilatation thermique linéique est quasiment constant. C'est là une des propriétés du verre. À température ambiante,  $T_{am}$  (figure 1), le verre présente un volume molaire supérieur à celui du cristal correspondant. Sa structure ouverte facilite la diffusion des espèces chimiques de faible taille.

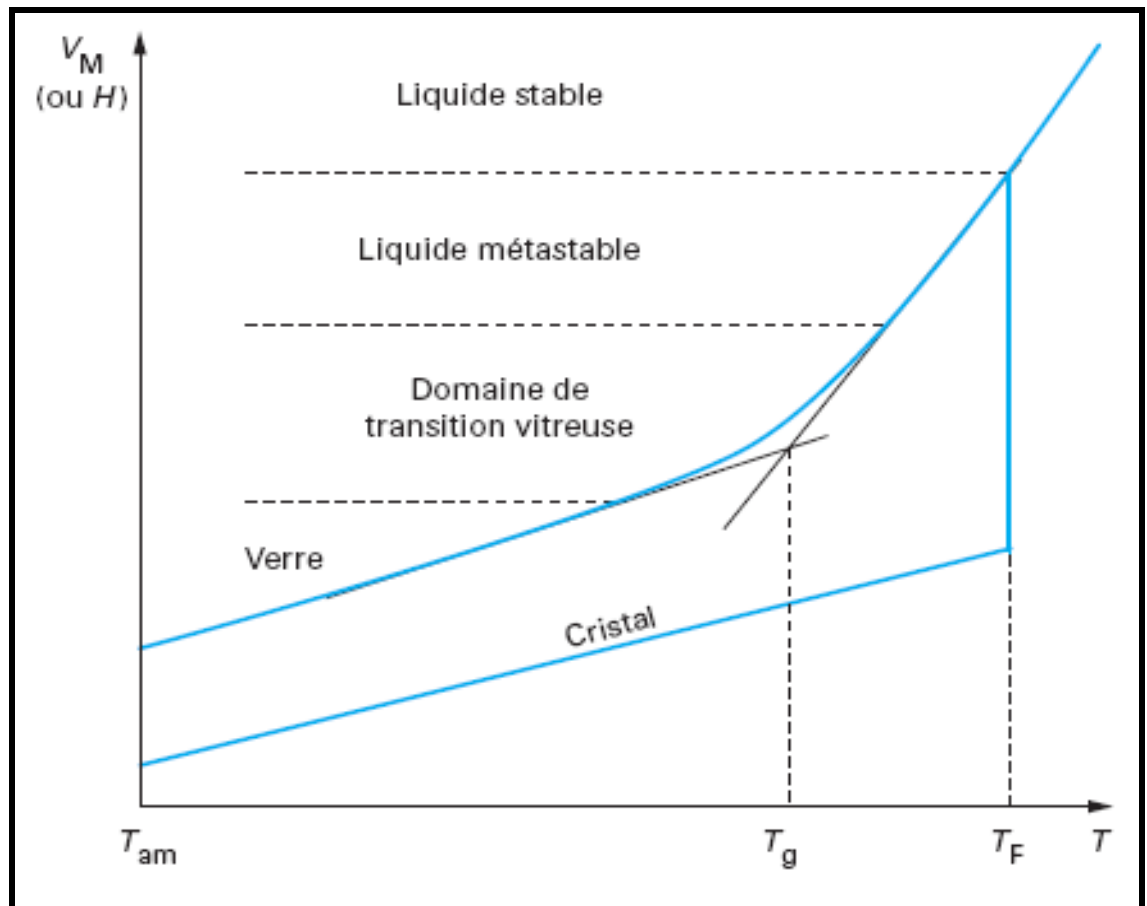


Figure 1. : Variations thermiques du volume spécifique  $V$  et de l'enthalpie  $H$  lors du passage de l'état liquide à l'état solide (vitreux ou cristallin)

$T_g$  = température de transition vitreuse.

$T_f$  = température de fusion.

## IV. FORMATION ET STRUCTURES DES VERRES

### IV.1 *Approche Chimique.*

Pour expliquer la formation des verres, plusieurs approches, très empiriques, ont été proposées. L'approche structurale est basée sur des considérations cristallographiques ou sur la nature des liaisons.

### **IV.1.1 MODELE DE GOLDSCHMIDT: [2]**

La vitrification peut avoir lieu si le rapport des rayons ioniques cation/anion est compris entre 0,2 et 0,4. Ce critère, issu de l'analyse cristallographique des silicates cristallins, conduit à penser que le cation est entouré par 3 ( $B_2O_3$ ) ou 4 anions ( $SiO_2$ ). Cette approche est nettement insuffisante.

### **IV.1.2 MODELE ALEATOIRE CONTINU**

Les verres qui ont des liaisons dirigées et un caractère covalent important (silicates, borates, phosphates, germanates) sont décrits par le modèle de Zachariasen [3]. Dans ce modèle aléatoire continu CRN (continuous Random Network). On distingue les éléments selon leur rôle dans la structure :

N.Zachariasen [4] émet l'hypothèse du réseau désordonné des verres d'oxydes. Les conditions de vitrification énoncées ont permis des avancées significatives dans la compréhension de la structure des verres d'oxydes. La structure des verres de silicates est un assemblage désordonné d'entités structurales élémentaires basées sur le tétraèdre ( $SiO_4$ ).

Pour qu'un oxyde simple  $A_xO_y$  puisse donner naissance à un verre, il faut que soient réunies les conditions suivantes.

1. Chaque atome de A est entouré par un faible nombre d'atomes d'oxygène (3 ou 4) formant ainsi un polyèdre.
2. Ces polyèdres sont reliés les uns aux autres par leurs sommets et non par une arête ou une face.
3. La formation d'un réseau tridimensionnel impose qu'au moins trois sommets du polyèdre soient reliés aux polyèdres voisins.
4. Un atome d'oxygène échange au maximum deux liaisons avec le cation A.

Si la composition comporte un autre oxyde et en particulier un oxyde alcalin  $M_2O$ , les oxygènes liés à deux cations A n'échangent pas de liaison avec un cation M.

Dans un verre, on pourra donc attribuer à chacun des oxydes une fonction particulière.

Zachariasen définit essentiellement trois classes d'oxydes.

- 1). Les oxydes formateurs de réseau sont les oxydes simples qui, par refroidissement, conduisent à un verre :  $SiO_2$ ,  $GeO_2$ ,  $B_2O_3$ ,  $As_2O_3$ ,  $P_2O_5$  (sous pression). Les entités structurales sont des motifs (exemple,  $SiO_4$ ) relativement

réguliers avec, cependant, une faible distribution dans la longueur de liaison. Par contre, l'arrangement des tétraèdres entre eux est relativement désordonné (figure 2).

- 2). La liaison entre les tétraèdres voisins se fait par l'intermédiaire d'un oxygène, sommet commun à deux tétraèdres. Pour cette raison, Zachariasen a appelé cet oxygène, oxygène « pontant ». Dans un verre existe un ordre à courte distance et un désordre à longue distance.
- 3). Les oxydes modificateurs de réseau sont essentiellement les oxydes alcalins  $M_2O$ , et les oxydes alcalino-terreux  $MO$ , composés essentiellement ioniques. L'introduction de ces oxydes dans le réseau du verre a pour conséquence de

dépolymériser le réseau en rompant des ponts  $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{Si} \\ \diagdown \end{array} - \text{O} - \begin{array}{c} \diagup \\ \text{Si} \\ \diagdown \end{array}$  pour former des entités:

- $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{Si} \\ \diagdown \end{array} - \text{O}^\ominus$  par exemple pour le sodium .
- $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{Si} \\ \diagdown \end{array} - \text{O}^\ominus \text{Ca}^{++} \text{O} - \begin{array}{c} \diagup \\ \text{Si} \\ \diagdown \end{array}$  pour le calcium

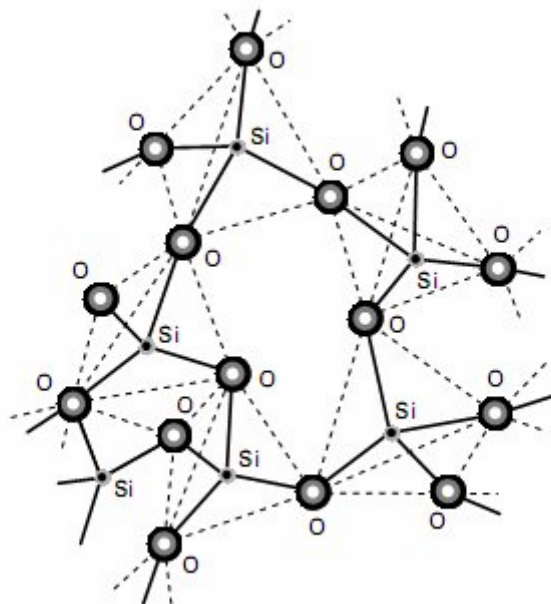


Figure 2 Verre de silice : représentation schématique de la structure

L'oxygène, porteur d'une charge électronique excédentaire, n'établit plus la liaison entre tétraèdres voisins. C'est un oxygène « non pontant ».

Le cation de l'oxyde modificateur de réseau est localisé dans une cavité du réseau au voisinage de l'oxygène non pontant. Un ion sodium associé à un oxygène non pontant est plus mobile qu'un ion  $\text{Ca}^{++}$  associé à deux oxygènes non pontants assurant la neutralité électrique.

Certains oxydes, suivant la composition du verre, se comportent, soit comme des formateurs de réseau, soit comme des modificateurs. Ces oxydes, appelés intermédiaires, sont  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  pour les plus connus.

L'aluminium possède un rayon ionique voisin de celui du silicium. Géométriquement, il peut admettre un environnement tétraédrique. Sa charge électrique est  $3^+$  alors que le silicium est  $4^+$ . En conséquence, le tétraèdre ( $\text{AlO}_4$ ) est négativement chargé. On peut restaurer la neutralité électrique si le verre contient par ailleurs des ions alcalins ou alcalino-terreux. Ainsi, l'aluminium peut se trouver en position de formateur de réseau, au même titre que le silicium, pour autant que, dans le voisinage du tétraèdre ( $\text{AlO}_4$ ), soit localisé un cation  $\text{M}^+$ . Bien évidemment, un cation alcalino-terreux  $\text{M}^{++}$  concourt à la formation de deux tétraèdres ( $\text{AlO}_4$ ). Théoriquement le rapport  $[\text{M}^+]/[\text{Al}^{3+}]$  doit être égal à 1 pour que tous les atomes d'aluminium soient en position de formateurs de réseau. Corrélativement, le verre présente alors uniquement des oxygènes pontants (figure 3).

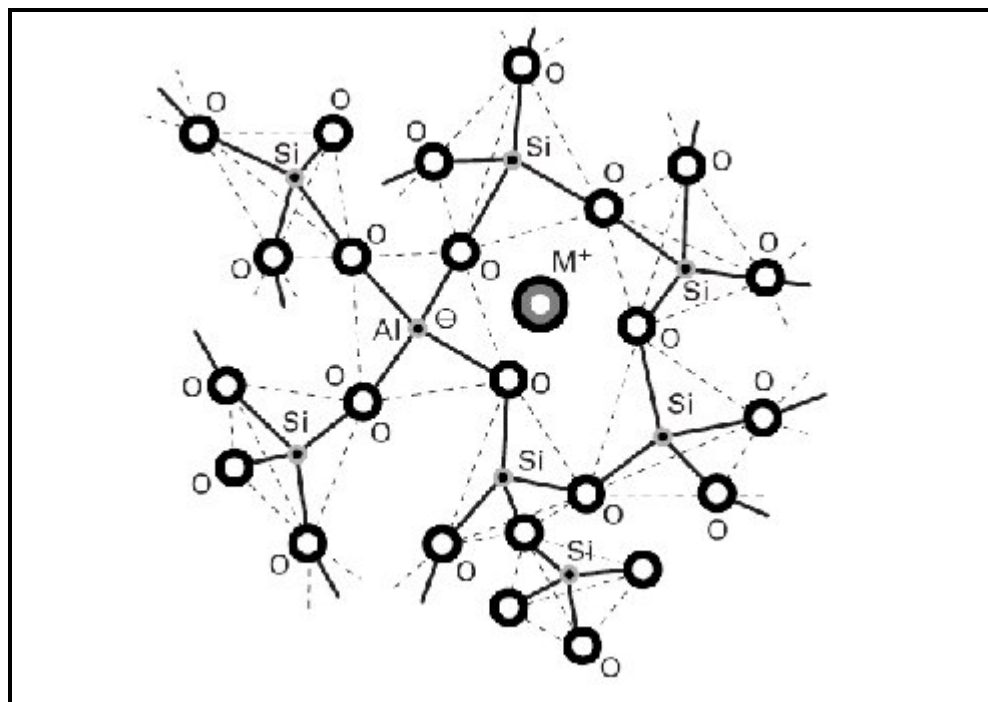


Figure 3 Schéma structural d'un verre dans lequel un oxyde



Il faut noter que l'ajout d'oxyde alcalin à un oxyde formateur n'induit pas toujours le même phénomène de rupture de ponts avec création d'oxygène non pontant. L'exemple le plus connu est celui de l'anomalie borique. Le verre  $B_2O_3$  est constitué par des entités triangulaires d'oxygènes disposés autour du bore central. Tous les oxygènes de ces unités planaires sont partagés entre deux entités ( $BO_3$ ) et sont de ce fait pontants. L'ajout d'oxyde alcalin ne conduit pas à une dépolymérisation du réseau, mais au contraire à une augmentation de la coordinence du bore qui passe ainsi de la coordinence 3 à 4. Globalement, le réseau est plus réticulé. Dans ce cas, l'ajout d'oxyde alcalin modifie de façon anormale les propriétés physiques des verres et conduit, en particulier, à une augmentation de la température de transition vitreuse.

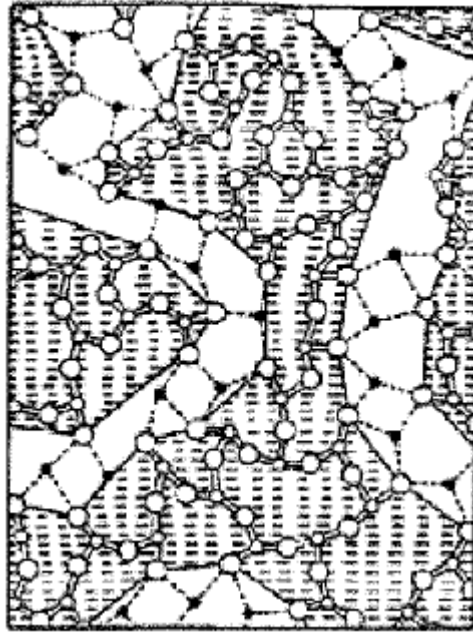
#### ***IV.1.3 CRITERE DE SUN***

On cite la notion de force de liaison introduite par Sun [4]. La force de la liaison est exprimée par le rapport de l'énergie de dissociation de l'oxyde sur le nombre de liaisons échangées. Le calcul montre que les oxydes formateurs de réseau présentent des forces de liaison supérieures à 360 kJ/mol et que les modificateurs ont des forces de liaison inférieures à 200 kJ/mol. Cette classification est en bon accord avec les critères de Zachariasen. Elle permet d'évaluer quantitativement si une composition peut donner naissance à un verre. Bien que d'intérêt, toutes les approches ne permettent pas de rendre compte de la vitrification de tous les composés.

#### ***IV.1.4 LE RESEAU ALEATOIRE MODIFIE.***

un nouveau modèle structural, le réseau aléatoire modifié (random modified network RNM), dans lequel les cations modificateurs ne sont pas distribués de façon homogène dans le réseau (Figure 4).

Le verre est constitué de régions riches en formateurs qui sont séparées par des régions plus riches en modificateurs. Le succès de ce modèle s'explique par la possibilité qu'il offre de donner une explication simple aux phénomènes de diffusion ou de conduction ionique. A partir d'une concentration suffisante de modificateurs, les zones riches en modificateurs (qui peuvent être représentées comme des canaux sillonnant les régions riches en formateurs) se rejoignent au sein de la structure. Le réseau isolant silicaté est alors contourné et la conduction ionique peut être assurée par des ions de petites tailles ( $Li^+$ ). La présence de cations plus volumineux dans ces canaux peut faire obstacle à la diffusion des ions de petites tailles et expliquer les changements de propriétés ioniques pour des mélanges d'alcalins.

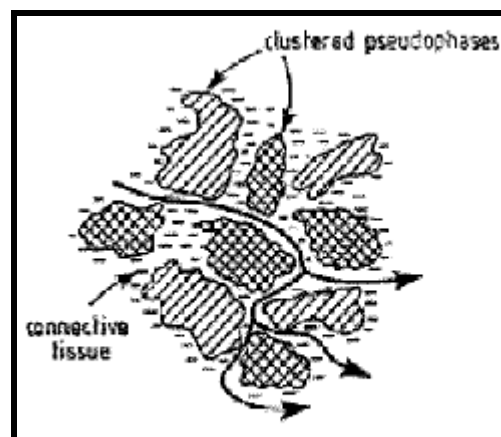


**Figure 4. représentation schématique du réseau aléatoire modifié de Greaves[5].**

Les zones hachurés correspondent aux régions riches en formateurs et sont sillonnées par des canaux percillant contenant des cations modificateurs (atomes pleins noirs).

#### ***IV.1.5 MODELE INGRAM***

Un autre modèle a également été proposé par Goodman [6] et Ingram [7] dans lequel des microdomaines très ordonnés (clusters ou pseudophases) sont ceinturés par un tissu de connexion très désordonné qui sert de passage pour la migration des ions. Dans ce modèle (Figure 5) le tissu connectif est continu, il n'y a donc pas de seuil percolant pour la diffusion. Seules les contraintes topologiques restreignent les déplacements ioniques.



**Figure 5 modèle proposé par Ingram montrant la présence de clusters et l'existence de chemins favorisant la migration des ions (flèches) à l'intérieur du tissu connectif**

#### IV.1.6 MODELE STRUCTURAL D'UN VERRE DE CHALCOGENURE.

Les verres de chalcogénures (verres à base de S, Se ou Te) se caractérisent par une structure plus complexes que les verres d'oxydes car des liaisons directes entre atomes de même type est possible. Leur structure est généralement composée d'anneaux ou de chaînes d'atomes. Des éléments additionnels peuvent se positionner interstitiellement entre les chaînes et s'associer à un chalcogénure terminal, jouant alors un rôle de modificateur, comme dans les verres d'oxydes. Alternativement, As et P peuvent se substituer dans les chaînes d'atomes et en augmenter la longueur (Figure 6). A faible concentration en As, Ge ou Si, ces atomes sont localisées aux points où les chaînes se branchent ou se croisent. Un modèle moléculaire pour les verres de chalcogénures d'arsenic correspond à un empilement aléatoire de molécules approximativement sphériques  $As_4X_6$  ( $X=S, Se, Te$ ). Il a été également proposé que ces verres présentent des clusters moléculaires avec une structure en couche, par exemple pour les verres As ou GeT ( $T=Se, S$ ) [8].

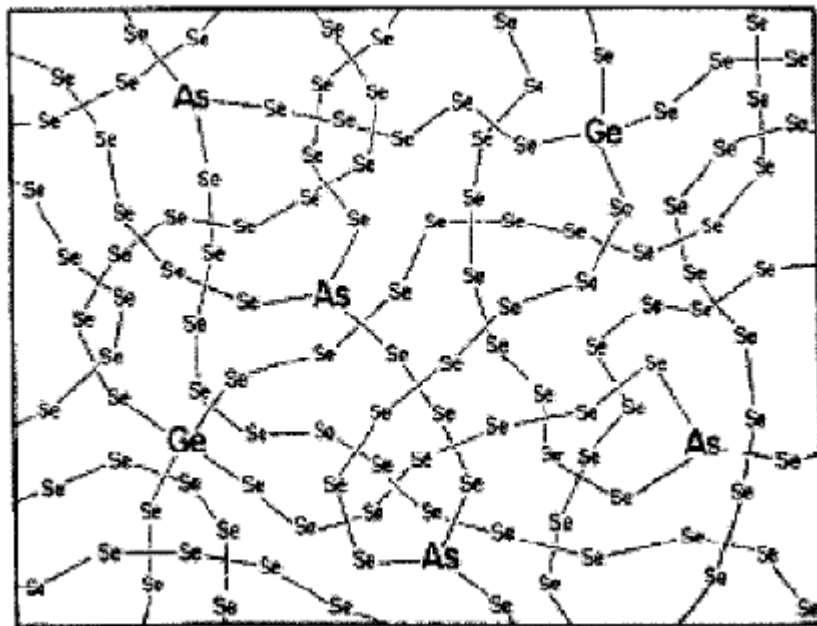


Figure 6 modèle structural d'un verre de chalcogénure

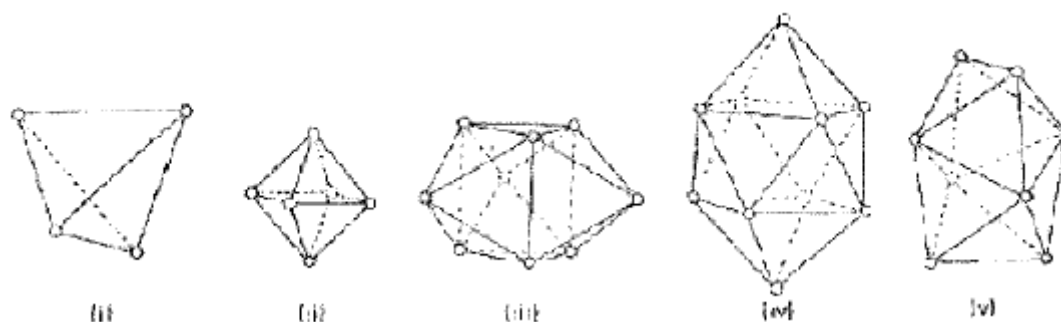
Verres à base de chaînes de liaisons homopolaires Se-Se.

Les éléments modificateurs (As, Ge) relie les chaînes de chalcogénures.

#### IV.1.7 MODELE D'EMPILEMENT COMPACT ALEATOIRE DE SPHERES

Pour des verres à liaisons non-dirigées (verres métalliques ou ioniques), le modèle le mieux adapté repose sur un empilement compact aléatoire de sphères (Figure 7). Bien que les liaisons dans ces verres ne soient pas dirigées par les orbitales électroniques, un ordre local

chimique et topologique est possible (empilement trigonal prismatique proposé pour les verres métaux de transition-métalloïdes ou icosaèdre). Cet arrangement à courte distance pourrait être une conséquence de corrélations structurales à moyenne distance [9]. La nature de la première couche de coordinence, le rapport des rayons atomiques, la densité d'empilement sont des paramètres permettant de définir la structure de ces verres.



**Figure 7** cavité canoniques de Bernal déterminées pour un empilement compact aléatoire de sphères dures de taille unique . (i) tétraèdre ; (ii) octaèdre ; (iii)prisme trigonal ; (iv) anti-prisme d'Archimède ; (v) dodécahèdre tetragonal

## IV.2 Approche Cinétique.

Bien que d'intérêt, toutes les approches ne permettent pas de rendre compte de la vitrification de tous les composés. La vitrification étant le résultat du refroidissement d'un liquide, des approches cinétiques ont été proposées pour traduire la formation d'un verre.

On peut former un verre si on empêche la cristallisation du liquide au refroidissement. La cristallisation se développe à partir de germes dont certains viennent de l'extérieur du système (impuretés solides, parois) et les autres se forment spontanément. On distingue donc la nucléation hétérogène et la nucléation homogène. Seuls les systèmes pour lesquels la nucléation homogène peut être contrôlée donnent facilement du verre.[1]

A haute température, le temps est très long car la nucléation est très lente. A basse température, le temps est aussi très long car le liquide présente alors une très importante viscosité qui ralentit les processus de réorganisation structurale impliqués par la recristallisation.

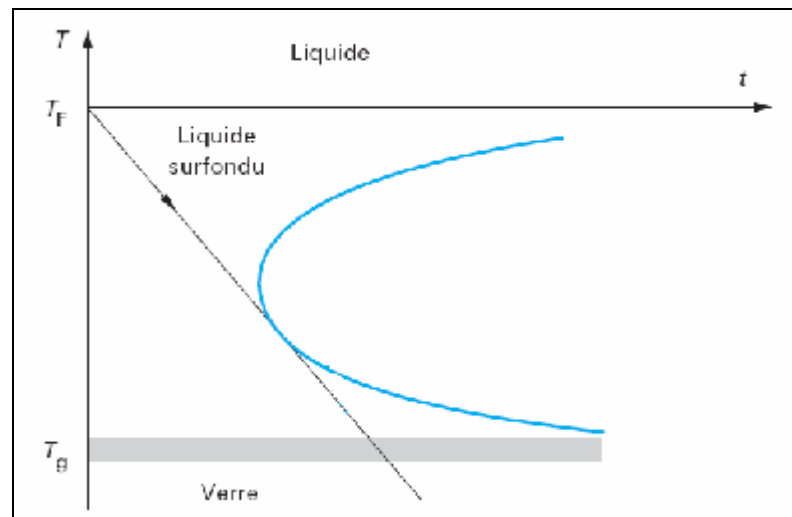


Figure 8. Courbe TTT Transformation du liquide surfondu en cristal ou en verre suivant la vitesse de refroidissement

Le nez de la courbe TTT donne une estimation de la vitesse de trempe nécessaire à l'obtention d'un verre. Cette vitesse est elle-même reliée par l'intermédiaire de la conductibilité thermique à l'épaisseur maximale que l'on peut obtenir. (Figure 8).

La figure 9 présente une description analogue du phénomène. On a représenté l'évolution avec la température de la vitesse de nucléation et de la vitesse de croissance des germes. A haute température, l'absence de "nucléi" empêche la cristallisation bien que celle-ci puisse en principe progresser rapidement. A basse température, la vitesse de croissance des germes est trop lente pour transformer de façon appréciable la masse du verre.

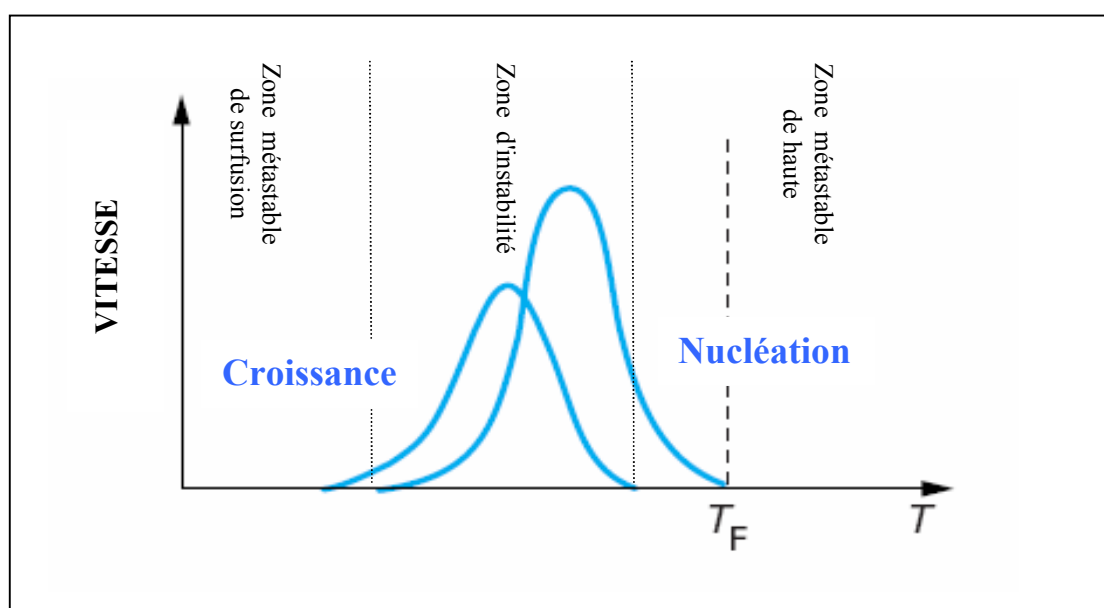


Figure 9. évolution avec la température de la vitesse de nucléation et celle de la croissance.

## V. LA FABRICATION DU VERRE

Les différents procédés de mise en forme permettent de classifier les produits verriers en trois grandes catégories :

- 1) Le verre plat (verre à vitre, miroirs...).
- 2) Le verre creux (bouteilles, bocaux, flacons, objets de décoration...).
- 3) Les fibres de verre textiles et non textiles et les autres verres (verre cellulaire, verre optique, verre de télévision, tube et ampoule...).

Plusieurs composants entrent dans la fabrication du verre commercial. Quatre à six d'entre eux pourtant dominant, obtenus à partir de matériaux comme le sable, la chaux, la dolomite, le carbonate de sodium, le borax, l'acide borique, les feldspaths, des composés du plomb et du baryum. Ajoutés en petites quantités, les autres sont choisis parmi 15 à 20 matériaux, couramment qualifiés d'additifs. Ils servent à conférer au verre, lors de la préparation, une fonction ou une qualité particulière, par exemple sa couleur.[10]

La figure 10 montre les différentes étapes de la fabrication du verre. Les matières premières sont pesées, mélangées et, après adjonction de débris de verre, ou calcin, amenées au four pour la fusion. Dans la plupart des verreries modernes, la fusion se fait dans de grands fours de régénération, de récupération ou des fours électriques en matériaux réfractaires et chauffés selon le cas au mazout, au gaz naturel ou à l'électricité. L'appoint de chauffage électrique et la fusion électrique (avec émaillage à froid) ont été universellement utilisés à la fin des années soixante et dans les années soixante-dix. C'est la lutte contre la pollution qui a fait choisir la fusion électrique, tandis que l'appoint de chauffage électrique visait généralement à améliorer la qualité du verre et à augmenter la production.

Un refroidissement contrôlé permet d'abaisser la température du verre jusqu'à 1 200 ou 1 000 °C à sa sortie du four. En outre, tous les types de verre subissent un refroidissement ultérieur (recuisson) dans un four spécial à température contrôlée ou dans une arche de recuisson. Les opérations de transformation ultérieures dépendent du type de procédé de fabrication. Le soufflage automatique, par exemple, est utilisé pour la fabrication des bouteilles et des ampoules électriques en plus du soufflage artisanal traditionnel (figure 11.a).

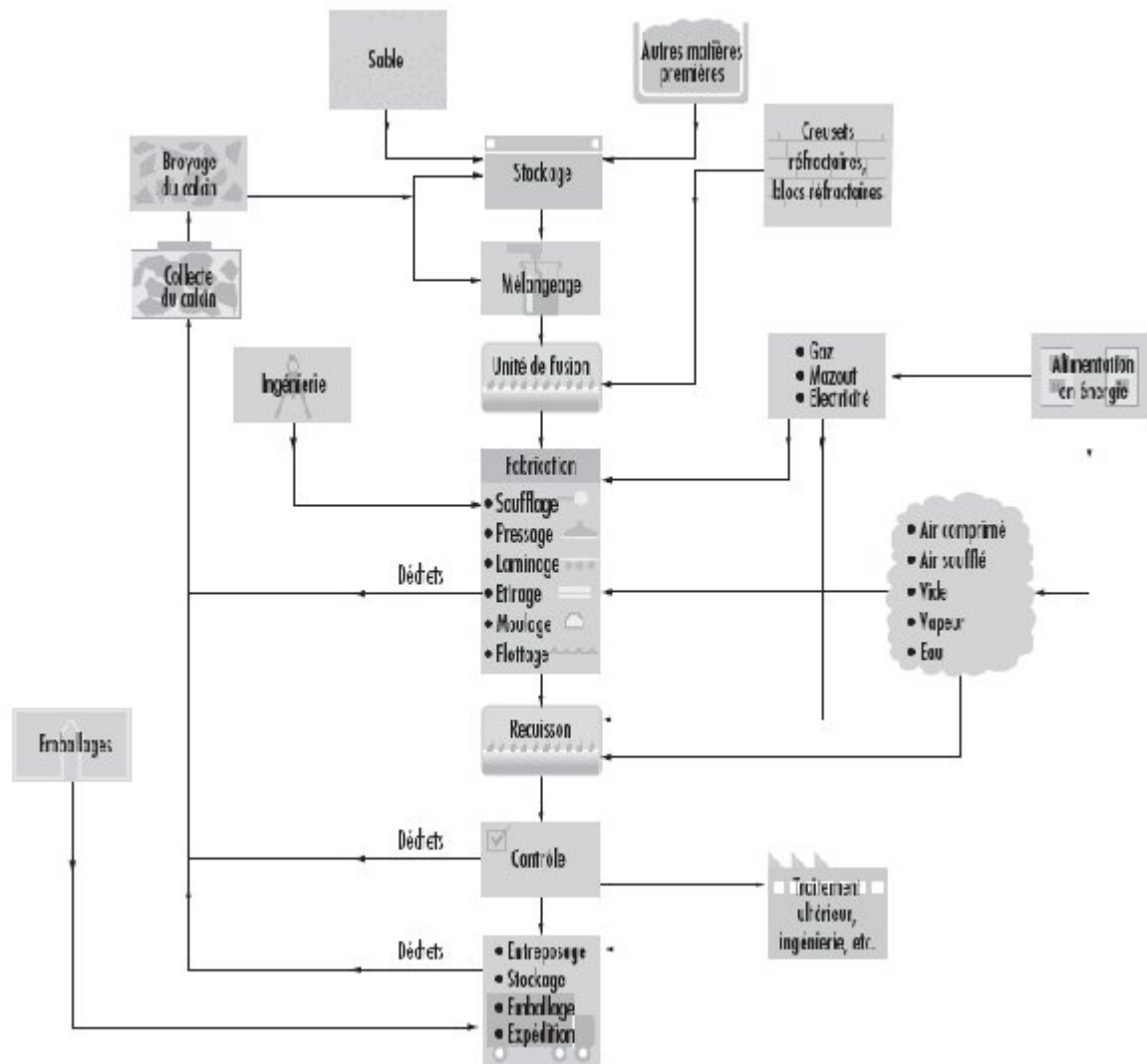


Figure 10. étapes de fabrication du verre.

Le procédé de verre flotté (figure 11.b) a permis la fabrication de verre qui allie les avantages du verre en feuilles et du verre plat. La surface du verre flotté présente l'aspect des surfaces polies au feu et elle est exempte de déformations.

Dans ce procédé, le verre en fusion coule, à sa sortie du four, en un ruban continu sur un bain d'étain fondu, dont il épouse la surface parfaitement plane. Lors de son passage sur l'étain, le verre se refroidit jusqu'à ce qu'il soit suffisamment dur pour passer entre les rouleaux de l'arche de recuit sans que sa face intérieure soit marquée. Une atmosphère inerte empêche l'oxydation de l'étain. Après la recuit, le verre ne nécessite plus aucun traitement et peut être automatiquement coupé et emballé.

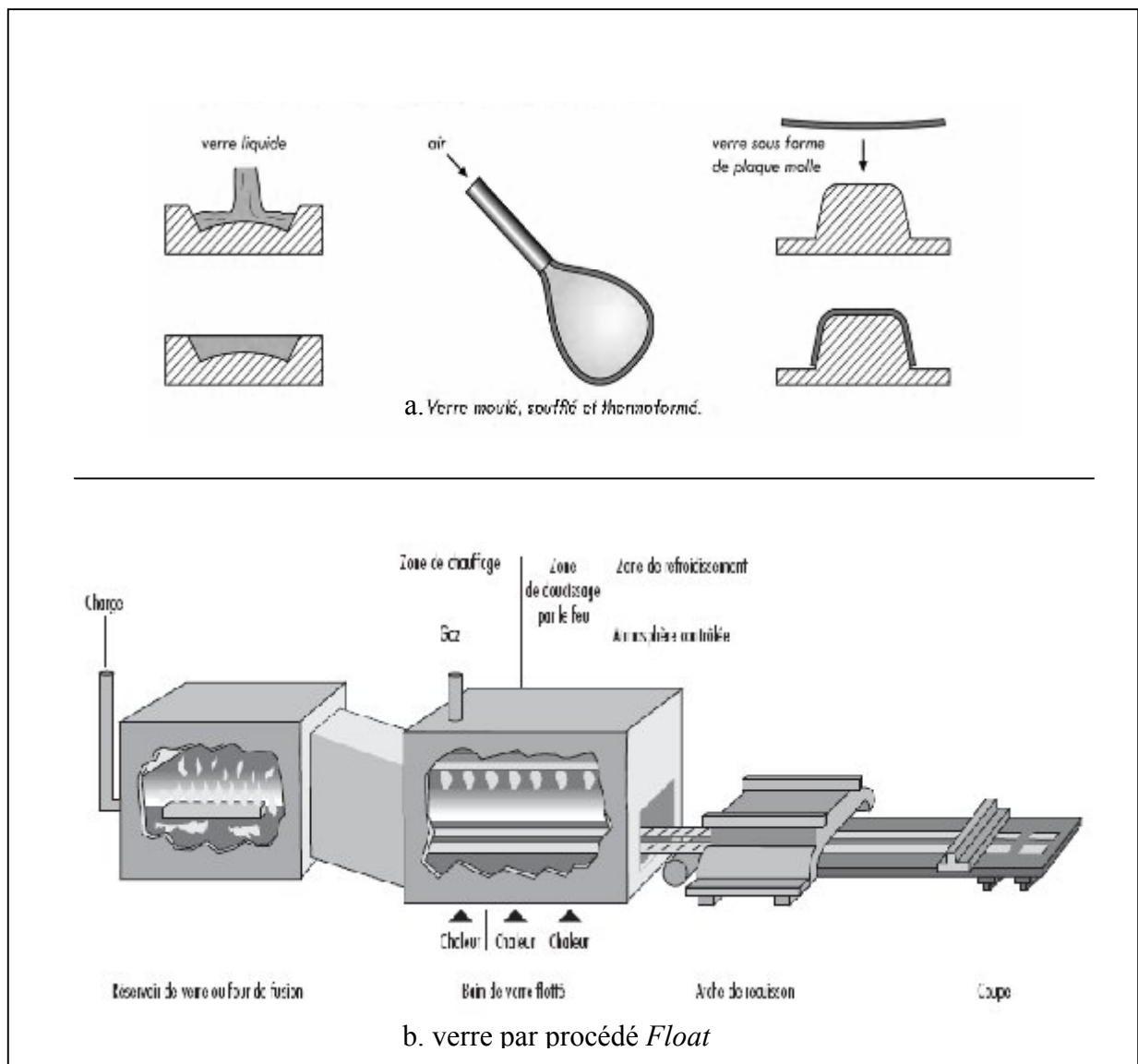


Figure 11. procédés de fabrication du verre

## VI. FAMILLES DE VERRE ET LEURS APPLICATION

### VI.1 Verre d'oxyde :

Les verres d'oxydes sont historiquement les plus anciens, et industriellement les plus exploités. Les compositions typiques et domaines d'application des verres industriels utilisés aujourd'hui sont représentés au tableau 1. Ils sont tous presque des verres de silice ou aluminoborosilicaté contenant une variété d'oxydes monovalents et bivalents. ceux qui ne contiennent



plus de silice , ils sont généralement d'un volume limité en terme de consommation , et utilisés seulement dans des applications spéciales.[11]

Table 1. Compositions de quelques verres exprimées en pourcentages massiques

Composition chimique	Verre à vitre (silico sodocalcique)	Verre de laboratoire (borosilicate de sodium)	Un type de verre pour ampoule électrique	Un type de verre pour scellement basse température	Verre pour lampe à vapeur de sodium	Verre E : fibre de renfort pour composites	Verre pour Fertilisation des sols	Verre cristal
SiO <sub>2</sub>	72	80	61	5	8	54.5	37.5	51
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		12.5	1	17	48	8.5		
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>							20.2	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	2	16		24	14.5		
PbO				64				39
CaO	.9		10		6	22	7.9	
MgO	3						7.9	
BaO			12					
Na <sub>2</sub> O	14	5.5			14		8.9	1.7
K <sub>2</sub> O							8.9	7.6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>							4.8	
ZnO				14				
MnO <sub>2</sub>							3.9	

Les compositions données ne prennent pas en compte les oxydes en quantité mineure.

### VI.1.1 VERRE DE SILICE :

La famille des silicates fait intervenir la silice SiO<sub>2</sub> comme élément essentiel de la formation du réseau vitreux. La silice à l'état naturel est très abondante sous forme de cristaux de quartz (sable). Au-delà de 1 750 °C, on obtient un liquide qui, refroidi rapidement, donnera naissance à un verre de silice vitreuse.

Les différentes nuances des verres de silice sont innombrables car un verre de silice peut aussi être obtenu par d'autres voies de synthèse (réaction de SiCl<sub>4</sub> avec O<sub>2</sub>, gels, irradiation de quartz, dépôt par pulvérisation...). Un verre de silice est caractérisé par sa qualité optique, son taux d'impuretés et sa teneur résiduelle en eau, mesurée à l'aide de la bande d'absorption située à 2,73 µm. La masse volumique de ce verre est très faible : 2,2 g/cm<sup>3</sup>. Il possède par ailleurs une excellente transparence dans le domaine de l'ultraviolet et, de ce fait, est très utilisé comme enveloppe de lampes, fenêtres ou cuves. La température de transition vitreuse est de l'ordre de 1200 °C et son coefficient de dilatation linéique,  $5.10^{-7}K^{-1}$ , est parmi les plus faibles. C'est donc

un verre très réfractaire qui supporte, sans rompre, des chocs thermiques appréciables. Constitué par un assemblage désordonné de tétraèdres ( $\text{SiO}_4$ ) reliés par leur sommet, le verre de silice est souvent considéré comme le modèle des verres (figure 2). Il présente néanmoins un certain nombre d'anomalies autour de 150 K pour l'expansion thermique et les modules élastiques [12]. D'autre part, c'est un des rares verres pour lequel l'expansion thermique décroît lorsque la température devient supérieure à la température de transition vitreuse.

Les températures de fusion et d'affinage (élimination des bulles du liquide) étant très élevées, au quartz sont ajoutés des « fondants ». Les fondants les plus usuels sont les oxydes alcalins ou alcalino-terreux qui sont initialement mélangés au quartz sous forme de carbonates, sulfates ou nitrates. Si les oxydes alcalins abaissent notablement la température nécessaire à l'obtention d'un liquide homogène et transparent, ils diminuent la durabilité chimique du verre de silice. Pour contrecarrer cet effet, on fait appel aux carbonates alcalino-terreux.

### ***VI.1.2 VERRE D'OXYDE DE GERMANIUM***

Chimiquement très proche de la silice, l'oxyde de germanium  $\text{GeO}_2$  présente des propriétés physiques analogues à celles de la silice. Cependant, en raison de sa plus faible réfractivité, d'une résistance moindre aux agents corrosifs et surtout de son prix élevé, il est rarement utilisé dans les compositions verrières. En tant que dopant, il augmente de manière significative l'indice de réfraction de la silice (1,4585), ce qui en fait un élément de choix pour la réalisation du cœur des fibres optiques pour les communications à longue distance.

### ***VI.1.3 VERRE DE BORRATES***

Les verres de borates, contenant  $\text{B}_2\text{O}_3$  comme élément majeur, sont très peu nombreux car aisément attaqués par l'eau. Les verres de borates sont rendus moins sensibles à la corrosion par ajout d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou de composés de terres rares. Les verres à haut indice de réfraction seront des borates de lanthanides. Les silicates sont attaqués par les vapeurs de sodium qui dépolissent la surface du verre. Dans ce cas, on utilise des verres d'alumino-phosphates ou alumino-borates alcalino-terreux. Les verres *Cabal* ( $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) ont été antérieurement étudiés pour leur propriété d'isolation électrique et leur faible température d'élaboration.

L'anhydride borique,  $\text{B}_2\text{O}_3$ , est plus généralement associé à la silice pour former la famille des borosilicates. Le plus connu de ces verres est utilisé pour la verrerie de laboratoire (Pyrex, Duran, Simax...). Ces borosilicates de sodium ont une composition optimisée pour la tenue aux chocs thermiques. Leur coefficient de dilatation thermique est voisin de  $3,3 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ . Ils se travaillent facilement à chaud grâce à  $\text{B}_2\text{O}_3$  qui favorise l'étirage et le fibrage. Ce même

composé est utilisé pour faciliter le fibrage du verre E, verre de renfort pour composite dont la composition est centrée sur le point d'eutexie ternaire de plus bas point de fusion du système  $\text{CaOAl}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . D'une manière générale, une modification du pourcentage en  $\text{B}_2\text{O}_3$  dans les borosilicates conduit à des variations importantes des propriétés physiques. Les verres de scellement font largement appel à ce type de verre.

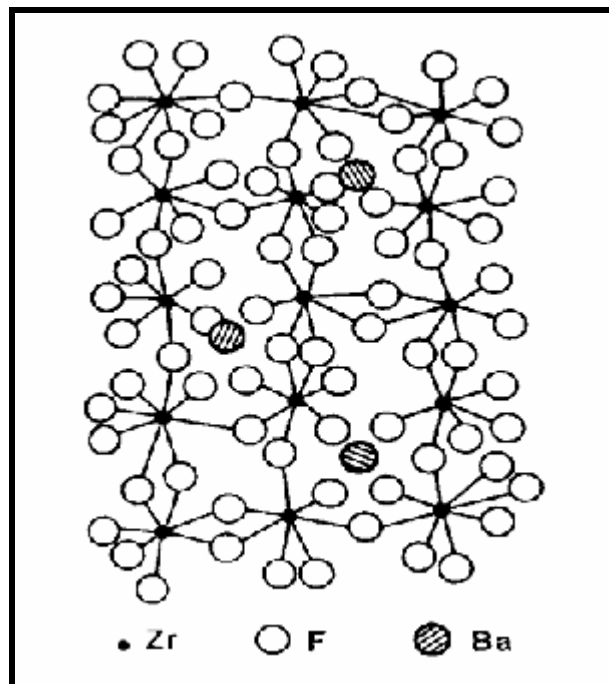
#### ***VI.1.4 VERRES DE PHOSPHATES.***

Les verres de phosphates, ayant une teneur appréciable en  $\text{P}_2\text{O}_5$ , sont industriellement peu utilisés car relativement sensibles à la vapeur d'eau. L'intérêt de ces verres réside dans leur résistance à l'acide fluorhydrique et la possibilité de synthétiser des matériaux de composition comparable à la partie minérale de l'os humain. Les phosphates ont généralement un coefficient de dilatation élevé et un indice de réfraction faible. Ces deux propriétés sont mises à profit dans le domaine de l'optique.

Les verres de phosphates dopés au néodyme sont les verres lasers retenus pour la recherche sur la fusion nucléaire. Les associations de composés  $\text{B}_2\text{O}_3$  et de  $\text{P}_2\text{O}_5$  conduisent aux borophosphates dont les applications majeures sont le scellement et le revêtement.

#### ***VI.2 Verre d'halogénures.***

Les verres d'halogénures (fluorures et chlorures) forment une autre famille de verres inorganiques. La famille des verres constitués à partir de  $\text{BeF}_2$  est connue depuis fort longtemps.  $\text{BeF}_2$  est un composé qui, à l'état liquide, peut être trempé pour former un verre. Les fluorobérylates ne présentent pas d'intérêt industriel en raison de leur forte réactivité vis-à-vis de l'eau atmosphérique. Les fluorures étant fortement ioniques, la cristallisation lors du refroidissement de la fonte est souvent inévitable. Dans ce cas, le liquide ne peut être transformé en un verre. Cependant, l'effet de désordre structural occasionné par un mélange adéquat de divers fluorures entraîne une compétition entre les espèces cristallines pouvant apparaître lors du refroidissement. Cette compétition peut être mise à profit pour interdire la transformation verre - cristal. La mise en forme, et en particulier le fibrage en continu des verres de fluorures, nécessite une optimisation des compositions.

Figure 12. structure de verre  $ZrF_4-BaF_2$ [13]

Les composés  $ZrF_4$ ,  $AlF_3$  et  $GaF_3$  se sont révélés être essentiels à l'obtention de verre lorsqu'ils sont mélangés à d'autres fluorures. Dans les verres à base de  $ZrF_4$  (figure 12), on constate que l'ion zirconium est entouré d'un nombre variable d'ion  $F^-$  (6, 7 et 8) [14]. Cette disparité entre les polyèdres et le fait que les distances Zr-F soient très variables occasionnent un désordre analogue à la mixité des liaisons (liaison partiellement ionique et covalente). Ces derniers verres de fluorure à base d'atomes lourds transparents dans le visible transmettent aussi dans l'infrarouge (IR), au moins jusqu'à  $8 \mu m$ . Leurs principales applications résident dans l'optique IR (fenêtre spectrale de l'atmosphère  $3-5 \mu m$ ) et dans l'amplification optique pour les fibres optiques utilisées dans les télécommunications. Le verre de fluorure commercialisé est le ZBLAN qui est issu d'un mélange de fluorures de zirconium, baryum, lanthane, aluminium et sodium.

Les chlorures de métaux de transition peuvent, pour certaines compositions et vitesses de trempe, donner lieu à des verres dont l'intérêt est essentiellement scientifique.

### VI.3 Verres de chalcogénures.

Les éléments chalcogènes tels que le soufre, le sélénium ou le tellure, associés à des éléments des groupes IV et V sont à la base des verres de chalcogénures. Le soufre comme le

sélénium forment des verres. Les verres usuels sont formés à partir des associations d'éléments IV-VI ou IV-V. Dans le ternaire Ge–As–Se le domaine de vitrification est très étendu.

Les verres de chalcogénures sont, pour la plupart, opaques dans le domaine visible et transparents dans l'infrarouge. La coupure dans l'infrarouge est supérieure à 10  $\mu\text{m}$  (tableau 2). Elle est repoussée vers les grandes longueurs d'onde lorsque la masse atomique des éléments formant le verre augmente. Leur indice de réfraction est élevé et est la cause d'une transmission relativement faible en raison des pertes par réflexion. Ce sont des matériaux de choix pour l'optique associée à la fenêtre spectrale de l'atmosphère (8 - 12  $\mu\text{m}$ ) et pour le laser  $\text{CO}_2$  dont la longueur d'onde d'émission est située à 10,6  $\mu\text{m}$ .

Tableau 2. propriétés de quelques verres de chalcogénure

verre	n	$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	$T_f$ ( $^\circ\text{C}$ )
$\text{As}_2\text{S}_3$	2.35	1.5 ~12	180
$\text{As}_2\text{Se}_3$		1~15	194
$\text{As}_{12}\text{Ge}_{33}\text{Se}_{55}$	2.49	1~16	474
$\text{As}_{20}\text{S}_{20}\text{Se}_{60}$	2.53	1~13	218
$\text{As}_{50}\text{Te}_{10}\text{S}_{20}\text{Se}_{20}$	2.51	1~13	195
$\text{As}_8\text{Se}_9$	2.48	1~19	70
$\text{Ge}_4\text{S}_6$	2.30	0.9 ~12	420
$\text{Ge}_{28}\text{Sb}_2\text{Se}_{60}$	2.62	1 ~5	326

#### VI.4 Les verres oxynitrurés :

Les verres oxynitrurés sont des verres dans lesquels O est substitué par le N. la substitution augmente la connectivité et la dimensionnalité du réseau des verres, en effet le N du groupe V est capable de former trois (3) liaisons covalentes tel que 3 (O) sont remplacés par un seul N (figure 13).

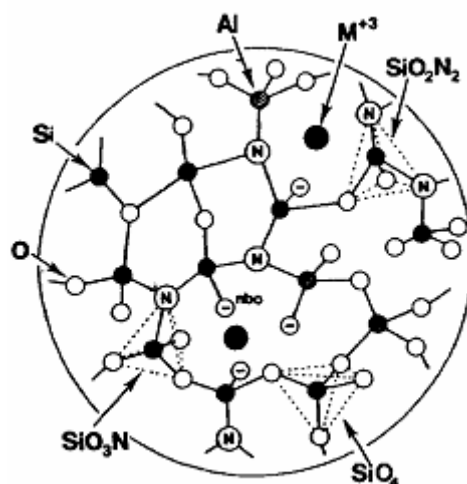


Figure 13 structure du verre M-Si-Al-O-N d'après Bunker et al , [16]

L'incorporation de N dans le verre peut : conduire à une perte de poids, améliorer la dureté, élever  $T_g$ , et augmenter l'indice de réfraction ; ce qui rend ces verres de grande importance pour plusieurs applications.

### VI.5 Verre GLC "Glass-Like Carbon"

Le carbone, qui est le premier élément du groupe IV dans le tableau périodique , est amorphe dans certaines ses formes comme les suies. Il peut aussi être obtenu en une forme industrielle utile comme vitreux GLC ou *verre comme carbone*.

Le carbone vitreux peut être préparé à la même manière de la préparation du Si et Ge utilisant les techniques de couches minces. il peut aussi obtenu en verre massique, par autres procédures. Il est à signaler que GLC fut premièrement fabriqué en cellulose en 1957 [17].

Le verre GLC a une faible densité environ  $1,45$  à  $1,55$   $\text{g/cm}^3$ , plus faible que celle du diamant ( $3,25$   $\text{g/cm}^3$ ) et de graphite ( $2,25$   $\text{g/cm}^3$ ) .il est imperméable à la diffusion des gaz. Comparé avec le graphite, sa conductivité thermique est très faible ( $<10$  watt/m/k) et celle de graphite est de  $240$  watt/m/k. Le verre GLC est chimiquement inerte, et n'est pas affecté par les mélange de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{HNO}_3$ , mais il est instable envers les forts alcalins.

Le graphite et le GLC ont la même température de début d'oxydation à l'air, cette dernière s'opère à une faible vitesse même à haute température par rapport au verre GLC.[18]

Basé sur les propriétés décrites , le verre GLC a trouvé sa place aux plusieurs domaine d'application : chauffage des éléments , récipients pour réactions chimique , creusets et

réipients pour des métaux fondus . GLC est utilisé aussi comme séparateurs et électrodes dans les cellules de combustion à acide phosphorique.

### VI.6 Verres métalliques:

La découverte des verre métallique fut un sous-résultat du développement des méthodes de la trempe rapide (RQ *rapid quenching* ) [19]. RQ est utilisé pour améliorer les propriétés des alliages particulièrement pour augmenter la concentration de soluté dans l'alliage.

Les verres métalliques ont fait l'objet de nombreuses recherches en raison de leur caractère légèrement ductile qui les différenciaient des verres usuels qui présentent un comportement fragile. De plus, au voisinage de la transition vitreuse, ces verres présentent une certaine plasticité. Extrêmement difficiles à élaborer, les seules mises en forme possibles sont les fils et des bandes continues de 10 cm de large au maximum. Les critères d'obtention de ces verres peuvent être formulés simplement. On doit rechercher des compositions correspondant à des « eutectiques profonds », c'est-à-dire des compositions pour lesquelles le liquide reste dans son état stable à la plus basse température possible. De ce fait, le liquide présente déjà une viscosité relativement élevée. La présence de plusieurs éléments de taille et d'électronégativité très différente est favorable à la formation du verre. Enfin, si la différence d'enthalpie libre entre le liquide surfondu métastable et le cristal est faible, la tendance à la cristallisation est diminuée. [20]

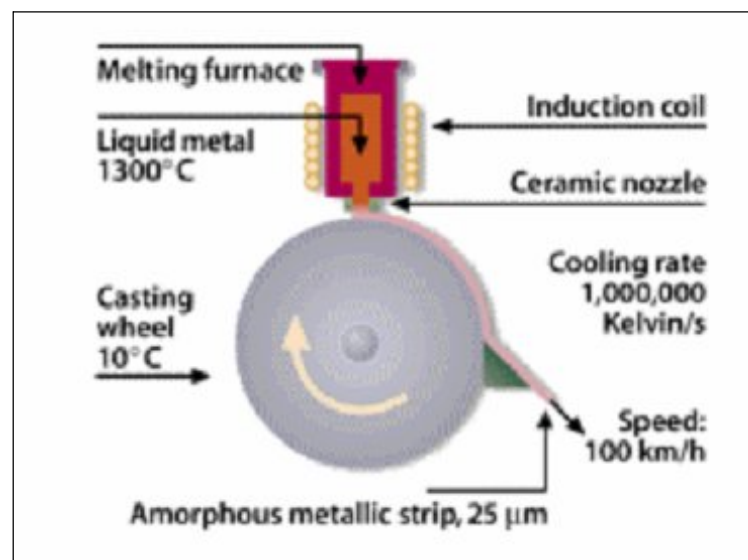


Figure 14 Élaboration des verres métallique par hypertrempe

Plusieurs séries de verres métalliques ont pu être élaborés à partir de métaux de transition : éléments de début et fin de transition (Cu–Zn, Cu–Ti, Ni–Ti), et éléments de

transition-métalloïde  $[x(\text{Fe,Co,Ni})-(1-x)(\text{P,B,Si,C})]$ . Pour la production industrielle, famille métal-métalloïde avec  $x = 0,2$ , l'alliage liquide est forcé sous pression au travers d'un orifice. Le jet de liquide est généralement refroidi sur un tambour tournant à grande vitesse (figure 14)

### VI.7 *Verre organique:*

Il s'agit de polymères vitreux. Ils sont largement utilisés en pratique. On en connaît sous l'appellation commerciale : "plexiglass", "altuglass" et équivalents. Ce sont des poly méthacrylates. Ils en existe beaucoup d'autres, comme ceux basés sur les radicaux vinyloxy, les poly carbonates. Nombre de composés organiques forment aussi des verres par refroidissement contrôlé. Ainsi le salol, le glycérol.

## VII. L'OXYDE D'ANTIMOINE ET SYSTEMES VITREUX

### VII.1 *Structure d'oxyde d'antimoine.*

L'oxyde d'antimoine existe sous plusieurs formes incluant : le trioxyde d'antimoine  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , le tetroxyde d'antimoine  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ , et le pentoxyde  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ .

Le  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  apparaît soit sous forme cubique, ou bien orthorhombique, ce qu'on appelle respectivement sénarmontite et valentinite. Tandis que le  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  peut être monoclinique (clinocervantite) ou souvent, orthorhombique (cervantite). le tetroxyde d'antimoine est un mélange de composants d'inter-valences contenant les ions :  $\text{Sb}^{3+}$ , et  $\text{Sb}^{5+}$  dans son réseau cristallin [21], il est stable jusqu'à  $1000^\circ\text{C}$ . [22]

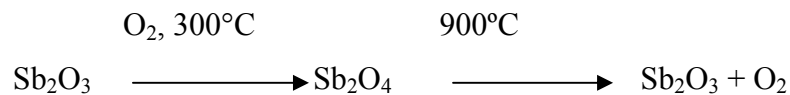
La variété cubique cristallise sous forme d'octaèdre comme dans le cas de l'arsenic, le réseau est analogue à celui du diamant dans le quel les groupes  $\text{Sb}_4\text{O}_6$  occupent les positions habituelles des atomes de carbones [23]. La variété orthorhombique possède une structure en chaînes formées alternativement d'un atome d'antimoine et d'un atome d'oxygène. Ces chaînes sont pontées entre elles par des atomes d'oxygènes, situés entre deux atomes d'antimoine. Ces deux structures sont schématisées sur la figure 15 [24].

- *Transition sénarmontite–valentinite* : Malgré que la valentinite orthorhombique est généralement considérée comme la plus stable polymorphe de trioxyde d'antimoine à haute température, la température de transition solide-solide d'une forme cubique (sénarmontite la forme la plus stable à basse température) a été le sujet de plusieurs auteurs . Jones et al [25] ont calculé une valeur de  $650^\circ\text{C}$  à partir des données thermodynamiques et ont confirmé empiriquement que la transition a été remarquée à ou



avant ce point et que le chauffage de valentinite au dessus de 600°C peut donner plus stable thermodynamiquement sénarmontite.

- *Oxydation* : par chauffage à l'air, l'oxyde d'antimoine  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , est partiellement oxydé en donnant un oxyde mixte  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  qui peut être considéré comme un composé classique d'inter-valence Sb(III,V) [24].  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  se décompose au-delà de 900°C en redonnant  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  plus de l'oxyde. Cet oxygène sert d'agitateur gazeux permettant d'éliminer les bulles présentes dans le bain fondu.



- *Point de fusion* : il n'y a pas assez d'études sur le point de fusion de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , mais dans la littérature, il est référé que la température de fusion est de 655°C [26,27]. Cependant Golemski et al [28] ont rapporté une température de 643 °C dans leurs travail, tandis qu'autres [22] ont mentionné que la fusion peut s'effectuer entre 640 et 655 °C en dépendant de la vitesse de chauffage.

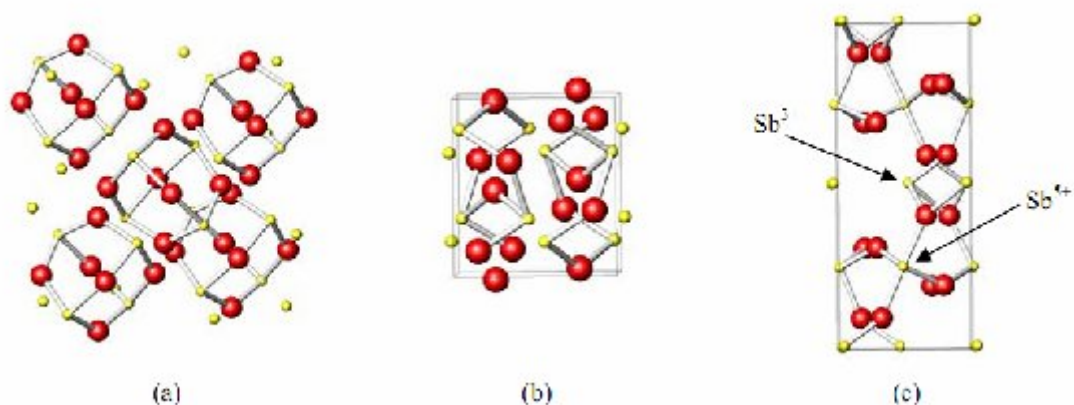


Figure 15. structures de (a) sénarmontite, (b) valentinite, (c) cervantite

## VII.2 L'oxyde d'antimoine et l'état vitreux.

L'oxyde d'antimoine  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  a été considéré comme formateur de verre d'après zachariazen en 1928 [3]. Récemment, Nombreux systèmes de verres dans le binaire et dans le ternaire ont été étudié incluant différents oxydes [29,30] et halogénures [31,22].

Beaucoup de travaux ont été effectués pour former un verre mono-composant à partir de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  [32-33,34-35]. Ces derniers efforts n'ont pas abouti à donner une évidence pour ce type

de verre, par contre plusieurs méthodes arrivent à une préparation de verre en présence des polluants pendant la fusion particulièrement la silice [36-37] comme déterminé par plusieurs auteurs [31,34-35]. Autres travaux : Masuda et al [32] ont échoué d'obtenir aucun verre de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  pure, en revanche autres ont introduit une petite quantité de  $\text{B}_2\text{O}_3$  [33] pour stabiliser le matériau.

Brogen and Kigh-Moe en 1956 ont pu former un verre de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  pure [38] mais aucune explication sur la méthode de préparation, sauf que le verre est formé par la coulée d'oxyde liquide sur l'eau. Cody et al ultérieurement n'ont pas abouti à reproduire la procédure [39]. La vitrification est causée peut-être par la présence de certains polluants préalablement dans l'eau.

Les verres d'antimoine ont devenu des systèmes de large application photonique. Les travaux antérieurs effectués sur les verres à base de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  sont consacrés particulièrement à l'étude de la formation de verres et leurs propriétés thermiques. [40]

La température de transition vitreuse est de  $\sim 300^\circ\text{C}$ , l'indice de réfraction est  $\sim 2$ . Les verres d'antimoine se caractérisent par une large fenêtre de transmission dans l'infrarouge (comme ont démontré les verres  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Ti}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Cs}_2\text{O}_3$ ) et une stabilité thermique élevée sont certaines propriétés présentées par ces verres. Récemment, nouvelles méthodes de préparation ont été développées et des études ont amélioré les propriétés optiques. [31,41]

Dubois [42] a fait une étude détaillée sur les 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), dont les verres  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbCl}_2$  ont des propriétés meilleures. M. Legouera [43] a étudié simultanément les systèmes vitreux stables  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-ZnBr}_2$ , où il a trouvé que l'incorporation des oxydes de  $\text{WO}_3$  et  $\text{MoO}_3$  a augmenté la stabilité dans un large domaine vitreux dans les ternaires  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-ZnBr}_2\text{-WO}_3$  et  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-ZnBr}_2\text{-MoO}_3$ .

Un verre oxychloré  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-ZnCl}_2$  a été synthétisé par F. Rahal [44], verres de bonne stabilité dans toutes les proportions sauf  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  pure. Orman et al [45] ont aussi pu synthétiser un autre verre oxychloré  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-SbCl}_3$  (figure 16), dont ils ont étudié la dévitrification : ils ont trouvé que le verre  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-SbCl}_3$  peut au contact de l'eau se cristalliser en se transformant en valentinite, ceci peut être dû par une réaction entre le chlore et l'eau. Par contre le chauffage de ce verre le transforme en sénarmontite.

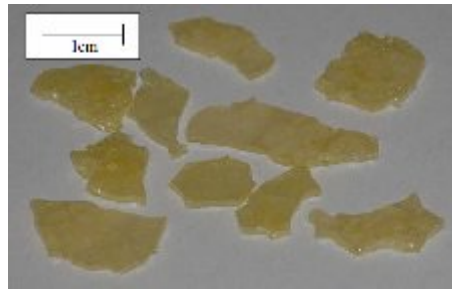


Figure 16. Verre  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-SbCl}_3$  d'après Orman [45]

Des verres d'alcali d'antimoine ont été synthétisés dans le binaire  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O}$ , ainsi dans le ternaire  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO-M}_2\text{O}$  ( $M = \text{Li, Na, K}$ ) qui sont très stables devant la dévitrification. L'addition d'oxydes alcalins a permis d'améliorer les propriétés physiques de verres [46]

L'oxyde d'antimoine est souvent ajouté aux verres pour éliminer les bulles de gaz. Actuellement, beaucoup d'investigations ont été amenées à l'oxyde d'antimoine comme nanomatériaux [47,48]

Une autre raison pour utiliser ces verres est sa bonne solubilité aux terres rares. En effet des recherches ont été menées sur le dopage des verres d'antimoine aux terres rares et l'application de ses verres dans l'amplification optique. Cette dernière basée sur le principe de l'effet laser peut être obtenue dans des matrices cristallisées ou vitreuses grâce aux émissions radiatives des ions de terres rares. Les verres sont parmi des matrices intéressantes pour leurs quantités d'ions de terres rares. [49]

## VIII. PROPRIÉTÉS DES VERRES ET LEURS TECHNIQUES DE MESURE

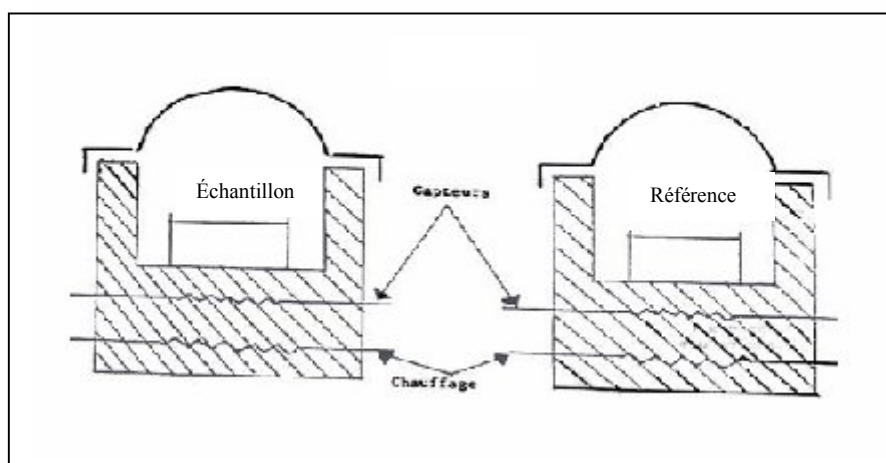
### VIII.1 *Les propriétés thermiques*

Les transformations d'une substance sont souvent accompagnées par des changements d'enthalpie et parfois de masse. Plusieurs techniques d'analyse thermique ont été développées en vue d'examiner ces phénomènes, qui peuvent inclure la fusion, oxydation, transition vitreuse, transformations de phases...etc, et les températures correspondantes.

Les propriétés thermiques des verres sont directement liées aux changements de température. Les trois paramètres étudiés sont : Chaleur spécifique ( $C_p$ ), Coefficient de dilatation ( $\alpha$ ) et la Conductivité thermique ( $K$ ) tous ces paramètres sont liés à la température.

- *LA CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE.*

La DSC (Differential Scanning Calorimetry figure 17) est une méthode permettant de déterminer les caractéristiques thermiques des matériaux. La mesure qu'elle nous donne est le flux thermique nécessaire pour que la température de l'échantillon augmente ou diminue à une vitesse choisie. Ce flux thermique est directement proportionnel à la capacité calorifique du verre à une température donnée. Des transformations thermodynamiques de 1<sup>er</sup> ordre comme la fusion vont se traduire par un pic, dont la surface est proportionnelle à l'enthalpie de transformation. Par contre, une transformation de 2<sup>ème</sup> ordre sera caractérisée par une marche (changement brusque de Cp) comme le montre la Figure 18.



**Figure 17 Schéma de principe de la DSC**

Dans cette technique, une capsule de référence et une autre contenant l'échantillon sont placées sur deux thermocouples dans deux fours séparés. En effectuant le chauffage du four, la mesure consiste à déterminer la chaleur qu'il faut donner ou absorber de l'échantillon pour que sa température reste égale à celle de la référence.

Les échantillons vitreux sont placés dans une capsule scellée, introduits dans la cellule DSC et chauffés avec une vitesse de montée en température régulière de 10°C.

On enregistre alors le flux thermique dégagé ou absorbé par l'échantillon. La figure 18 Représente la courbe identique au verre. au début de chauffage, l'échantillon ne subit aucune transformation autrement dit pas d'une réaction endothermique ni exothermique et le verre reste stable.

A une certaine température, une réaction endothermique se produit correspondant à la déviation de courbe, ce qui signifie que le verre atteint sa température de transition vitreuse

Lorsque le verre dépasse cette température  $T_g$ , sa viscosité est beaucoup plus faible donc la mobilité atomique devient importante. Ces atomes peuvent donc migrer les uns par rapport aux autres. On atteint alors une température pour laquelle le réarrangement atomique devient possible et le verre cristallise. Ce phénomène est exothermique car la matière maintenant cristallisée se trouve dans un état énergétique plus stable. On observe donc un pic exothermique appelé pic de cristallisation. Il existe alors deux températures caractéristiques importantes : la température de début de cristallisation  $T_x$  et  $T_p$  au sommet du pic. Après le pic de cristallisation, la matière se trouve de nouveau dans un état solide et le thermogramme présente un palier correspondant au  $C_p$  de l'état cristallisé.

A une température plus élevée, le cristal fond à son tour et le thermogramme présente alors un pic endothermique car cette fusion nécessite une absorption de chaleur. On définit alors la température de fusion  $T_f$  au début de ce pic de fusion.

Il faut par ailleurs préciser 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.

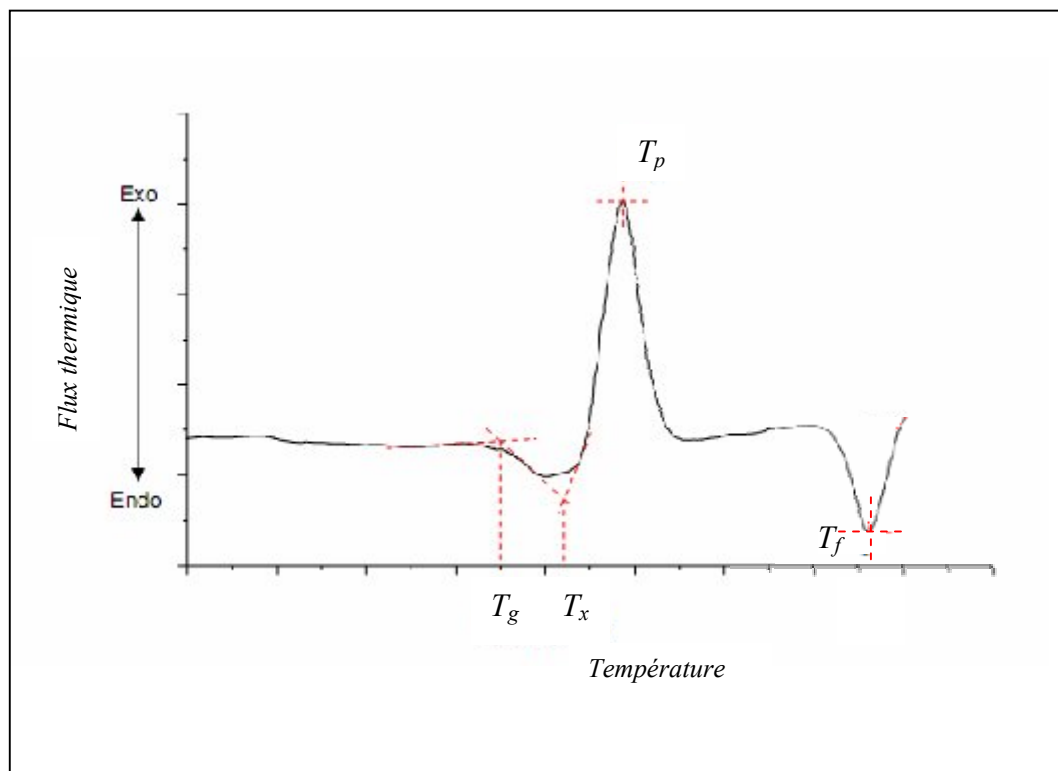
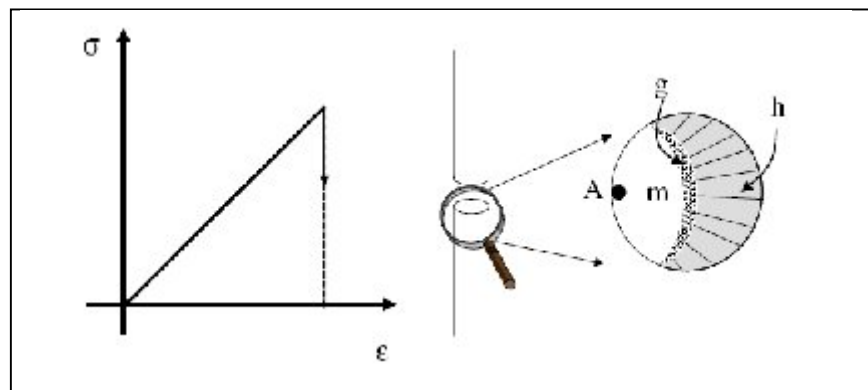


Figure 18. Courbe DSC caractéristique d'un verre.

## VIII.2 Propriétés mécaniques

### VIII.2.1 RUPTURE

Les verres sont réputés pour être des matériaux fragiles. Ceci se vérifie lors de la mesure du comportement en traction où l'on observe une déformation élastique jusqu'à rupture du matériau sans déformation plastique (figure 19).



**Figure 19.** : Comportement fragile d'un verre en traction, surface de rupture

A : amorce ; g : zone 'grenue' ; h : inégalité de surface

### VIII.2.2 LA DURETE.

On dit qu'un verre est plus dur qu'un autre, s'il peut le rayer par frottement. Le verre rayé est le plus doux. La microdureté dans la technologie verrière est utilisée pour savoir la résistance de la surface du verre au rayage d'un autre matériau. La technique souvent utilisée est la microdureté Vickers.

#### ▪ MICRODURETE VICKERS

Cette méthode consiste à faire des tests d'indentation dans lesquels on presse un pénétrateur (une pointe en diamant de forme pyramidale) sur la surface du matériau pour mesurer la dureté, on mesure la longueur des diagonales de l'empreinte obtenue après l'essai figure 20. [1].

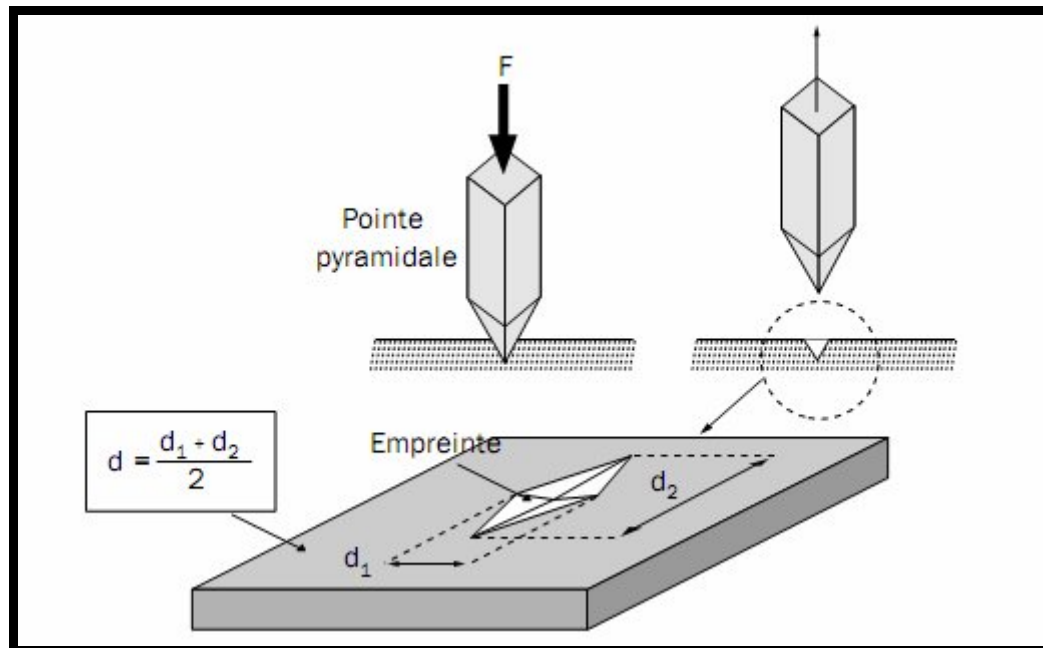


Figure 20. Principe de dureté Vickers

On détermine la dureté  $d$  après la relation suivante :

$$H_v = F / 9.81S = 2F \sin(\theta/2) / 9.81 d^2. \quad (1)$$

$F$  : charge appliqué (kgf).

$S$  : surface de l'empreinte ( $\text{mm}^2$ ).

$d$  : valeur moyenne de diagonales.

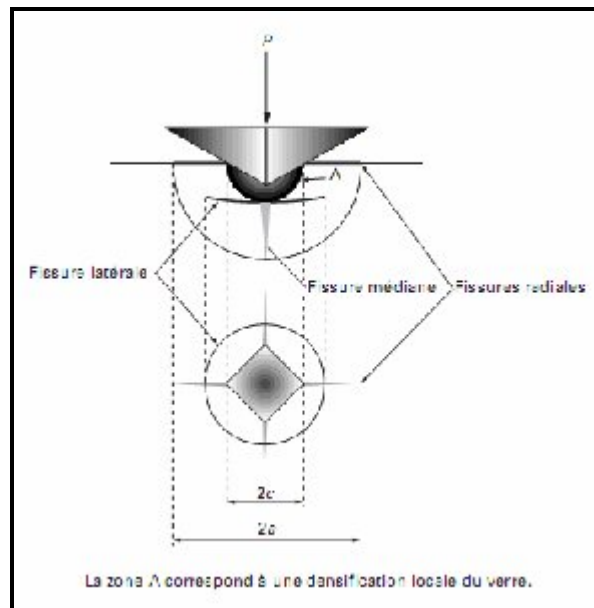
$\theta$  : angle au sommet du pénétrateur ( $\theta = 360^\circ$ ).

La dureté est très liée aux propriétés des verres. Le processus d'indentation implique les phénomènes de compression et le cisaillement. Si la charge dans le domaine élastique ; la forme sera récupérée après l'enlèvement de la charge. En sortant du domaine élastique ; il y a une densification du verre sous la charge du pénétrateur due à la contrainte hydrostatique et une déformation plastique est produite par le cisaillement d'un excès de contrainte.

Aux charges plus élevées, l'initiation d'une fissure aura lieu (figure 21), et la mesure de la longueur de la fissuration peut fournir une information très importante sur la résistance à la fracture.

Dans la littérature, la variation de microdureté a été liée aux structures variées des verres. Par exemple la microdureté de  $\text{B}_2\text{O}_3$  augmente quand la teneur de modificateurs augmente, et a

été associée par formation de tétraèdre de Bore. Verre de  $\text{SiO}_2$ , marque une diminution de microdureté avec augmentation de la teneur de composants alcalins.[50]



**Figure 21. Fissuration usuellement observée après indentation**

### VIII.2.3 LA MASSE VOLUMIQUE

La masse volumique ou la masse spécifique des verres est souvent appelée de façon impropre "densité". Elle est calculée à partir de la pesée de la masse et la mesure du volume des échantillons.

Il existe plusieurs méthodes pour déterminer la densité, les plus utilisées sont :

La méthode de *la poussé hydrostatique* .et *la pycnométrie*.

- *LA METHODE DE POUSSEE HYDROSTATIQUE*

On détermine la densité d'un échantillon par immersion dans un liquide, généralement de l'eau distillée à  $20^\circ\text{C}$ , et on multiplie cette densité par la masse volumique du liquide d'immersion à cette température.(figure22.).





**Figure 22. dispositif expérimental de la méthode**

La masse volumique des échantillons vitreux peut se déterminer par la méthode de poussée hydrostatique dans le liquide tétrachlorure de carbone  $\text{CCl}_4$ . Il faut rappeler que ce produit doit être manipulé avec précaution à cause de sa toxicité. On utilise le  $\text{CCl}_4$  comme produit d'immersion principalement parce que la variation de sa masse volumique en fonction de la température est bien connue et se détermine par la relation :

$$\rho_{\text{CCl}_4}(T) = \rho_{\text{CCl}_4}(20^\circ\text{C}) - 1,9 \cdot 10^{-3}(T - 20) \quad (2)$$

avec :  $\rho_{\text{CCl}_4}(20^\circ\text{C}) = 1.594\text{g/cm}^3$ .  $T$  exprimée en degrés Celsius.

Le principe de la mesure est relativement simple : l'échantillon est pesé à l'air puis dans le  $\text{CCl}_4$ . Sa masse volumique est alors déterminée par :

$$\rho_{\text{CCl}_4}(T) = \left( \frac{M_{\text{air}}}{M_{\text{air}} - M_{\text{CCl}_4}} \right) \cdot \rho_{\text{CCl}_4} \quad (3)$$

avec :  $M_{\text{air}}$  : masse de l'échantillon à l'air.

$M_{\text{CCl}_4}$  : masse de l'échantillon dans le  $\text{CCl}_4$ .

#### ▪ LA METHODE DE PYCNOMETRIE A L'HELIUM

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 23) : 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 ( $V_A = 8.6408 \text{ cm}^3$ ).

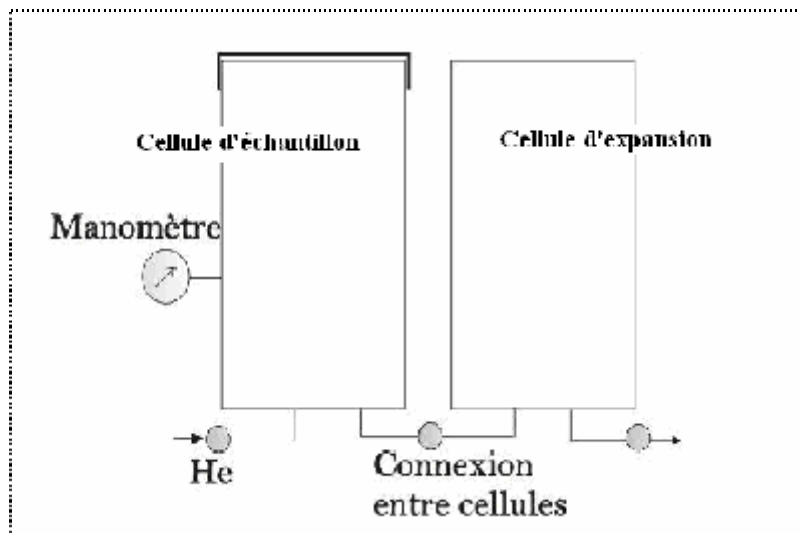


Figure 23. Schéma simplifié du pycnomètre (Micromeritics, modèle Accupyc 1330)

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 ( $P_3$ ) à partir de laquelle la cellule d'expansion se met à la pression ambiante ( $P_A$ ). 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.

### VIII.3 Propriétés optiques

#### VIII.3.1 INDICE DE REFRACTION

L'indice de réfraction d'un milieu définit la direction de propagation que suit la lumière dans ce milieu et son comportement à l'interface entre deux milieux. Lorsque la lumière traverse deux milieux d'indice de réfraction différents, elle est réfractée. La réfraction est due à la différence de vitesse de la lumière dans ces deux milieux, il est égal au rapport de la célérité

de la lumière à la vitesse de propagation de la lumière dans un milieu. L'indice décroît lorsque la longueur d'onde augmente. Cette variation est définie comme étant la dispersion, elle est à  $D = dn / d\lambda$ . L'indice de réfraction est lié à la polarisabilité du milieu et dépend de la composition du verre.

Les verres oxyhalogénés à base de  $Sb_2O_3$  sont caractérisés par des indices de réfraction supérieurs à 2 dans le domaine visible, ce qui rend difficiles leurs mesures par des réfractomètres classiques qui ne peuvent atteindre des valeurs supérieures à 1.8. On fait alors appel à la méthode du minimum de déviation qui nécessite la fabrication des prismes de bonne taille et de qualité optique dont la réalisation est souvent difficile pour certaines compositions.

▪ *Méthode de mesure de l'indice de réfraction sur une lame à face parallèle*

La méthode est effectuée sur des lames à faces parallèles et polies. elle consiste en mesure de l'épaisseur optique de l'échantillon grâce à un microscope optique d'un agrandissement étalonné.

La présentation de la méthode est illustrée à la figure 24. A l'aide d'un microscope optique, et par des mises au point successives en A (sur face supérieure de la lame) puis B (image virtuelle de la face inférieure au travers de la lame d'indice  $n > 1$  de sa base c) et en c (surface inférieure réelle de la lame [ base de la lame ]).

On obtient :

$$N \sin \alpha_1 = \sin \alpha_2 \quad (4)$$

Avec  $\text{tg } \alpha_1 = AX / AC$  et  $\text{tg } \alpha_2 = AX / AB$  (5)

Or avec l'objectif utilisé , les angles  $\alpha_i$  sont très petits donc :

$$N = (\sin \alpha_1 / \sin \alpha_2) = \text{tg } \alpha_1 / \text{tg } \alpha_2 = AC / AB \quad (6)$$

Avec comme incertitude relative sur la mesure :

$$\Delta n / n = \Delta AC / AC - \Delta AB / AB < \Delta P / AB \text{ ou } \Delta P = 10^{-2} \text{ mm} \quad (7)$$

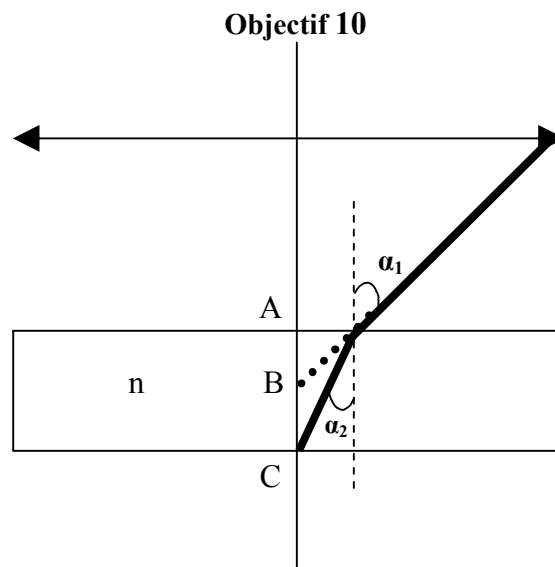


Figure 24 : Schéma descriptif de la méthode de mesure de l'indice de réfraction

### VIII.3.2 TRANSMISSION.

La transparence du verre constitue l'une de ses propriétés les plus importantes. Cette transparence est due à sa structure amorphe (pas d'ordre à grande distance) et à l'absence de défaut de taille supérieure à la fraction de micron (porosité, etc...) rencontré dans les produits frittés et conduisant à la diffusion de la lumière.

La fenêtre de transmission optique (UV+visible + proche IR) constitue l'une des caractéristiques physiques déterminant les applications potentielles d'un verre. Cette fenêtre optique qui correspond à la sensibilité spectrale de l'œil humain, est due à ce que les transitions électroniques de la bande de valence vers la bande de conduction correspondent à la coupure dans l'ultraviolet alors que les vibrations propres des ions constituant du réseau produisent leurs effets dans l'infrarouge [1].

#### VIII.3.2.1 TRANSMISSION 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 grande donc le verre n'est alors plus transparent [1].

### VIII.3.2.2 TRANSMISSION INFRAROUGE.

La lumière infrarouge est un rayonnement électromagnétique; il possède donc toutes ses propriétés fondamentales : propagation, réflexion, réfraction, diffraction, diffusion, polarisation,... etc. Découvert en 1800 par Herschel, le rayonnement IR, invisible à l'oeil, couvre le domaine des fréquences optiques comprises entre le visible et les micro-ondes. Il est lui-même découpé en plusieurs zones: le proche IR, le moyen IR et le lointain IR. Leurs limites approximatives sont mentionnées dans le tableau 3.

Tableau 3. Domaines spectraux dans l'IR

0.8 $\mu\text{m}$		2.5 $\mu\text{m}$		25 $\mu\text{m}$		500 $\mu\text{m}$	
Visible	Proche IR	Moyen IR	Lointain IR	Micro ondes			
12500 $\text{cm}^{-1}$		4000 $\text{cm}^{-1}$		400 $\text{cm}^{-1}$		20 $\text{cm}^{-1}$	

L'emploi de matériaux vitreux en optique permet d'allier les propriétés de transmission de la lumière à des caractéristiques de mise en oeuvre, de fibrage et d'homogénéité plus satisfaisantes que celles des matériaux cristallins. Cependant, deux types de contraintes conditionnent leur utilisation et dirigent les recherches dans ce domaine : d'une part, les contraintes physiques relatives aux propriétés de transmission et d'autre part, les contraintes chimiques qui traduisent en fait les particularités structurales et thermodynamiques des verres et de l'état vitreux en général.

Dans le cadre d'une application des verres à l'optique IR, les contraintes concernent évidemment les propriétés de transmission du matériau. Trois types de phénomènes intrinsèques conditionnent cette transmission: l'absorption électronique, l'absorption multiphonon et les phénomènes de diffusion.[51]

#### ❖ *L'absorption électronique*

Due à des transitions électroniques entre bande de valence et bande de conduction, l'absorption électronique limite la fenêtre de transmission vers les hautes fréquences. La fréquence de *cut on* au-delà de laquelle le verre absorbe le rayonnement, peut être calculée par la relation:

$$v_g = \frac{E_g}{h \cdot c} \quad (8)$$

Où  $E_g$  représente l'énergie du gap,  $h$  la constante de Planck et  $c$  la vitesse de la lumière. Une valeur de  $E_g$  élevée favorisera donc la transmission vers les hautes fréquences.

#### ❖ *L'absorption multiphonon*

L'absorption multiphonon limite la transmission dans le domaine des basses fréquences. Ce phénomène est dû à l'interaction entre les photons du rayonnement incident et les modes de vibrations du réseau atomique du verre. Le mode de vibrations de plus haute fréquence peut être approché à l'aide d'un simple modèle de molécule diatomique dont la fréquence de vibration est donnée par:

$$v_d = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (9)$$

où  $k$  est la constante de force de la liaison et  $\mu$  la masse réduite des deux atomes.

La fréquence effective de fin de fenêtre de transmission (cut off) est le plus souvent un multiple de  $v_d$  fonction du nombre de phonons (quanta d'ondes de vibrations de réseau) mis en jeu lors du phénomène. D'une façon générale, les matériaux constitués d'atomes lourds, formant des liaisons ioniques ( $k$  faible et  $\mu$  élevé), possèdent une basse fréquence de *cut off*.

#### ❖ *Les phénomènes de diffusion*

Les phénomènes de diffusion rendent compte des pertes subies par un rayonnement dans un verre dues à des variations de densité ou d'indice. Pour un rayonnement de longueur d'onde  $\lambda$  donnée, suivant la taille des centres diffusants, on peut distinguer trois cas

1. Si la taille des centres diffusants est très inférieure à  $\lambda$ , on peut appliquer la théorie de la diffusion de Rayleigh. L'intensité diffusée varie alors proportionnellement à  $\frac{1}{\lambda^4}$
2. Si la taille des centres diffusants est de l'ordre de  $\lambda$  (bulles, inclusions, microcristallites), on observe alors une diffusion dite de Mie.
3. Si les centres diffusants sont de taille supérieure à  $\lambda$ , la diffusion devient alors indépendante de la longueur d'onde et l'intensité diffusée bien plus importante.

Outre ces mécanismes dits intrinsèques, des causes dites extrinsèques au matériau peuvent être à l'origine de nombreuses pertes de transmission. La présence d'impuretés, telles que des éléments de transitions ou des terres rares, des traces d'eau, des groupements hydroxyle, sulfate ou autres, provoque l'apparition de bandes d'absorption qui altèrent la fenêtre de transmission.

La recherche et le développement de matériaux vitreux doit tenir compte de toutes ces contraintes. Dans l'optique d'une application pour la transmission IR, on privilégie donc des matériaux isolants avec un gap optique suffisant, constitués d'atomes lourds formant des liaisons au caractère ionique marqué. Cette dernière condition n'est pas de nature à favoriser la vitrification des systèmes envisageables. Néanmoins, ces matériaux doivent posséder une résistance à la dévitrification suffisamment grande pour limiter, lors de traitements thermiques ultérieurs, l'apparition de cristallites ou microcristallites qui provoqueraient d'importantes pertes par diffusion. Enfin, les méthodes de préparation et de mise en oeuvre choisies doivent permettre d'éviter toute contamination par des impuretés qui entraîneraient l'apparition de bandes d'absorption parasites.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] I.-J. Zarzycki, *Les verres et l'état vitreux*, Masson, Paris, (1982).
- [2] V.M. Goldschmidt, *Skifter Norske Videns kaps Akad. (OSLO) I. Math. naturwiss. KI. Nr8,7*, 156, (1926).
- [3] SUN (K.H.). – *J. Amer. Ceram. Soc.*, 30 (1947) 277-281. .
- [4] ZACHARIASEN (W.H.). – *J. Amer. Chem.Soc.*, 54 (1932) 3841-3851.
- [5] G. N. Greaves, *Phil. Mag. B* 60, 793 (1989).
- [6] C. H. L. Goodman, *Phys. Chem. Glasses* 26, 1 (1985).
- [7] M. D. Ingram, *Phil. Mag. B* 60, 729 (1989); M. D. Ingram, *J. Non-Cryst. Solids* 131-133, 955 (1991).
- [8] J. C. Phillips, C. A. Beevers, S. E. B. Gould, *Phys. Rev. B* 21, 5274 (1980).
- [9] P. H. Gaskell, *Nature* 289 474 (1981); J. M. Dubois, P. H. Gaskell, G. Le Caer, *Proc Roy.Soc. (Lond.) A*402, 323 (1985).
- [10] Joel Bender et Jonathan P. Hellerstein. *Verre et Cérmique et Matériaux Connexes*.
- [11] K. J. Rao. *Structural Chemistry of Glasses*. Elsevier Science & Technology Books. (August 2002 )
- [12] FANDERLIK (I.). – *Silica glass and its application. Glass Science and Technology*, Vol. II, Elsevier (N.Y.) 1991.
- [13] Lucas, J., 1991, in *Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment*, Vol. 9, eds. R.W. Cahn, P. Haasen and E.J. Kramer (Wiley-VCH, Weinheim) p. 455.
- [14] LUCAS (J.). – *Current opinion in Sol. State and Mat. Science*, 2 (1997) 405-411.
- [15] Yamane, M., and Y. Asahara, 2000, *Glasses for Photonics*, (Cambridge University Press, Cambridge).
- [16] Bunker, B.C., G.W. Arnold, M. Rajaram and D.E. Day, 1987, *J. Am. Cearm. Soc.*, 70, 427.
- [17] Davidson, H. W., 1957, British Patent 860342.
- [18] Ovshinsky, S.R., 2000, in *Insulating and Semiconducting Glasses*, Series on Directions in Condensed Matter Physics - Vol. 17, ed. P. Boolchand (World
- [19] Duwez, P., R. H. Villain and W. Clement jr., 1960, *J. Appl. Phys.*, 31, 36.
- [20] Cahn, R. W., 1991, *Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment*, Vol. 9, eds. R.W. Cahn, P. Haasen and E.J. Kramer (Wiley-VCH, Weinheim) p. 493.
- [21] S.E. Golunski and D. Jackson, *Appl. Catal.* 48 (1989), 123-135.



- [22] J.A. Johnson, D. Holland, J. Bland, C.E. Johnson and M.F. Thomas, *J. Phys. : Condens. Matter* 15 (2003), 755-764 .
- [23] M. P. Glémot, Thèse de l'université de Rennes, (1999).
- [24] P. A. Cox, *The Electronic Structure and Chemistry of Solids*, Oxford University Press, 1987, p. 185.
- [25] S.A. Jones, J. Fenerty and J. Pearce, *Thermochim. Acta* 114 (1987), 61-66.
- [26] P.W. Centers, *J. Solid State Chem.* 72 (1988), 303-308.
- [27] V.G. Trofimov, A.I. Sheinkman and G.V. Kleshchev, *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Fiz.* 3 (1973), 135-137 .
- [28] S.E. Golunski, T.G. Nevell and M.I. Pope, *Thermochim. Acta* 51 (1981), 153-168 .
- [29] M. Nalin, M. Poulain, M. Poulain, S.J.L. Ribeiro and Y. Messaddeq, *J. Non-Cryst. Solids* 284 (2001), 110-116.
- [30] P. Charton, P. Thomas and P. Armand, *J. Non-Cryst. Solids* 321 (2003), 81-88.
- [31] B. Dubois, H. Aomi, J.J. Videau, J. Portier and P. Haggemuller, *Mater. Res. Bull.* 19 (1984), 1317-1323.
- [32] H. Masuda, Y. Ohta and K. Morinaga, *J. Japan Inst. Metals* 59(1) (1995), 31-36.
- [33] H. Hasegawa, M. Sone and M. Imaoka, *Phys. Chem. Glasses* 19(2) (1978), 28-33.
- [34] J.F. Bednarik and J.A. Neely, *Glastechn. Ber.* 55 (1982), 126-129.
- [35] K. Terashima, T. Hashimoto, T. Uchino, S-H. Kim and T. Yoko, *J. Ceram. Soc. Japan* 104(11) (1996), 1008-1014.
- [36] Y.P. Kutsenko, I.D. Turyanitsa and D.V. Chepur, *Fiz.-Khim. Stekla* 5(4) (1978), 395-398.
- [37] P.J. Miller and C.A. Cody, *Spectrochim. Acta* 38A(5) (1982), 555-559.
- [38] O. Borgen and J. Krogh-Moe, *Acta Chem. Scand.* 10(2) (1956), 265-267.
- [39] C.A. Cody, L. DiCarlo and R.K. Darlington, *Inorg. Chem.* 18(6) (1979), 1572-1576.
- [40] M.M. Ahmed, D. Holland, *Glass Technol.* 28 (1987) 141.
- [41] A. Winter, *Verres Refract.*, 36 (1982) 353.
- [42] B. Dubois, Thèse, Université de Bordeaux I, (1984).
- [43] M. Legouera, Thèse de l'université d'Annaba 2004.
- [44] F. Rahal, thèse de de l'université de Biskra 2006.
- [45] Orman, these de l'université de warwik.
- [46] M.T. Soltani et al *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 64 (2003) 2307–2312
- [47] Zhang, L. Feng, F. Qiu, B. Lin, *Huaxue Jinzhan* 16 (4) (2004) 508.
- [48] Y.F. Liu, *Dianci Bileiqi* 192 (2003) 36.

- [49] R.E. Youngman, S. Sen, L.K. Cornelius, A.J.G. Ellison, Phys.Chem. Glasses 44 (2) (2003) 69.
- [50] Bansal, N. P., and R. H. Doremus, 1986, Handbook of Glass Properties,(Academic Press, New York).
- [51] Eric Harfmann, Thèse Université Bordeaux 1995

## ***CHAPITRE II***

### ***Synthèse et propriétés de nouveaux verres oxychlorés à base d'antimoine***

## CHAPITRE II

### Synthèse et propriétés de nouveaux verres oxychlorés à base d'antimoine

#### I. INTRODUCTOIN

Ce chapitre concerne l'exploration de nouveaux systèmes vitreux dans le binaire:  $Sb_2O_3$ - $Sb_2Cl_3$ , et le ternaire:  $Sb_2O_3$ - $Sb_2Cl_3$ - $MoO_3$ , ainsi leurs caractérisations thermiques, physiques, optiques.

Nous présenterons tout d'abord les résultats d'analyse thermique menés sur ces échantillons et plus particulièrement l'évolution des différentes températures caractéristiques des échantillons vitreux. Ces analyses permettent de déterminer la stabilité des verres vis-à-vis de la dévitrification. Nous aurons à présenter l'évolution des propriétés physiques en fonction de la concentration. Les propriétés mécaniques seront étudiées en présentant la microdureté vickers.

Un des paramètres caractéristiques importants de ces verres est l'indice de réfraction, qui sera mesuré à l'aide d'un microscope optique. Des paramètres liés à l'indice de réfraction seront également étudiés.

Des mesures de transmission optique dans le domaine UV-visible ainsi que dans le domaine infrarouge ont également été effectuées afin de délimiter le domaine de transparence pour chaque échantillon vitreux.

#### II. SYNTHÈSE DE VERRES

##### *II.1. Produits de départ*

Les produits de départ utilisés sont des produits commerciaux en poudre, l'oxyde d'antimoine (trioxyde d'antimoine)  $Sb_2O_3$  est de type sénarmontite.

La pureté et la provenance des produits en poudre sont présentées dans le tableau 1.

Tableau 1: Nature et pureté des produits utilisés dans nos synthèses.

Produits commercialisés	Pureté %	Fournisseur
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = variété sénarmontite	>99%	Accros
SbCl <sub>3</sub>	> 99%	Accros
MoO <sub>3</sub>	99,8%	Fluka

## II.2. Choix du creuset

La synthèse des verres à base d'oxyde d'antimoine est effectuée dans plusieurs types de creuset notamment :

- ✓ Tubes de silice
- ✓ Tubes de carbone vitreux : Pour des mesures optiques, la synthèse des verres est effectuée dans des creusets de carbone vitreux.
- ✓ Tubes en alumine.

Dans tous les cas, le creuset utilisé doit avoir une bonne tenue chimique. L'emploi de creuset en platine a donc été écarté en raison de sa réactivité avec l'antimoine [1].

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

## II.3. Mode opératoire

L'oxyde d'antimoine et le chlorure d'antimoine pesés dans des proportions voulues sont intimement mélangés pour une meilleure homogénéisation et placés dans le creuset, ce dernier est chauffé à une température comprise entre 800 et 1000 °C pendant environ 5-8 minutes à cause des risques d'évaporation des divers constituants. Les matériaux vitreux sont obtenus par deux processus correspondant à des vitesses de refroidissement.

1- Le liquide affiné est coulé sur une plaque de laiton, le verre obtenu est sous forme de billes de 2-3 mm épaisseur (fig.1) (méthode rapide servant à l'exploration).

2- Le liquide est coulé dans un moule en laiton préchauffé à environ la température de transition suivi immédiatement d'un recuit d'environ 2-3 h à cette même température pour relaxer les contraintes thermiques infligées aux matériaux (fig. 2).

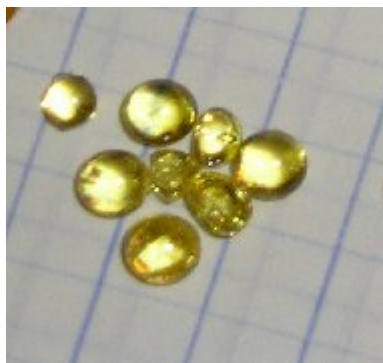


Figure 1 photo de verres trempés  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ -  $\text{SbCl}_3$



Figure 2 : photo de verres massifs  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  -  $\text{SbCl}_3$ -  $\text{MoO}_3$

### III.DOMAINES VITREUX

#### III.1. Système binaire

Nous venons de mettre au point un nouveau système  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  -  $\text{SbCl}_3$  dont le domaine vitreux est présenté sur la figure 3, il est à noter que seule la composition à 100 % en  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  ne donne pas verre ; c'est comme le cas de systèmes binaires  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  -  $\text{ZnBr}_2$  [3] et  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  -  $\text{ZnCl}_2$  [4]

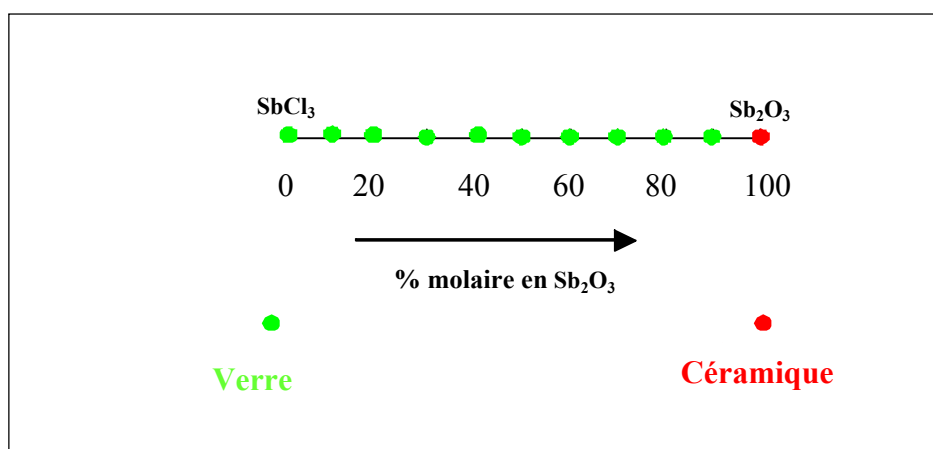


Figure 3. Domaines vitreux du système  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ - $\text{SbCl}_3$

### ***III.1.2 ANALYSE THERMIQUE***

L'analyse thermique est une technique qui permet de connaître le comportement d'un matériau donné en fonction de la température. Elle 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 ces 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 alors que le phénomène est exothermique ou endothermique respectivement. L'analyse thermique consiste donc à augmenter la température du matériau et à enregistrer les variations de flux thermique de l'échantillon.

Les analyses thermiques effectuées dans ce travail sont des mesures par Calorimétrie Différentielle à balayage.

Le principe expérimental est le suivant : les échantillons vitreux sont placés dans une capsule scellée, introduits dans la cellule DSC et chauffés avec une vitesse de montée en température régulière. On enregistre alors le flux thermique dégagé ou absorbé par l'échantillon. Dans un premier temps, l'échantillon ne subit aucune transformation donc absorbe la chaleur du four de façon continue (fonction de son  $C_p$ ), de même que la référence. Comme il n'y a aucun flux thermique, le thermogramme présente un palier appelé ligne de base.

A une certaine température, le verre atteint la température de transition vitreuse. Ce phénomène est endothermique, ce qui signifie que l'échantillon doit absorber de la chaleur. On enregistre donc sur le thermogramme une déviation par rapport à la ligne de base puis la courbe se stabilise sur un palier plus bas que celui de départ et qui est caractéristique du  $C_p$  du liquide car le verre se trouve alors dans un état « mou ».

Lorsque le verre a passé cette température  $T_g$ , sa viscosité est beaucoup plus faible donc la mobilité atomique devient importante. Il leur est donc possible de migrer les uns par rapport aux autres. On atteint alors une température pour laquelle le réarrangement atomique devient possible et le verre cristallise. Ce phénomène est exothermique car la matière maintenant cristallisée se trouve dans un état énergétique plus stable. On observe donc un pic exothermique appelé pic de cristallisation. Il existe alors deux températures caractéristiques importantes : la température de début de cristallisation  $T_x$  et la température de cristallisation totale  $T_p$  au sommet du pic. Après le pic de cristallisation, la matière se trouve de nouveau dans un état solide et le thermogramme présente un palier correspondant au  $C_p$  de l'état cristallisé.

A une température plus élevée, le cristal fond à son tour et le thermogramme présente alors un pic endothermique car cette fusion nécessite une absorption de chaleur. On définit alors la température de fusion  $T_f$  au début de ce pic de fusion.

Les températures caractéristiques de nos verres ont été déterminées par analyse calorimétrique différentielle DSC à une température de chauffe de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

$T_g$ : température de transition vitreuse.

$T_x$ : température de début de cristallisation.

$T_p$ : température de cristallisation.

$T_f$ : température de fusion.

$T_g$  est obtenue par l'intersection de la tangente au point d'inflexion de la courbe avec la ligne de base. La température  $T_x$  est définie comme le point d'intersection entre la ligne de base et la tangente au point d'inflexion de la courbe formant le pic de cristallisation.  $T_p$  est la température du pic de cristallisation tandis que  $T_f$  est définie comme le point d'intersection entre la ligne de base et la tangente au point d'inflexion de la courbe formant le puits (voir chapitre I).

Dans ce travail, les mesures ont été effectuées à l'aide d'un DSC SEIKO Instruments Inc.. Le DSC a été calibré à la fusion de l'étain ( $232^\circ\text{C}$  ou 505k) et de l'indium ( $156.6^\circ\text{C}$  ou 429.6 k) avec une vitesse de montée en température de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Une quantité d'environ 5 – 10 mg d'un échantillon réduit en poudre (ou en petits morceaux) est introduite dans une capsule en aluminium. Cette capsule est ensuite scellée afin d'éviter de possibles dégagements gazeux lors de la mesure. Une autre capsule vide de même nature et même masse est utilisé comme référence. Les mesures sont réalisées sous atmosphère inerte ( $\text{N}_2$ ) entre  $50^\circ\text{C}$  et  $550^\circ\text{C}$



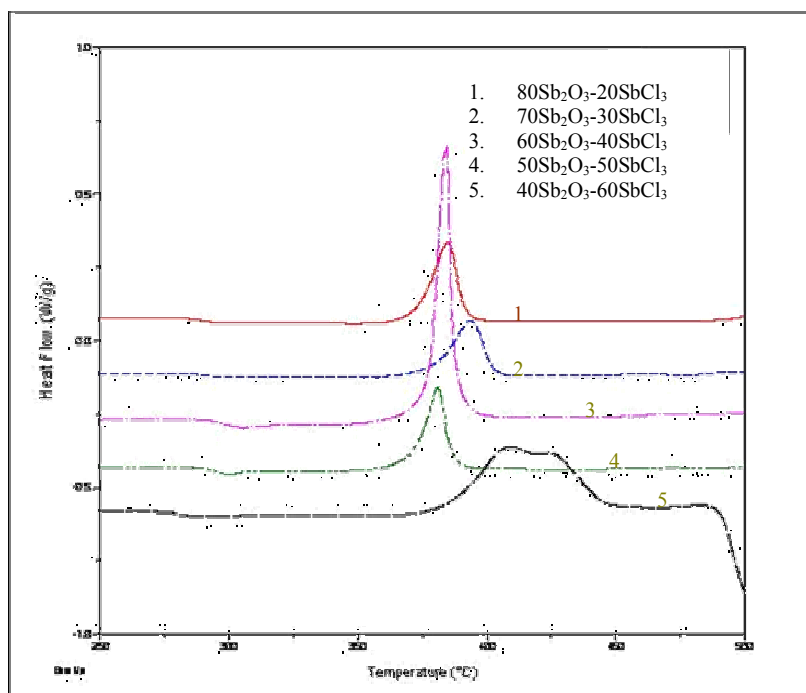


Figure 4 Courbes DSC des échantillons vitreux dans le système  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-SbCl}_3$

avec une vitesse de chauffe de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  pour tous les échantillons. L'erreur estimée sur la détermination des températures caractéristiques est de  $\pm 2^\circ\text{C}$  pour  $T_g$ ,  $T_x$  qui sont évaluées par intersection des tangentes et de  $\pm 1^\circ\text{C}$  pour  $T_p$ .

Contrairement à la température de fusion (ou cristallisation), la valeur de la transition vitreuse,  $T_g$  n'est pas fixe pour une composition donnée mais peut varier en fonction de l'histoire thermique du verre.

Nous présentons les spectres de calorimétrie différentielle (DSC) sur la figure 4, nous constatons que nos verres cristallisent aux conditions cinétiques habituelles à partir de  $360^\circ\text{C}$  et présentent un pic exothermique tout en ayant une assez bonne stabilité thermique ( $\Delta T \geq 70^\circ\text{C}$ ).

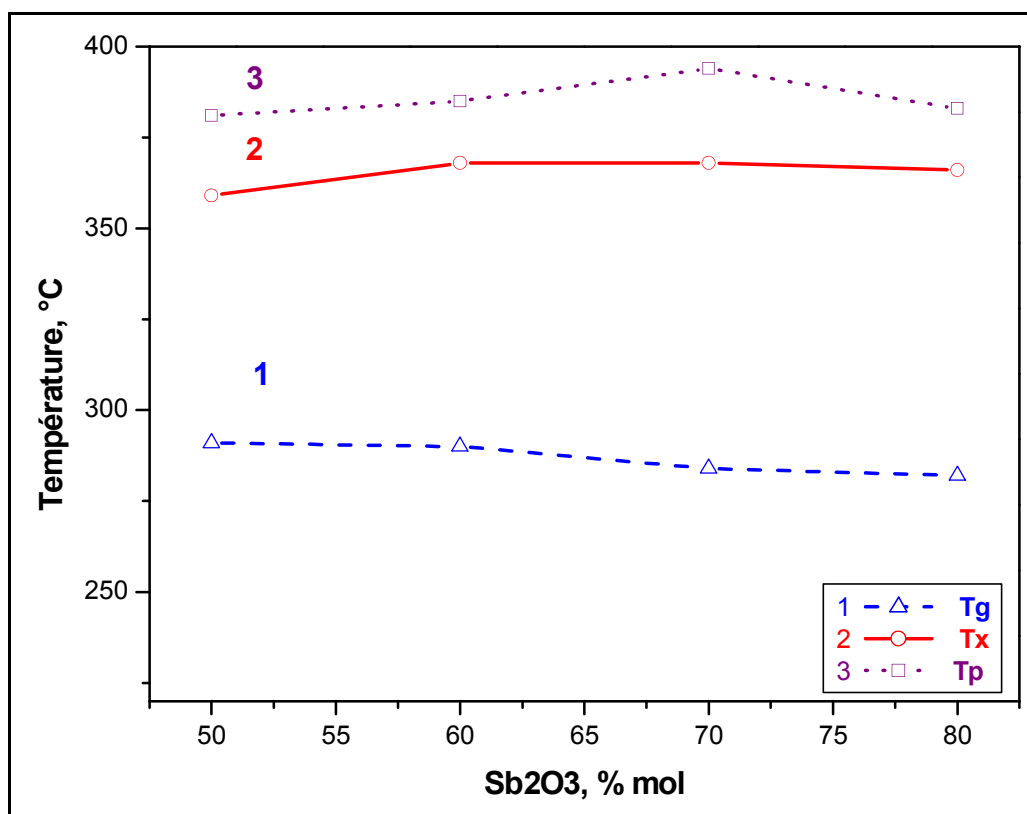
### III.1.3 TEMPERATURES CARACTERISTIQUES

Les principales températures caractéristiques du verre  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-SbCl}_3$  et leurs évolutions sont présentées dans le tableau 2 et la figure 5.

Tableau 2 Résultats des températures caractéristiques du système Oxychloré  $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{SbCl}_3$ .

ACRONYME	$\text{Sb}_2\text{O}_3$	$\text{SbCl}_3$	$T_g$	$T_x$	$T_p$	$\Delta T$	S
	%	%	°C	°C	°C	°C	°C
SOC 80 - 20	80	20	282	366	383	84	5,064
SOC 70 - 30	70	30	284	368	394	84	7,69
SOC 60 - 40	60	40	290	368	385	78	4,572
SOC 50 - 50	50	50	291	381	381	68	5,141

D'après des travaux antérieurs notamment ceux de Chardon [9] et El Malawany [10], l'augmentation de  $T_g$  quand la teneur du second composant ( dans notre cas  $\text{SbCl}_3$ ) augmente peut être expliquée par le renforcement du réseau vitreux, autrement dit la consolidation de la connexion entre les différents polyèdres constituant le réseau.

Figure 5: Evolution des températures caractéristiques dans le système  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-SbCl}_3$

### III.1.4 STABILITE THERMIQUE

La stabilité thermique peut être évaluée par l'intervalle de température  $\Delta T = (T_x - T_g)$  qui est la différence entre la température de début de cristallisation et la température de transition vitreuse. Plus cette différence est élevée et plus le verre est considéré comme stable vis-à-vis de la dévitrification lorsqu'il est chauffé au-dessus de  $T_g$ .

Un autre critère, le critère de stabilité  $S$  qui prend en compte la différence  $(T_x - T_g)$  et également la différence  $T_p - T_x$  ; c'est-à-dire la vitesse de cristallisation tel que :

$$S = \left[ (T_p - T_x)(T_x - T_g) \right] / T_g$$

D'après la figure 6, nous constatons que la stabilité augmente avec la teneur  $Sb_2O_3$  autrement dit elle diminue avec l'augmentation de la concentration de  $SbCl_3$ .

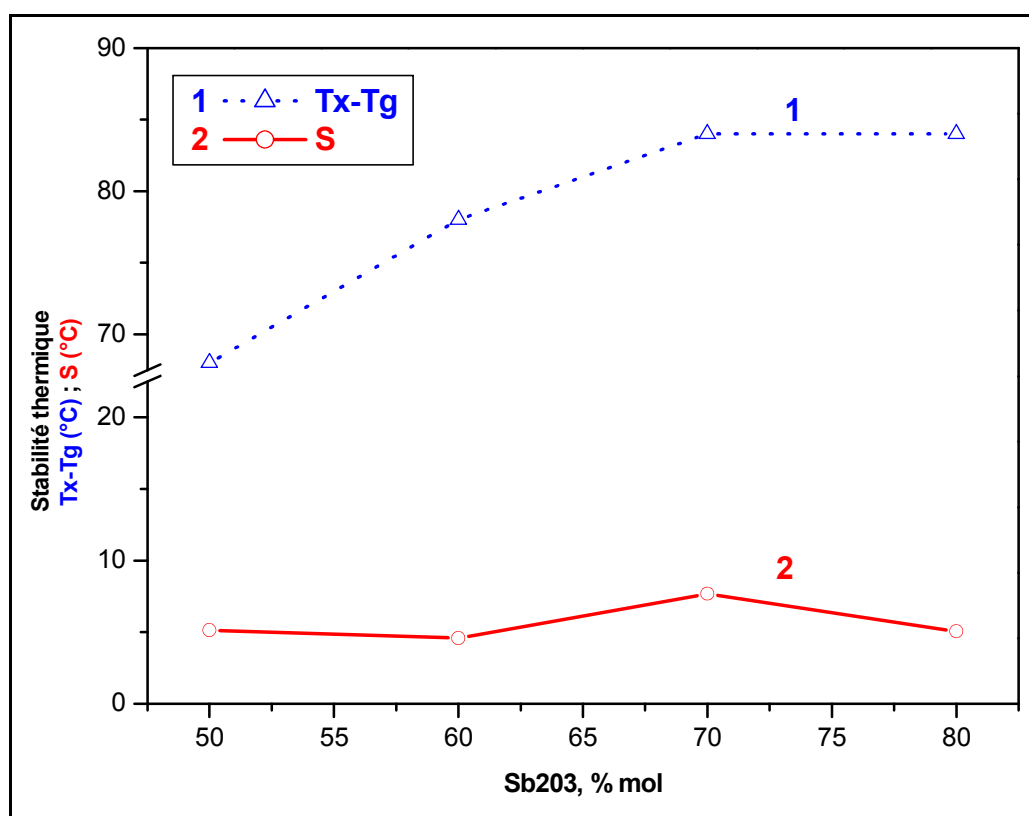


Figure 6 : Evolution de stabilité thermique des échantillons vitreux dans le système  $Sb_2O_3-SbCl_3$  en fonction de teneur en  $Sb_2O_3$

### III.1.5 LA MASSE VOLUMIQUE

La masse volumique d'un matériau représente la masse de ce matériau par unité de volume. Cette grandeur est souvent exprimée en  $\text{g} / \text{cm}^3$  et déterminée par la relation :

$$\rho = m / v \quad (26)$$

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un pycnomètre à hélium ACCU PYC1330.

A partir de la masse volumique, on peut facilement calculer le volume molaire de ces verres d'après la relation :

$$V_m = M / \rho \quad (27)$$

Où :

$M$  : masse molaire du verre.

$\rho$  : masse volumique du verre.

Les résultats obtenus sont présentés sur le tableau 3. Afin de mieux visualiser l'allure de cette variation, elle est représentée sur la figure 7 en fonction de la composition.

D'une manière générale, la masse volumique d'un verre est directement influencée par la masse volumique des éléments qui le composent. Comme on pouvait s'y attendre, les plus petites masses volumiques et les plus petits volumes molaires correspondent aux grandes concentrations de  $\text{SbCl}_3$ . Nous constatons d'après les figures 7 et 8 que la masse volumique et le volume molaire dépendent de la composition chimique et évoluent de façon analogues dans les trois systèmes à base de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  :  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ - $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ - $\text{ZnBr}_2$  [2], et  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ - $\text{ZnCl}_2$ , [3] .

L'importance de la masse volumique est surtout fondamentale puisqu'elle peut nous renseigner ou calculer d'autres propriétés.

Tableau 3 Valeurs de la masse volumique et du volume molaire en fonction de la composition du verre

Composition	$\text{Sb}_2\text{O}_3$	$\text{SbCl}_3$	$\rho$	$V=M/\rho$
80Sb2O3-20SbCl3	80	20	5.0453	38.7855
70Sb2O3-30SbCl3	70	30	4.9875	32.7548
60Sb2O3-40SbCl3	60	40	4.9561	28.5381
50Sb2O3-50SbCl3	50	50	4.8796	26.6215
40Sb2O3-60SbCl3	40	60	4.6754	27.5397

Un contrôle simple la constance de la structure ou la composition d'un verre peut se faire à partir des mesures de la masse volumique ou du volume molaire.

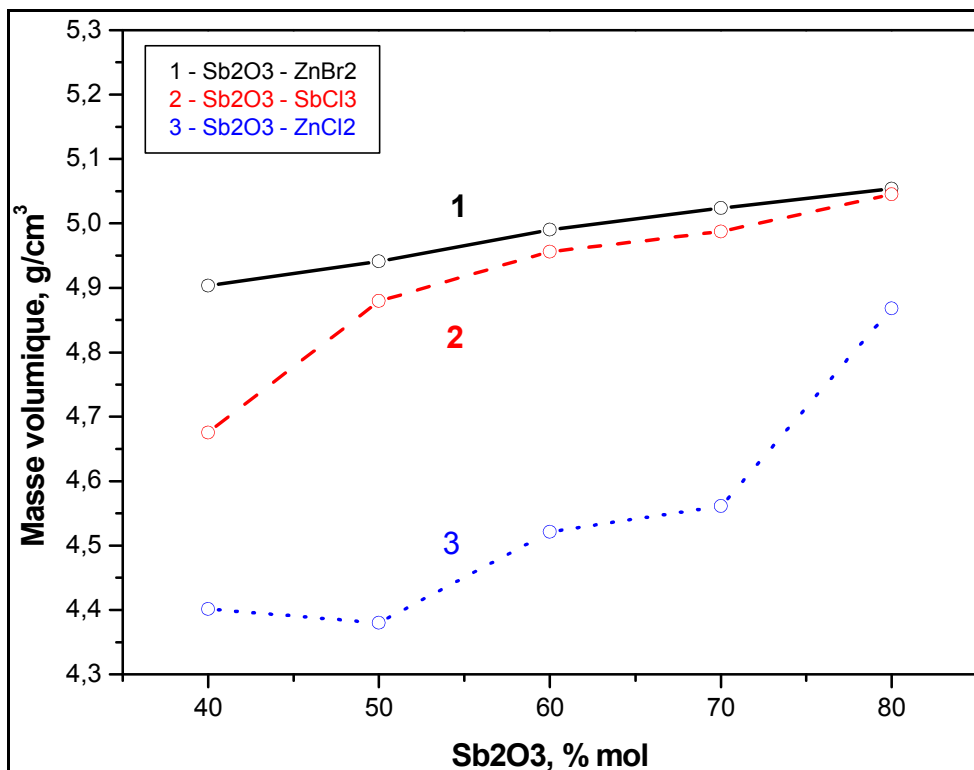


Figure 7 Evolution de la masse volumique dans les systèmes  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-SbCl}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-ZnBr}_2$ , et  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-ZnCl}_2$

La masse volumique dépend de l'histoire thermique du verre (autrement dit de la vitesse de refroidissement), elle est d'autant plus grande que le refroidissement est plus lent. [11]

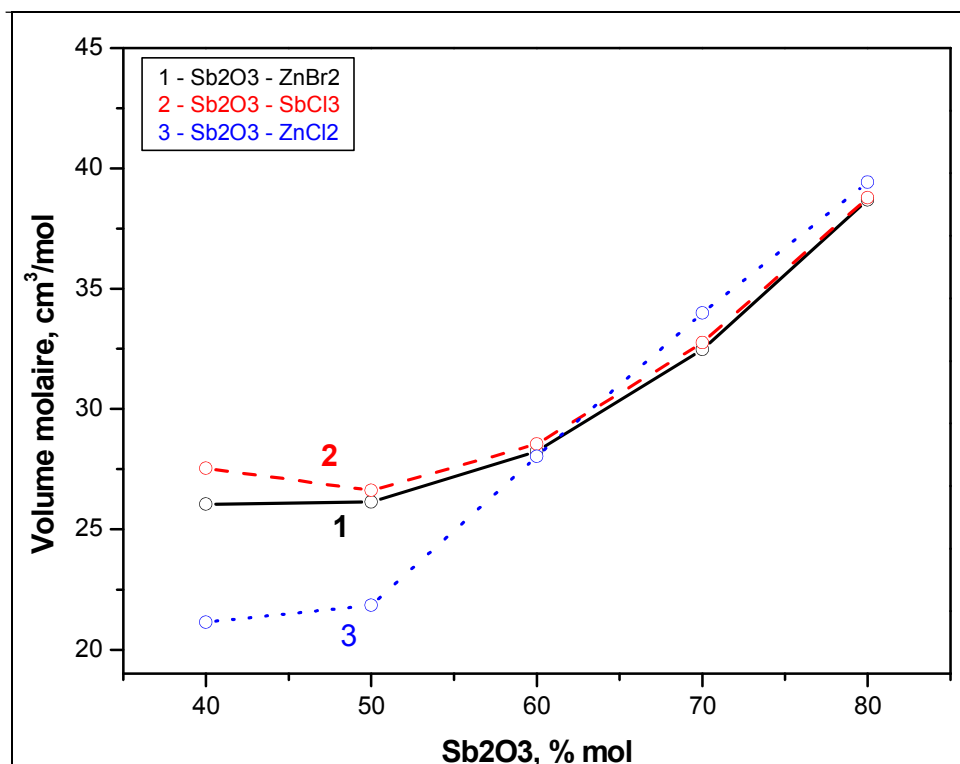


Figure 8 Evolution du volume molaire dans les systèmes  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-SbCl}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-ZnBr}_2$ , et  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-ZnCl}_2$

### III.1.6 MICRODURETE :

Les mesures de dureté ont été effectuées par un microduremètre Matsuzawa MXT 70 à lecture directe. La charge appliquée est de 50g et la durée est de 10 secondes.

Une valeur moyenne de dureté Vickers est calculée à partir plusieurs mesures faites sur deux faces parfaitement planes. L'état de surface et les conditions de mesure (taux d'humidité, température du milieu, etc.) peuvent influencer sensiblement les résultats.

La figure 9 présente l'évolution de la microdureté en fonction de la teneur de l'oxyde de l'antimoine dans le système  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-SbCl}_3$ .

La microdureté Vickers des verres oxychlorés diminue avec l'augmentation de concentration de  $\text{SbCl}_3$ . Par conséquent cette diminution est proportionnelle avec l'augmentation de  $T_g$ . Ces résultats sont analogues à ceux des verres oxybromés [2] et cela peut s'expliquer par leurs structures plus ouvertes que ceux de la silice.

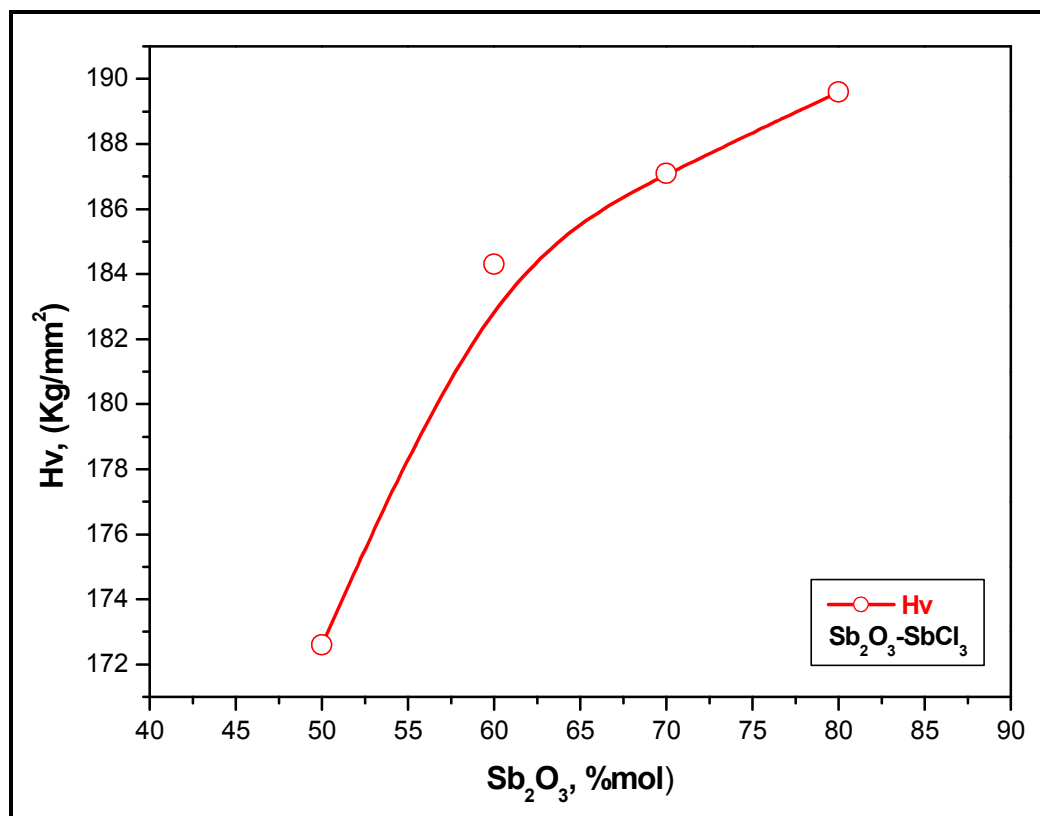


Figure 9 : Evolution de la microdureté de système  $Sb_2O_3-SbCl_3$  en fonction de  $Sb_2O_3$

### III.1.7 INDICE DE REFRACTION :

Les mesures de l'indice de réfraction ont été réalisées à l'aide d'un microscope optique (voir chapitre I).

Les échantillons vitreux à caractériser sont soigneusement polis et séchés avant chaque mesure. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 4.

Tableau 4 indice de réfraction et réfraction molaire des verres  $Sb_2O_3-SbCl_3$

Composition	$Sb_2O_3$	$SbCl_3$	$n$	$R_M$	$\alpha$ (Å)	$R$
80 $Sb_2O_3$ -20 $SbCl_3$	80	20	2.0393	<b>6,462</b>	2,56278	1,000
70 $Sb_2O_3$ -30 $SbCl_3$	70	30	2.0175	<b>6,212</b>	2,46332	1,000
60 $Sb_2O_3$ -40 $SbCl_3$	60	40	2.0011	<b>5,976</b>	2,36978	1,000
50 $Sb_2O_3$ -50 $SbCl_3$	50	50	1.9759	<b>5,726</b>	2,27074	1,000
40 $Sb_2O_3$ -60 $SbCl_3$	40	60	1.9257	<b>5,427</b>	2,15238	1,000

La figure 10 représente l'évolution de l'indice de réfraction en fonction de la concentration de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

Dans ce système, l'indice de réfraction diminue avec la teneur en chlorure d'antimoine, ce qui suggère que les halogénures d'antimoine peuvent bien être utilisés pour l'ajustement des indices de réfraction entre les verres de gaine et du cœur des fibres optiques. Des résultats similaires ont été rapportés dans le cas des verres  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-ZnBr}_2$ , et  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-ZnCl}_2$  [3,4].

Il existe une propriété appelée réfraction molaire,  $R_M$  qui découle des valeurs de l'indice de réfraction  $n$  et de la masse volumique  $\rho$  et de la masse molaire moyenne  $\bar{M}$  [12] :

$$R_M = (n^2 - 1)/(n^2 + 1)\bar{M} / \rho \quad (20)$$

La grandeur  $R_M$  a la dimension d'un volume. Le terme  $\bar{M} / \rho$  représente le volume molaire, et le terme  $(n^2 - 1)/(n^2 + 1)$  représente le taux de remplissage optique spatial. Pour une valeur connue de la masse volumique, cette valeur offre une possibilité de calcul de la réfraction de la lumière. Les valeurs de  $R_M$  sont calculés (tableau 4), son évolution est illustrée sur la figure 11.

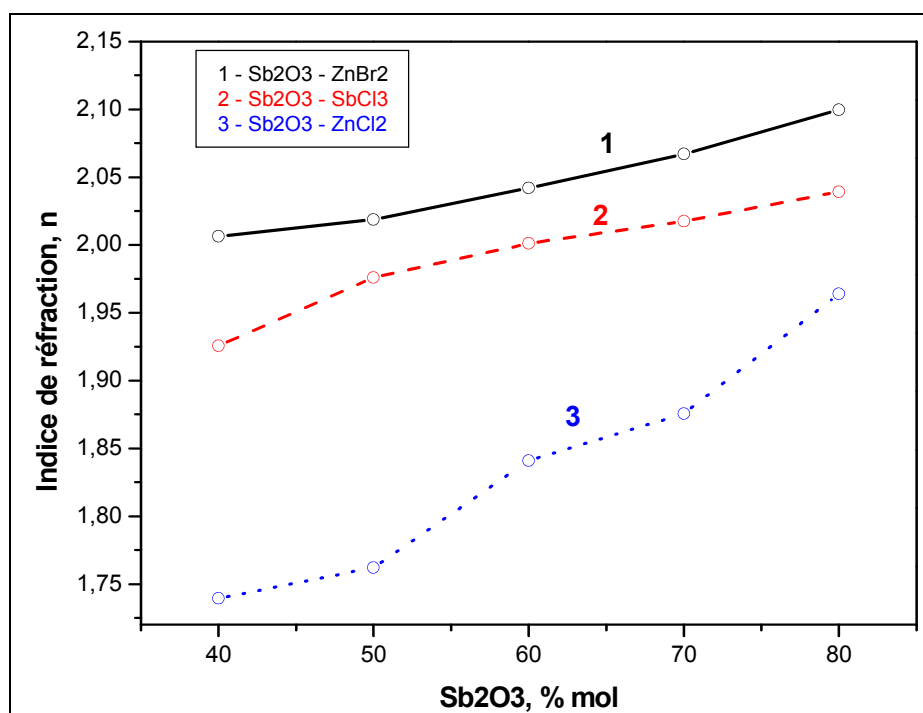


Figure 10 : Evolution de l'indice de réfraction dans systèmes :  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-SbCl}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-ZnBr}_2$ , et  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-ZnCl}_2$



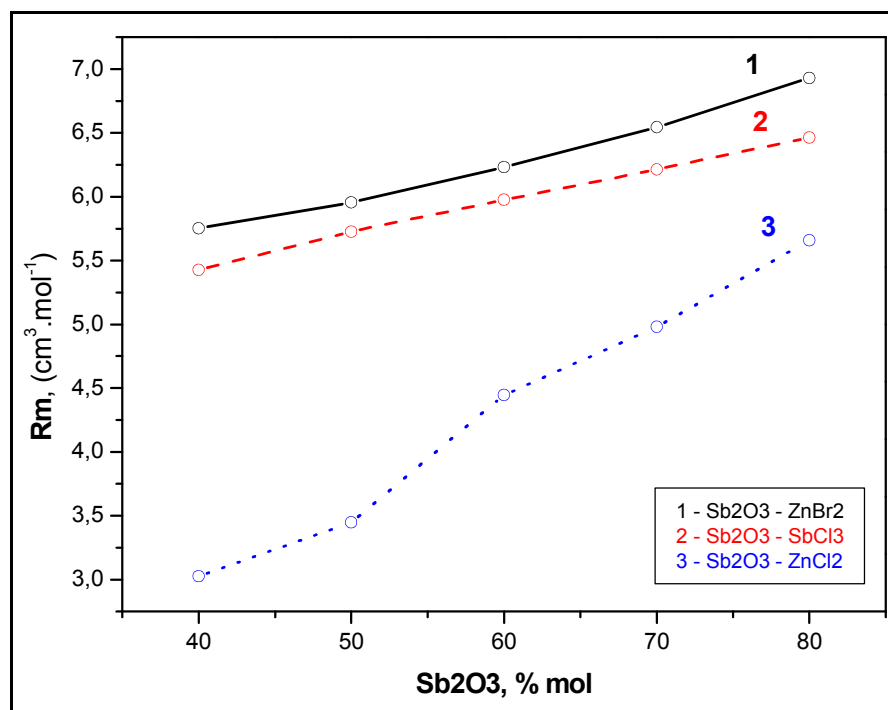


Figure 11: évolution de  $R_m$  dans les systèmes:  $Sb_2O_3-SbCl_3$ ,  $Sb_2O_3-ZnBr_2$ , et  $Sb_2O_3-ZnCl_2$

La réfraction des verres dans tous ses termes ( $n$ , et  $R_M$ ) dépend de la polarisabilité  $\alpha$  des ions, tel que :  $R_M = (4\pi N_A / 3)\alpha$

Où  $N_A$  est le nombre d'Avogadro. Par conséquent, la réfraction molaire augmente avec l'augmentation de la polarisabilité d'où une élévation de la réfraction de la lumière.

Les valeurs de la polarisabilité des verres sont calculées (tableau 4) calculées et illustrées sur la figure 12.

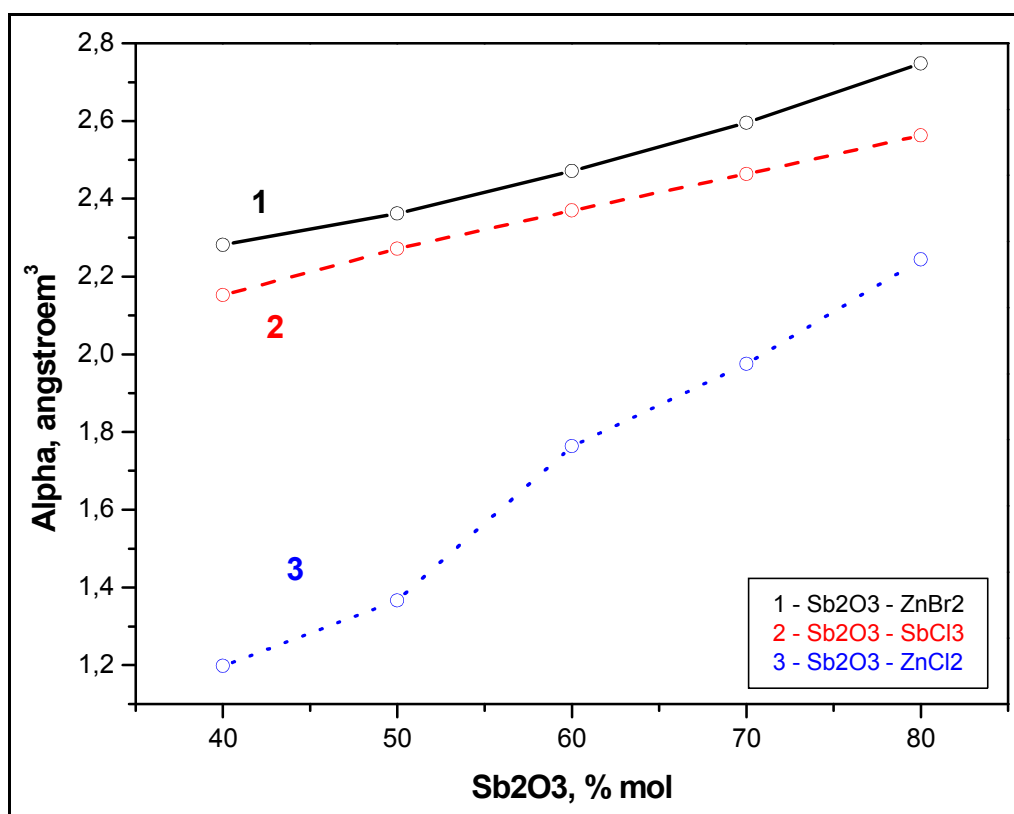


Figure 12 . Evolution de la polarisabilité dans les systèmes  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-SbCl}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-ZnBr}_2$ , et  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-ZnCl}_2$

Comme les anions ont une polarisabilité fondamentalement plus élevée que celle des cations, ce sont eux qui déterminent avant tout la réfraction de la lumière. Dans les verres d'oxydes, l'ion oxygène joue un rôle prédominant ce qui correspond à notre cas où la polarisabilité diminue avec l'augmentation de  $\text{SbCl}_3$  (non oxyde) au détriment d'oxyde d'antimoine. Les verres  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-SbCl}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-ZnBr}_2$ , et  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-ZnCl}_2$  ont même allure de l'évolution de polarisabilité mais des différentes valeurs qui sont dues à ce que les oxygènes non pontant possèdent une polarisabilité élevée résultant de l'effet de modificateurs.

La réfraction de la lumière ne dépend pas uniquement de la polarisabilité, comme le montre l'expression de réfraction molaire, le volume molaire joue un rôle, l'indice de réfraction augmente quand le volume molaire diminue, donc quand la structure est plus dense ce qui est identique pour nos verres.

La lumière incidente ne pénètre pas dans le verre entièrement. La surface du verre possède un certain pouvoir réfléchissant qui s'élève à : 
$$R = \left( \frac{n-1}{n+1} \right)^2$$

Pour une incidence normale à la surface. lorsque l'incidence est oblique, R dépend de l'angle d'incidence. Les valeurs du pouvoir réfléchissant sont calculées (tableau 4) et illustrées

sur la figure 13, dont l'allure est similaire à l'indice de réfraction à cause de leur proportionnalité entre eux.

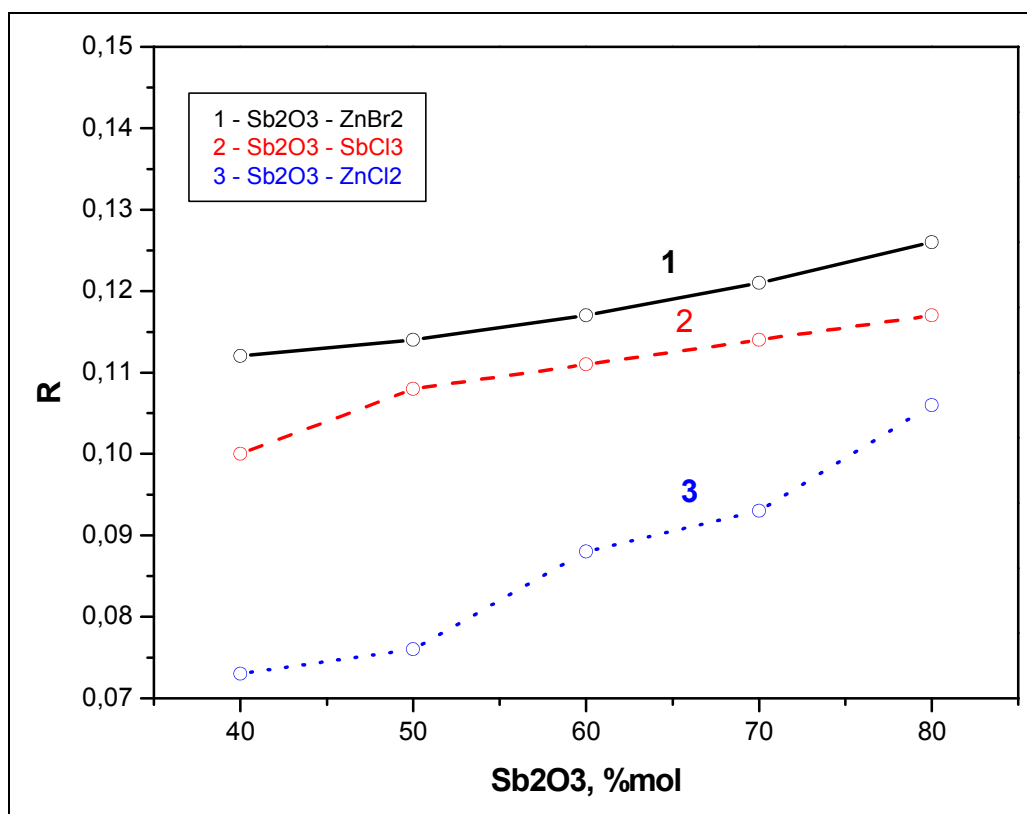


Figure 13. Evolution de R des systèmes  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-SbCl}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-ZnBr}_2$ , et  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-ZnCl}_2$  en fonction de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$

### III.1.8. TRANSMISSION UV- VISIBLE

La limite de transmission dans le domaine UV-Visible est due à des transitions d'ordre électronique de la matrice vitreuse. L'énergie de la plus petite longueur d'onde que le verre transmet correspond au gap d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence de la matrice vitreuse. Pour de plus petites longueurs d'onde, l'énergie de la radiation sera plus importante et on aura absorption par transition entre ces deux bandes donc le verre n'est alors plus transparent.

Les mesures dans le domaine UV-visible ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre Varian Cary 50 opérant entre 250 nm et 3000 nm. L'épaisseur de l'échantillon de 2 à 5mm. La figure 14 représente la limite de transmission dans ce domaine en fonction de la composition.

L'incorporation du chlorure d'antimoine a donc pour effet d'élever la limite de transmission jusqu'à environ la longueur d'onde 580 nm.

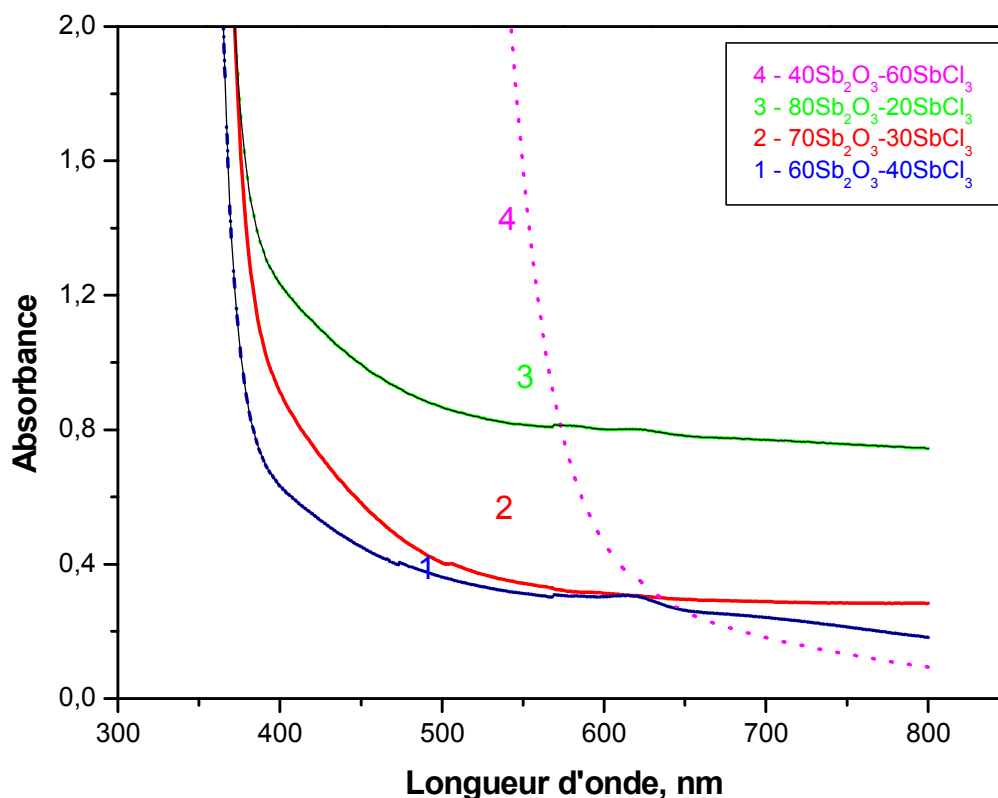


Figure 14. Evolution de transmission de la lumière UV des verres du système vitreux  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-SbCl}_3$

### III.1.9. TRANSMISSION INFRAROUGE.

Dans les verres, la limite de transmission infrarouge appelée coupure multiphonon est due aux vibrations des liaisons chimiques ou à des harmoniques de ces vibrations, c'est à dire à des énergies qui sont des multiples des énergies de vibration fondamentales de ces liaisons. La longueur d'onde d'absorption d'une liaison s'exprime par:

$$\lambda = 2\pi c \sqrt{\frac{\mu}{k}}$$

avec  $c$  : vitesse de la lumière dans le vide

$\mu$  : masse réduite des vibrateurs

$k$  : constante de force de la liaison

La présence d'éléments lourds dans le verre augmente la masse réduite de la liaison donc la longueur d'onde de coupure se voit repousser vers les grandes longueurs d'onde.

Les spectres de transmission IR ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Bomen - Michelson 100 dans un domaine de mesure qui s'étend de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$ .

La transmission infrarouge est limitée par l'absorption multiphonon, une coupure de transmission (cut - off wavelength) a lieu dans un intervalle de 0.5 - 7  $\mu\text{m}$ . Une bande d'absorption  $\text{OH}^-$  est observée autour de 3  $\mu\text{m}$ . Elle provient de la contamination d'eau qui se trouve aussi bien dans les matières de départ que de l'atmosphère du processus.

De la figure 15, nous constatons que les verres oxychlorés sont transparents jusqu'à environ 7  $\mu\text{m}$ , ils sont comparables à ceux des verres de fluorozirconates [16], de tellurite [17], d'antimoinates à base de  $\text{ZnBr}_2$  [2], et d'antimoinates à base de  $\text{ZnCl}_2$  [3] Avec l'augmentation de  $\text{SbCl}_3$ , les verres de petites quantités en  $\text{SbCl}_3$  présentent les bandes d'absorption les plus profondes.

Les coupures IR au-delà de 6  $\mu\text{m}$  sont obtenues pour l'ensemble des verres. La limite principale à cette bordure est causée par l'absorption multiphonon des vibrations Sb-O [17]. La limite peut être déplacée vers les plus grandes longueurs d'onde par l'augmentation de la teneur en Cl.

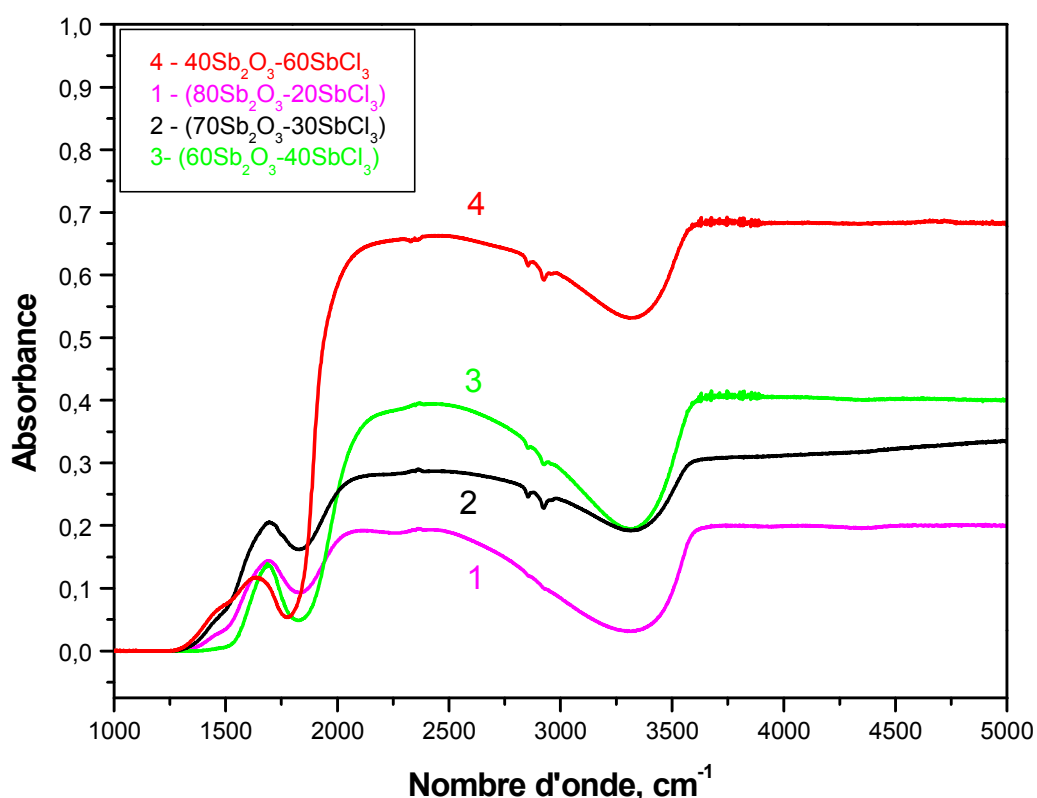


Figure 15. Evolution de transmission de la lumière IR des verres du système vitreux  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-SbCl}_3$

### III.2. Système ternaire

Le système binaire  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-SbCl}_3$  possède un très large domaine vitreux et une assez bonne stabilité thermique, cela offre un grand choix de matrices de verres ternaires. Nous avons choisi comme troisième composant l'oxyde de molybdène  $\text{MoO}_3$ , qui est un bon stabilisateur thermique [18, 19]. Il est aussi utilisé pour ses propriétés électrochromiques [20] et surtout pour l'amélioration de la conductivité par sa contribution ionique et électronique. [21,22]. Nous avons pu obtenir un domaine vitreux large et stable, comme le montre la figure 16.

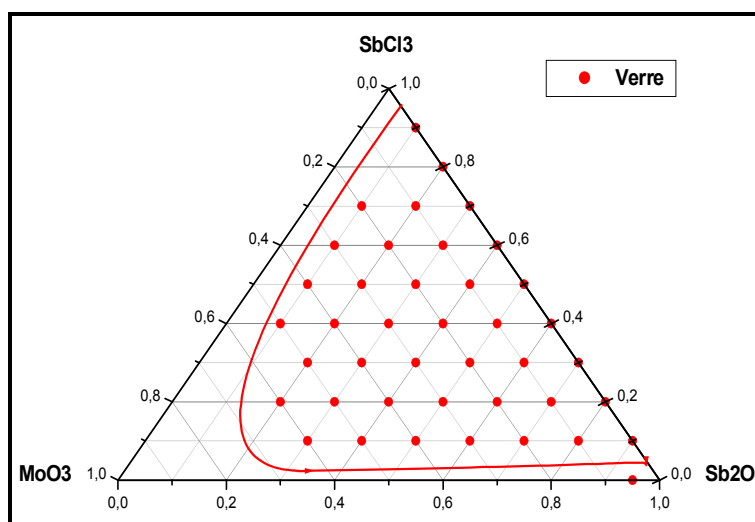


Figure 16 : domaines vitreux de système  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-SbCl}_3\text{-MoO}_3$

#### III.2.1 SYSTEME $(1-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{SbCl}_3\text{-}x\text{MoO}_3$

##### III.2.1.1. EVOLUTION DE TEMPERATURES CARACTERISTIQUES

L'incorporation d'un troisième composant dans les verres binaires augmente la zone de formation du verre. L'oxyde de molybdène comme troisième composant dans le verre à base de  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-SbCl}_3$  joue le rôle d'un modificateur et par conséquent a une influence certaine sur les propriétés aussi bien physico-chimiques qu'optiques.

La figure 17 représente l'évolution de températures caractéristiques dans le système  $(1-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{SbCl}_3\text{-}x\text{MoO}_3$ . En fixant la teneur en  $\text{SbCl}_3$  à 20%, nous constatons que la température  $T_g$  diminue avec l'augmentation de concentration en  $\text{MoO}_3$  contrairement à  $T_x$  et  $T_p$  engendrant ainsi un  $\Delta T$  supérieur à  $100^\circ\text{C}$  dans la majorité des cas. Cette diminution de  $T_g$  témoigne que nous sommes en présence d'une structure plus ouverte du réseau.

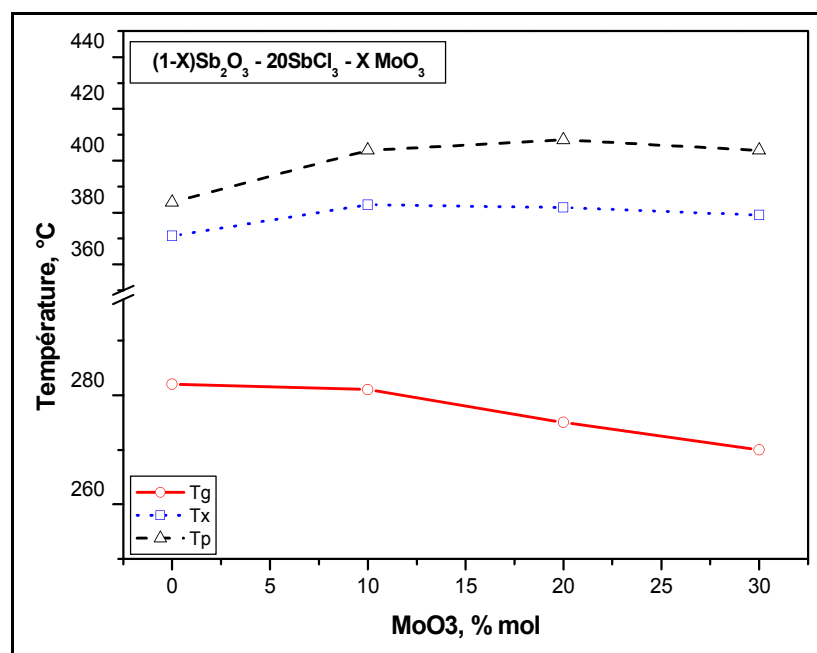


Figure 17. Evolution des températures caractéristiques du système ternaire  $(1-x)\text{Sb}_2\text{O}_3 - 20\text{SbCl}_3 - x\text{MoO}_3$

La stabilité des verres a été évaluée d'après les mêmes critères que les verres binaires  $\Delta T$  et S. La figure 18 nous montre que deux critères augmentent avec l'augmentation de la concentration en  $\text{MoO}_3$  ce qui est dû à l'effet stabilisateur de ce dernier.

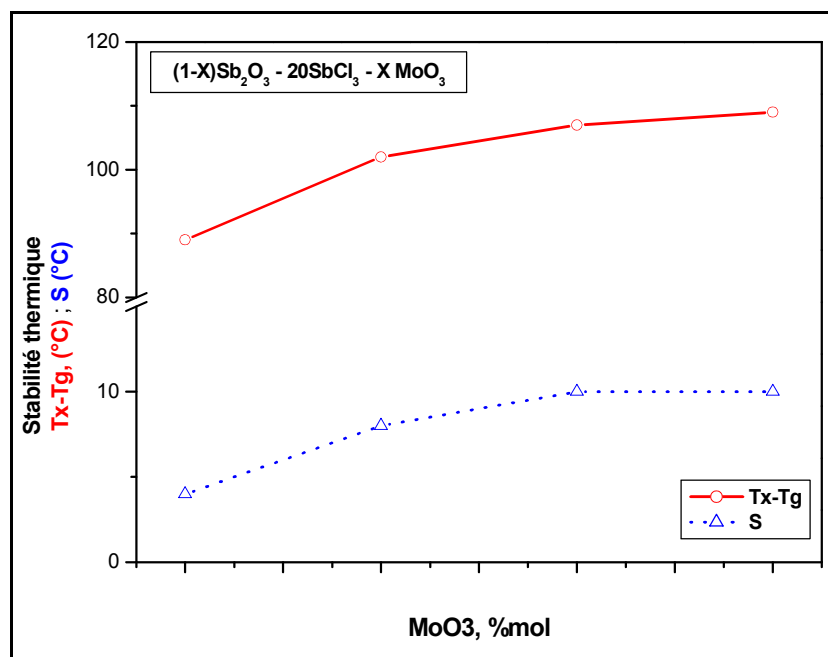


Figure 18. Evolution des critères de stabilité du système ternaire  $(1-x)\text{Sb}_2\text{O}_3 - 20\text{SbCl}_3 - x\text{MoO}_3$

### III.2.2 SYSTEME (1-x)Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-XSbCl<sub>3</sub>-10MoO<sub>3</sub>

Dans un deuxième temps, nous avons fixé la teneur en MoO<sub>3</sub> à 10% en substituant le Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par SbCl<sub>3</sub>. L'évolution de températures caractéristiques illustrée sur la figure 19 montre que l'augmentation de teneur en chlorure d'antimoine n'a pas d'influence sur la T<sub>g</sub> par contre elle augmente T<sub>x</sub> et T<sub>p</sub>.

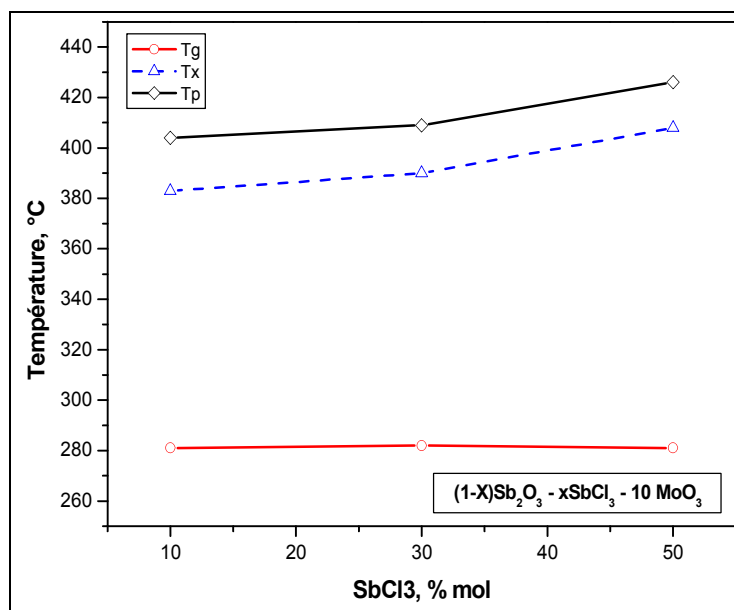


Figure 19. Evolution des températures caractéristiques du système ternaire (1-x)Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-xSbCl<sub>3</sub>-10MoO<sub>3</sub>

L'élargissement de l'intervalle de température  $\Delta T = T_x - T_g$  avec des valeurs supérieures à 100°C (figure 20) montre tout l'intérêt de la stabilisation des verres par l'oxyde de molybdène.



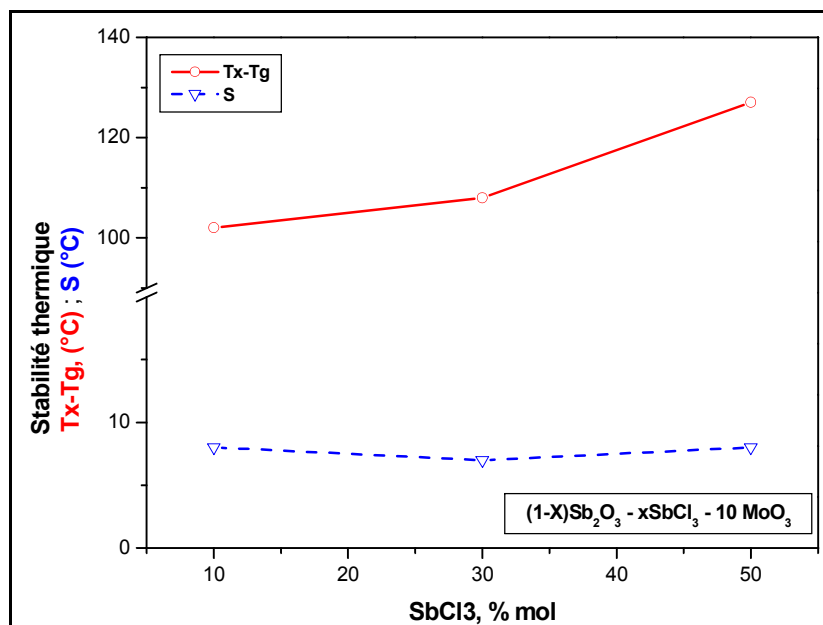


Figure 20. Evolution des critères de stabilité du système ternaire  $(1-x)\text{Sb}_2\text{O}_3 - 20\text{SbCl}_3 - x\text{MoO}_3$

#### IV. CONCLUSION

Une nouvelle famille de verres oxychlorés à base d'antimoine de chlorure d'antimoine a été synthétisée. Les observations visuelles et au microscope optique montrent des échantillons exempts de défauts pour les verres les plus stables.

L'analyse calorimétrique différentielle des échantillons confirme l'état amorphe de nos matériaux et d'avoir connaissance sur leurs stabilité, cette dernière est assez bonne. Nous avons introduire un stabilisateur : l'oxyde de molybdène comme un troisième composant. Les résultats confirment son effet stabilisateur pour le système ternaire étudié.

L'introduction du  $\text{MoO}_3$  a pour effet d'améliorer la stabilité de nos verres.

Plusieurs propriétés physiques et optiques ont été déterminées pour les matrices binaires. L'évolution de l'ensemble des caractéristiques varie linéairement avec la composition ce qui laisse suggérer une variation monotone de la structure. Des indices de réfraction dépassent 1.92 et dépendant de la composition fait de ces verres des candidats potentiels pour l'optique non-linéaire.

Ces verres sont transparents entre 350 nm et  $7.5\mu\text{m}$ , la transmission est davantage plus grande avec l'augmentation de  $\text{SbCl}_3$ . La microdureté et la masse volumique ont des valeurs moyennes respectivement de  $172\text{ kg/mm}^2$  et  $4.67\text{ g/cm}^3$ .

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [01]. B. Dubois, thèse de l'université de Bordeaux I, (1984).
- [02]. M. Legouera. Thèse de l'université d'Annaba, (2004).
- [03]. F. Rahal, Mémoire de magister de l'université de Biskra, (2006).
- [04]. G. Poirier, Cid B. de Araujo, Y. Messaddeq, Sidney J. L. Ribeiro, M. Poulain, Tungstate fluorophosphate glasses as optical limiters, Journal Of Applied Physics.
- [05]. B. Bridge, N.D. Patel, J. Mater; Sci.. 21 (1986) 1187
- [06]. B.V.R. Chowdari, P. Pramoda Kumari, Solid State Ionics 113-115 (1998) 665-675.
- [07]. J.N. Yao, Y.A. Yang, B.H. Loo, J. Phys. Chem. B 102 (1998) 1856.
- [08]. R. Berger, P. Beziade, A. Levasseur, Y. Servant, Phys. Chem. Glasses 31 (1990) 231.
- [09]. P. Chardon, Thèse de Doctorat, Université de Montpellier II (2002).
- [10]. R. El-Mallawany, J. Mater. Sci., 6 '1995.
- [11]. H. N. Ritland : Density phenomena in the transformation range of a borosilicate crown glass. J. Amer. Ceram. Soc. 37 (1954) 370-378
- [12]. H. Scholze, le verre, structure et propriété, Institut du verre, Paris, (1980).
- [13]. B.E. Warren. J.Am.Ceramsoc.17 (1934) 249
- [14]. G. Murali Krishna, N. Veeraiah, N. Venkatramaiah, R. Venkatesan, J. Alloys and Comp. doi: 10.1016/j.jalcom. 2006.10. 148
- [15]. M.Abid, A.Shaim and M.Et-Tabirou Mater.Res.Bull. 36 (2001) 2453.
- [16]. M. Poulain, Glass Systems and Structures, A Comyns ed, Wiley et Sons (1989)11-48.
- [17]. P. Chardon, Thèse de Doctorat, Université de Montpellier II (2002).
- [18]. G. Poirier, Cid B. de Araujo, Y. Messaddeq, Sidney J. L. Ribeiro, M. Poulain, Tungstate fluorophosphate glasses as optical limiters, Journal Of Applied Physics Volume 91, Number 12 15 June 2002
- [19]. B. Bridge, N.D. Patel, J. Mater; Sci.. 21 (1986) 1187.
- [20]. B.V.R. Chowdari, P. Pramoda Kumari, Solid State Ionics 113-115 (1998) 665-675.
- [21]. J.N. Yao, Y.A. Yang, B.H. Loo, J. Phys. Chem. B 102 (1998) 1856.
- [22]. R. Berger, P. Beziade, A. Levasseur, Y. Servant, Phys. Chem. Glasses 31 (1990) 231.

# *Chapitre III*

*Spectroscopie de l'ion  $Dy^{3+}$*

*dans les verres*

*d'antimonates  $59,85Sb_2O_3-$*

*$40SbCl_3-0,15DyF_3$*

## CHAPITRE III

# SPECTROSCOPIE DE L'ION $Dy^{3+}$ DANS LES VERRES OXYCHLORES $59,85Sb_2O_3-40SbCl_3$

### I. INTRODUCTION

Ce chapitre sera consacré à l'étude spectroscopique des terres rares, et plus précisément de l'ion dysprosium. Nous décrirons le moyen de connaître les niveaux d'énergies lorsque l'ion dysprosium est introduit dans une matrice vitreuse. Nous aborderons les interactions radiatives, non radiatives et leur probabilité, les sections efficaces d'absorption, la durée de vie radiative, le rapport de branchement, les paramètres de Judd-Ofelt, ainsi que les autres types d'interactions possibles susceptibles de se manifester.

### II. ELEMENTS DE SPECTROSCOPIE DE L'ION DYSPROSIUM DANS UNE MATRICE VITREUSE

#### II.1 *Les terres-rares et l'ion dysprosium*

Le dysprosium (Dy) de numéro atomique  $Z = 66$  fait partie de la famille des terres-rares ou lanthanides, qui sont les 15 éléments de numéro atomique allant de 57 pour le lanthane à 71 pour le lutécium. Les lanthanides se caractérisent par le remplissage progressif de la couche interne 4f, après celui des couches externes 5s, 5p et 6s, contrairement aux autres atomes répertoriés. Ces atomes ont la même structure électronique des couches extérieures  $5s^2 5p^6 6s^2$  qui sont pleines, et présentent donc des propriétés chimiques analogues. Leurs propriétés optiques quant à elles sont déterminées par le nombre d'électrons occupant la couche interne 4f : de 0 pour le lanthane à 14 pour le lutécium ainsi que la couche 5d pour le Gadolinium et le Lutécium. Les lanthanides s'ionisent généralement sous forme trivalente avec la perte des deux électrons de la couche 6s et d'un électron de la couche 4f, les couches 5s et 5p restant intactes. La configuration électronique dans l'état trivalent correspond à celle du Xénon au repos, à laquelle viennent s'ajouter de 0 à 14 électrons sur la couche 4f. Dans cet état trivalent, les lanthanides possèdent de nombreuses transitions radiatives dans le visible et l'infrarouge. Les propriétés optiques de ces ions dépendent donc de la configuration électronique de leur couche

interne 4f, protégée partiellement de l'extérieur par les couches pleines 5s et 5p qui forment un écran vis-à-vis de la matrice hôte. Ils sont par conséquent peu sensibles aux perturbations externes.

**Tableau 1 : Structure électronique des terres rares ou Lanthanides**  
**Configuration électronique du Xenon : [Xe] = 1s2 2s2 2p6 3s2 3p6 3d10 4s2 4p4 4d10 5s2 5p6**

Numéro atomique	Élément	Symbole	Configuration au repos	Configuration dans l'état trivalent
57	Lanthane	La	[Xe] (4f <sup>0</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup> )	[Xe] (4f <sup>0</sup> )
58	Cérium	Ce	[Xe] (4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup> )	[Xe] (4f <sup>1</sup> )
59	Praséodyme	Pr	[Xe] (4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup> )	[Xe] (4f <sup>3</sup> )
60	Néodyme	Nd	[Xe] (4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup> )	[Xe] (4f <sup>4</sup> )
61	Prométhium	Pm	[Xe] (4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup> )	[Xe] (4f <sup>5</sup> )
62	Samarium	Sm	[Xe] (4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup> )	[Xe] (4f <sup>6</sup> )
63	Europium	Eu	[Xe] (4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup> )	[Xe] (4f <sup>7</sup> )
64	Gadolinium	Gd	[Xe] (4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup> )	[Xe] (4f <sup>7</sup> )
65	Terbium	Tb	[Xe] (4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup> )	[Xe] (4f <sup>9</sup> )
66	Dysprosium	Dy	[Xe] (4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> )	[Xe] (4f <sup>10</sup> )
67	Holmium	Ho	[Xe] (4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup> )	[Xe] (4f <sup>11</sup> )
68	Erbium	Er	[Xe] (4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup> )	[Xe] (4f <sup>12</sup> )
69	Thulium	Tm	[Xe] (4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup> )	[Xe] (4f <sup>13</sup> )
70	Ytterbium	Yb	[Xe] (4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup> )	[Xe] (4f <sup>14</sup> )
71	Lutécium	Lu	[Xe] (4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup> )	[Xe] (4f <sup>14</sup> )

**Tableau 2 : Configuration électronique de l'atome et de l'ion dysprosium**

	K			L			M			N				O				P		
	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d			
Dy	2	2	6	2	6	10	2	6	10	10	2	6			2					
Dy <sup>3+</sup>	2	2	6	2	6	10	2	6	10	9	2	6								

## II.2 Applications des terres rares

Les terres rares sont largement utilisées dans certains dispositifs de la vie quotidienne. Grenats d'yttrium et d'aluminium – YAG – sont utilisés en bijouterie car ces matériaux présentent un indice de réfraction élevé et une dureté proche de celle du diamant. Grenats d'yttrium et de fer – YIG (silicates possédant une température de fusion élevée) – sont utilisés en électronique comme filtres de micro-ondes dans l'industrie des télécommunications. Une grande application industrielle réside dans la fabrication d'aimants permanents très puissants. Une autre application plus récente est l'utilisation d'un phosphate de baryum et

d'euporium sur un film sensible aux rayons X qui forme des images de bonne qualité tout en soumettant les patients à la moitié seulement de la dose nécessaire pour impressionner les films traditionnels. L'euporium, le gadolinium et le dysprosium ont une grande section de choc d'absorption de neutrons thermiques donc ces éléments absorbent un grand nombre de neutrons par unité de surface exposée. Pour cela, les terres rares sont incorporées dans des barres de contrôle afin de réguler les opérations effectuées dans les réacteurs nucléaires ou pour casser les réactions nucléaires en chaîne en cas de perte de contrôle de ces réacteurs.

Cependant, l'intérêt majeur dans notre cas réside dans les applications luminescentes des terres rares [1]. Le domaine d'utilisation principal des terres rares ultra pures est l'industrie de l'image en couleur. Il fût en effet découvert que si une petite quantité d'oxyde d'euporium ( $Eu_2O_3$ ) est additionnée à de l'oxyde d'yttrium ( $Y_2O_3$ ), on peut obtenir une émission lumineuse rouge intense. Les écrans de télévision en couleur incluent des matériaux luminescents bleus, verts et rouges pour produire les couleurs. Dans le passé, un sulfure de zinc et de cadmium était utilisé pour obtenir la couleur rouge mais les résultats étaient peu satisfaisants car la bande de fluorescence de ce composé est très large et peu intense. Les composés à base de terres rares se rencontrent également dans les lampes à mercure utilisées pour les éclairages publics. Dans ce cas les terres rares absorbent les émissions du mercure dans l'ultraviolet qui sont dangereux pour la santé et réémettent des radiations de longueur d'onde plus grandes dans le bleu, le rouge et le vert, créant ainsi une lumière blanche.

### II.3 Diagramme d'énergie

Les niveaux d'énergie sont symbolisés par des termes spectroscopiques notés  $^{2S+1}L_J$  :

Où :

S : moment résultant des couplages entre spins ( $\vec{S} = \sum_i \vec{S}_i$ ),

L = S, P, D, F, G... : moment résultant des couplages entre orbitales ( $\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$ ),

J : moment cinétique total ( $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ ).

On définit chacun des termes spectroscopiques par un couple (L, S) et pour une configuration électronique, on a autant de valeurs de l'énergie qu'il y a de couples (L, S). Les états stationnaires, associés à des énergies définies, sont solutions de l'équation:

$$H\Psi = E\Psi \quad (1)$$

L'Hamiltonien peut être décomposé en 3 termes :

$$H = H_{conf} + H_{el} + H_{S-O} \quad (2)$$

où :

$H_{conf}$  : est le Hamiltonien de configuration (ou Hamiltonien d'ordre zéro)

En symétrie sphérique,  $H_{conf}$  représente la source des énergies cinétiques et potentielles des électrons. Il permet de calculer les positions énergétiques des configurations électroniques.

$$H_{conf} = \sum_{i=1}^N \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right] \quad (3)$$

$H_{el}$  : est le Hamiltonien qui exprime l'interaction coulombienne inter-électronique. Cette dernière lève la dégénérescence des niveaux électroniques 4f, en termes spectroscopiques notés  $2S+1L$  et elle est fonction de la distance entre les électrons  $i$  et  $j$  :

$$H_{el} = e^2 \sum_{i>j}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (4)$$

$H_{S-O}$  : ce terme est relatif au couplage spin-orbite et lève la dégénérescence des niveaux  $^{2S+1}L$  en  $J$  niveaux avec  $|L - S| \leq J \leq |L + S|$ , il est exprimé par :

$$H_{S-O} = \lambda_i \sum s_i \cdot l_i \quad (5)$$

où :  $\lambda_i$  coefficients de couple spin-orbite.

En symétrie sphérique, La symétrie dans un matériau cristallin ou vitreux est différente de celle d'un ion libre où les énergies sont totalement dégénérées ( $J$  niveaux). Ainsi, il faut tenir compte de l'influence du champ cristallin engendré par les atomes de la matrice sur les électrons de la couche f des ions de terre rare. Enfin, l'Hamiltonien s'exprime par:

$$H = -e \sum V(r_i) \quad (6)$$

Ce dernier dépend du champ cristallin de la matrice présentant l'ion de terre rare. Sa perturbation n'est pas très importante et n'engendre qu'une levée partielle de la dégénérescence des niveaux d'énergie. Cette dégénérescence des niveaux  $J$  est levée en  $M_j$ , niveaux appelés niveaux Stark.

Seuls les premiers voisins de l'ion terre rare influe sur la levée de dégénérescence et avec le changement de symétrie, le nombre de sous niveaux de Stark est donné par la théorie des groupes [2].

Dans une configuration donnée contenant  $n$  électrons dans une sous couche interne incomplète, la quantification des niveaux est le résultat de 3 interactions comme on peut le voir sur la figure 1 [3] :

- la répulsion interélectronique
- le couplage spin-orbite
- l'effet du champ cristallin

Des états énergétiques discrets séparés par des énergies de l'ordre de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  sont engendrés par la répulsion interélectronique. Chaque état est représenté par un terme spectroscopique  $2S+1L$ . On mesure la force de cette répulsion à l'aide des paramètres de Racah  $E_0$ ,  $E_1$ ,  $E_2$  et  $E_3$ . Les niveaux énergiques  $2S+1$  sont présentés sous forme de combinaisons linéaires de ces paramètres.

Les valeurs maximales des paramètres de Racah sont relatives à l'ion libre. La répulsion interélectronique est affaiblie par la création des liaisons chimiques avec ligands.

Le couplage spin-orbite fait éclater des termes  $^{2S+1}L$  en  $J$  états. La différence d'énergie entre les niveaux  $^{2S+1}L$  est de l'ordre de  $10^3 \text{ cm}^{-1}$ . Le couplage en question détruit quelque peu les couplages résultant de la répulsion interélectronique.

Grâce à l'action du champ cristallin, la dégénérescence des états  $J$  est partiellement ou totalement levée d'où la naissance d'un nombre maximal de composante Stark égale à  $(J+1/2)$  ou  $(2J+1)$ , en fonction du nombre  $n$  d'électrons dans la sous-couche (impair ou pair). Dans ce cas les différences d'énergie (entre niveaux Stark) dans une matrice vitreuse sont de l'ordre de  $100 \text{ cm}^{-1}$ .



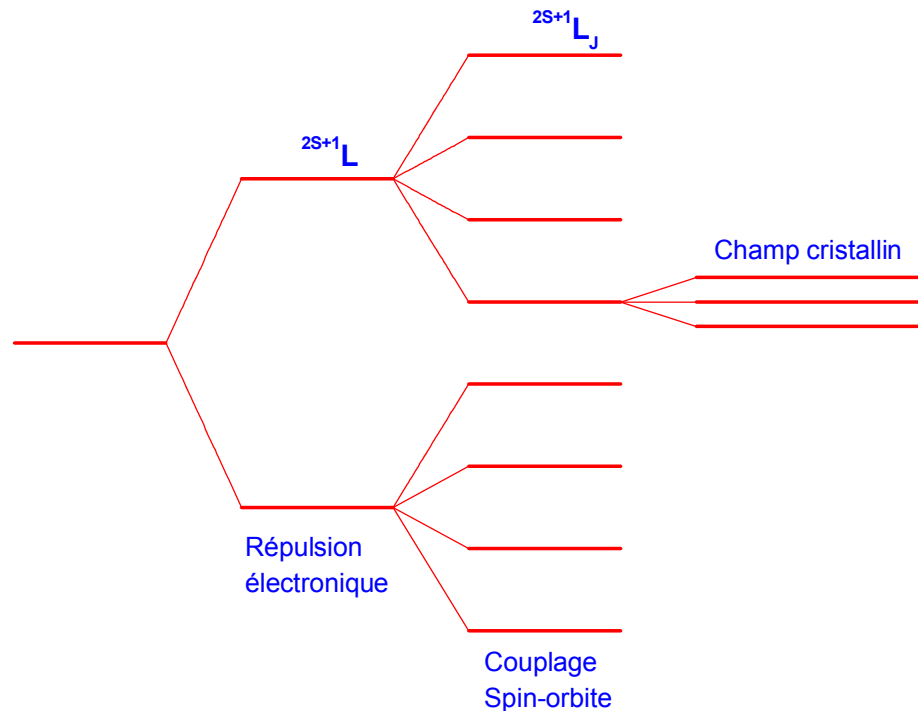


Figure 1 : Diagramme d'énergie et levée de dégénérescence pour un ion de terre rare

## II.4 Les Processus De Désexcitation

### II.4.1 TRANSITION RADIATIVE

Lors de l'absorption d'un photon par un ion de terre rare incorporé dans d'un matériau ses électrons passent d'un niveau fondamental  $E_1$  à un état excité  $E_2$ . En l'absence d'une action extérieure, l'ion revient à son état initial d'énergie minimum. Ce mécanisme s'appelle phénomène d'émission spontanée.

On exprime la variation de population des ions entre les niveaux d'énergie  $E_1$  et  $E_2$  par :

$$\frac{dN_1}{dt} = A_{21}N_2 = -\frac{dN_2}{dt} \quad (7)$$

Où :

$A_{21}$  : (en  $s^{-1}$ ) coefficient d'Einstein relatif à la probabilité d'émission spontanée par unité de temps.

$$A_{21} = \frac{1}{\tau_{rad}} \quad (8)$$

En général, les transitions spontanées se font entre plusieurs niveaux d'énergie aussi bien fondamentaux qu'excités où chacune d'entre elles est définie par une probabilité d'émission spontanée  $A(jj)$ .

La durée de vie radiative est exprimée par :

$$\tau_{rad} = \frac{1}{\sum_j A_{JJ'}} \quad (9)$$

Quant au taux de branchement  $\beta$  d'une transition donnée on l'exprime par :

$$\beta = \frac{A_{JJ'}}{\sum_i A_{JJ'}} \quad (10)$$

#### II.4.2 LES REGLES DE SELECTION

Pour qu'une transition entre deux niveaux d'énergie puisse avoir lieu, il faut qu'elle réponde aux règles de sélection imposées par la symétrie de la matrice contenant l'ion de terre rare, déterminées d'après la théorie des groupes. Plusieurs types de transitions peuvent avoir lieu dont les principales sont les transitions dipolaires électriques et dipolaires magnétiques. Les transitions les plus intenses qui vérifient la règle de parité de Laporte  $\Delta l = \pm 1$  ( $f \rightarrow f$ ) sont les transitions dipolaires électriques dont la probabilité de transition est de l'ordre de  $10^8 \text{ cm}^{-1}$  [4]. Néanmoins, un ion de terre rare dans une matrice subit son effet de champ engendrant ainsi un mélange entre états des deux configurations  $4f^n$  et  $4f^{n-1} 5d$ . Dans ces conditions les transitions qui étaient interdites seront permises et portent le nom de transitions dipolaires forcées. Les règles de sélection imposées en considérant les différents termes de couplage de spin-orbite et du champ cristallin) sont [5] :

$$\begin{array}{ll} \Delta l = \pm 1 & \Delta L \leq 2l \\ \Delta S = 0 & |\Delta J| \leq 2l \end{array}$$

avec  $l = 3$  pour les terres rares.

Par ailleurs, pour  $J = 0$ , on n'a de transitions que pour celles où  $\Delta J = 2, 4$  et  $6$ .

En cas général, les transitions dipolaires magnétiques sont beaucoup moins intenses que les transitions dipolaires électriques et peuvent être négligées [6-8]. Ces transitions peuvent avoir lieu entre états de même parité. Les mêmes règles de sélection pour un ion de terre rare sont appliquées indépendamment de leur environnement.

$$\begin{array}{l} \Delta l = 0 \quad (\text{pas de changement de parité}) \\ \Delta S = 0 \\ \Delta L \leq 2l \\ |\Delta J| \leq 2l \end{array}$$

### II.4.3 LES TRANSITIONS NON RADIATIVES

Lors de sa désexcitation, un électron peut revenir à son état initial selon deux mécanismes :

- radiatif (décrit ci dessus)
- non radiatif

Dans le cas d'une désexcitation non radiative, l'énergie de transition est cédée à la matrice sous forme d'énergie vibrationnelle, les vibrations dépendent de la matrice hôte. On calcule la probabilité totale de relaxation  $W_T$  entre deux états  $i$  et  $j$  d'après :

$$W_T = \sum_j (A_{ij} + W_{NR_{ij}}) \quad (11)$$

où :  $A_{ij}$  : probabilité de relaxation radiative

$W_{NR_{ij}}$  : probabilité de relaxation non radiative

La probabilité de relaxation non radiative est exprimée par la relation:

$$W_{NR_{ij}} = \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{NR}} = \frac{1}{\tau} \quad (12)$$

$\tau_{rad}$  : durée de vie radiative ;  $\tau_{NR}$  : durée de vie non-radiative.

Les émissions non radiatives sont liées à l'énergie maximale de phonon de la matrice ( $\hbar\omega$ ) accueillant l'ion de terre rare et s'appellent aussi émissions multiphonons.

On exprime le nombre de phonons ayant lieu pendant cette transition par :

$$P = \frac{\Delta E \cdot 2\pi}{h \cdot \omega} \quad (13)$$

De son coté, la probabilité de transition non radiative est estimée par :

$$W_{NR}^P(T) = W_{NR}^P(0) \left[ 1 + \frac{1}{\exp\left(\frac{\Delta E}{KT}\right) - 1} \right]^P \quad (14)$$

Où :

$W_{NR}^P(0)$  : probabilité de transition à zéro degré absolu (0 K) avec :

$$W_{NR}^P(0) = \beta_{el} \cdot \exp[-\alpha(\Delta E - 2\eta\omega_{max})] \quad (15)$$

Les paramètres  $\beta_{el}$  et  $\alpha$  sont spécifiques aux matériaux.

## II.5 Propriétés radiatives théoriques.

### II.5.1 THÉORIE DE Judd-Ofelt

#### ❖ RAPPELS THEORIQUES.

Dans un ion, les transitions électroniques observées peuvent être de plusieurs natures : il peut s'agir de transitions dipolaires électriques ou de transitions dipolaires magnétiques. Pour un ion libre, les transitions dipolaires électriques entre configurations de même parité sont interdites par la règle de parité de Laporte. Elles sont pourtant observées entre les électrons 4f dans les terres rares, il s'agit de transitions forcées. En effet si l'ion se trouve dans un milieu qui ne possède pas de centres de symétrie, ces transitions sont alors permises. C'est le cas en particulier lorsque l'ion est incorporé dans une matrice vitreuse pour laquelle le champ cristallin local ne possède pas de centres de symétrie [9]. Il existe certaines règles de sélection imposées pour ces transitions [10] :

$$\Delta l = \pm 1$$

$$\Delta S = 0$$

$$\Delta L \leq 2 l$$

$$\Delta J \leq 2 l$$

De plus, pour  $J = 0$ , seules les transitions pour lesquelles  $\Delta J = 2, 4, 6$  sont permises.

Dans le cas des transitions dipolaires magnétiques, elles peuvent avoir lieu entre états de même parité. Dans ce cas les règles de sélection sont [11]:

$$\Delta S = 0$$

$$\Delta L = 0$$

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad \text{avec la transition } J = 0 \text{ vers } J' = 0 \text{ interdite.}$$

On peut cependant noter qu'elles sont en général beaucoup moins intenses que les transitions dipolaires électriques et peuvent souvent être négligées [3, 4, 6]. Elles sont indépendantes de la matrice d'accueil.

En 1962, Judd et Ofelt ont présenté une théorie qui permet de prévoir les propriétés radiatives entre niveaux d'énergie des ions de terres rares [12-13]. En particulier il est possible de déterminer des grandeurs physiques telles que la probabilité d'émission radiative entre deux niveaux d'énergie ou la durée de vie d'un état excité. Cette théorie, couramment appelée théorie de Judd-Ofelt, ne fait que des prévisions radiatives, c'est à dire qu'elle ignore les phénomènes de relaxation non radiative. Par exemple la détermination par cette théorie de la durée de vie

d'un état excité est exacte si l'on considère que les processus de désexcitation de ce niveau seront seulement radiatifs.

Cette théorie se base sur l'étude des bandes d'absorption de l'ion de terre rare pour déterminer les forces d'oscillateur des transitions issues du niveau fondamental. Ces forces d'oscillateur caractérisent comme l'indique leur nom la force d'une transition entre deux niveaux. On les détermine expérimentalement à partir du spectre d'absorption en utilisant la relation [14] :

$$F_{\text{EXP}} = \frac{2303mc^2}{N\pi e^2} \int \varepsilon_i(\sigma) d\sigma = 4,32 \cdot 10^{-9} \int \varepsilon_i(\sigma) d\sigma \quad (16)$$

Avec  $m$  : masse de l'électron

$c$  : célérité de la lumière

$N$  : nombre d'Avogadro

$e$  : charge de l'électron

$\varepsilon_i$  : absorptivité molaire d'une bande à l'énergie  $\sigma$  (cm<sup>-1</sup>).

La force d'oscillateur  $F$  est une quantité sans dimension.

Le coefficient d'extinction molaire à une énergie donnée dérive de la loi de Beer-Lambert :

$$\varepsilon = \frac{1}{cl} \log \frac{I_0}{I} \quad (17)$$

Avec  $c$  : concentration de l'ion terre rare en moles/litre

$l$  : épaisseur de l'échantillon (cm)

$\log I_0/I$  : coefficient d'extinction

On peut donc réduire l'équation (16) à :

$$F_{\text{EXP}} = 4,32 \cdot 10^{-9} \times A \quad (18)$$

$A$  étant l'absorbance intégrée sur la largeur de la bande considérée

On peut alors aisément calculer les forces d'oscillateur expérimentales en déterminant l'aire totale de la bande d'absorption. En général, ces forces d'oscillateur sont de l'ordre de 10<sup>-8</sup> à 10<sup>-6</sup> pour les ions de terres rares dans les matrices solides.

La théorie de Judd-Ofelt [12-13], dans sa formulation utilisée aujourd'hui [15], utilise 3 paramètres dépendants  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  et  $\Omega_6$  par ion de terre rare pour prédire les forces de transition de dipôles électriques  $S_{de}$  (line strengths) de toutes les transitions radiatives. Elles sont données par :

$$S_{de} = e^2 \sum \Omega_\lambda \left| \langle f^N \Psi J \| U^\lambda \| f^N \Psi' J' \rangle \right|^2 \quad (19)$$

Où  $\Omega_\lambda$  sont les paramètres d'intensité de Judd-Ofelt caractéristiques du couple formé par l'ion de terre rare et la matrice d'accueil,  $\langle f^N \Psi J | U^\lambda | f^N \Psi' J' \rangle$  sont les éléments de matrice réduite de l'opérateur tensoriel irréductible de rang  $\lambda$ . Ces éléments de matrice sont indépendants de la matrice d'accueil. Ils sont en fait caractéristiques de l'ion de terre rare et de la transition considérée. On peut par exemple utiliser les éléments de matrice publiés par Carnall et al. pour les ions de terres rares en solution [16] ou dans le fluorure de lanthane LaF<sub>3</sub> [17].

Les forces de transition de dipôle magnétique  $S_{dm}$  sont calculées en utilisant les éléments de matrice réduite de l'opérateur  $L+2S$  pour lequel  $L$  et  $S$  sont les opérateurs du moment angulaire orbitaire total et du spin total respectivement:

$$S_{dm} = \frac{e^2}{4m^2c^2} \left| \langle f^N \Psi J \| L + 2S \| f^N \Psi' J' \rangle \right|^2 \quad (20)$$

Les équations (4) et (5) sont utilisées pour calculer la force d'oscillateur  $F$  d'une absorption donnée grâce à l'équation :

$$F = \frac{8\pi^2 mc \sigma}{3h(2J+1)e^2} [\chi_{de} \cdot S_{de} + \chi_{dm} \cdot S_{dm}] \quad (21)$$

Avec  $\sigma$  : différence d'énergie entre les deux niveaux (cm<sup>-1</sup>)

$h$  : constante de Planck

$J$  : nombre quantique du moment angulaire total du niveau fondamental

$\chi_{de} = (n^2 + 2)^2 / 9n$  est le facteur de correction du champ électrique local pour l'absorption,  $n$  étant l'indice de réfraction du milieu.

$\chi_{dm} = n$  est le facteur de correction du champ magnétique local pour l'absorption.

Comme on connaît la valeur des forces d'oscillateur pour chaque transition (équation 3), on utilise alors l'équation (6) en remplaçant la force d'oscillateur  $F$  par sa valeur calculée pour déterminer les paramètres d'intensité de Judd-Ofelt  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  et  $\Omega_6$ . Ces paramètres sont le résultat clé des mesures d'absorption et sont utilisés pour prédire les propriétés d'émission radiative d'une terre rare dans un matériau donné. La probabilité d'émission radiative  $A_{JJ'}$  entre deux niveaux  $J$  et  $J'$  est donnée par :

$$A_{JJ'} = \frac{64\pi^4 \sigma^3}{3h(2J+1)} [\chi_{de} \cdot S_{de} + \chi_{dm} \cdot S_{dm}] \quad (23)$$

Avec  $J$  : nombre quantique du moment angulaire total de niveau initial  $J$ .

$\chi_{de} = n(n^2 + 2)^2 / 9$  est le facteur de correction du champ électrique local pour l'émission.

$\chi_{dm} = n^3$  est le facteur de correction du champ magnétique local pour l'émission.

La durée de vie radiative  $\tau_J$  d'un niveau excité  $J$  est définie par :

$$\tau_J = \frac{1}{\sum_{J'} A_{JJ'}} \quad (24)$$

Enfin le taux de branchement  $\beta_{JJ'}$  est la probabilité pour un niveau excité  $J$  de relaxer de manière radiative vers un niveau  $J'$  :

$$\beta_{JJ'} = \frac{A_{JJ'}}{\sum_{J'} A_{JJ'}} \quad (25)$$

### III. MESURE DES SPECTRES D'ABSORPTION

Les spectres d'absorption des verres sont enregistrés à température ambiante. La validité de la théorie de Judd-ofelt dépend de cette condition car le modèle théorique suppose que les niveaux du champ cristallin de l'état fondamental sont de population égale. Si le dédoublement du champ cristallin n'est pas très grand, cette condition est assez bien satisfaite. Les transitions observées dans le spectre sont des transitions électriques dipolaires et les transitions magnétiques dipolaires sont négligées. Les spectres de faibles intensités ne sont pas pris en compte dans l'analyse à cause des incertitudes lors de l'intégration des aires des pics (des spectres).

En spectroscopie d'absorption (Fig. 2) on enregistre l'atténuation de la lumière passant à travers l'échantillon. On a pour cela besoin d'une source de lumière pour illuminer et sonder l'échantillon. Cette méthode se décline en deux versions:

- soit on utilise une source émettant un spectre large (lampe à halogène, arc au Xénon...), et un spectromètre pour enregistrer et comparer les spectres en l'absence et en présence de l'échantillon
- soit on utilise une source monochromatique (souvent un laser accordable) dont on balaye la longueur d'onde sur l'intervalle spectral étudié. Mentionnons aussi une variante de la spectrométrie d'absorption, qui porte le nom de "spectroscopie d'excitation", consistant à utiliser une source monochromatique accordable et à détecter l'absorption du rayonnement par suite des effets photo-induits (production de fluorescence, d'électrons ou d'ions, d'ondes sonores...). Cette méthode est moins quantitative en ce qui concerne les intensités des raies, mais peut être extrêmement sensible.

En spectrométrie d'absorption on observe les raies absorbées depuis les niveaux d'excitation inférieurs de l'échantillon. Un spectre d'absorption donne donc des informations, en général, différentes d'un spectre d'émission. Par ailleurs l'amplitude de l'atténuation est simplement le produit de la concentration absolue de ces niveaux absorbants par la longueur de l'échantillon et par leur absorbance spécifique. Cette méthode est donc une méthode de choix pour l'analyse quantitative.



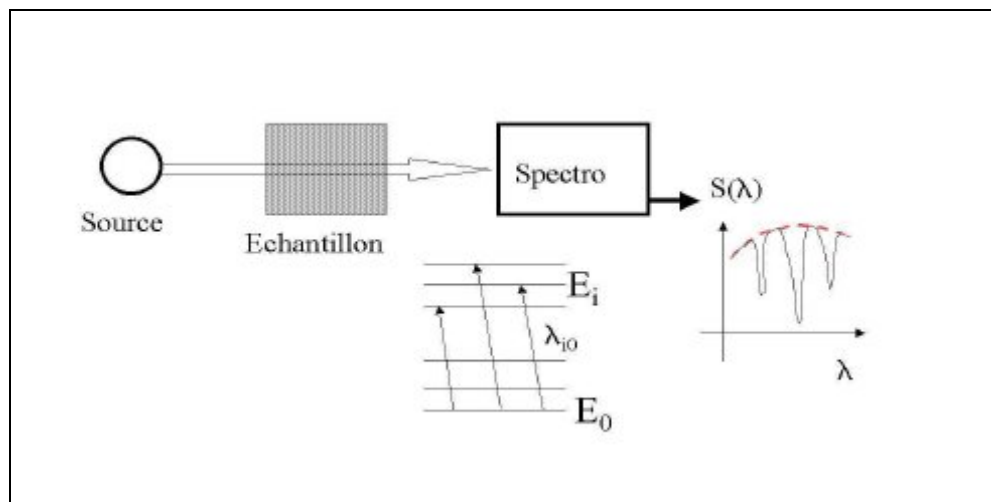


Figure 2. Montage de spectroscopie d'absorption

#### IV. RESULTATS OBTENUS SUR LES VERRES D'ANTIMOINE DOPES AVEC $Dy^{3+}$ :

##### IV.1 *Mesure des spectres d'absorption*

Les spectres d'absorptions ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau Cary 5 opérant entre 200 et 3000  $\mu m$ . Ils sont donnés à la figure 3. Les positions des pics sont similaires aux verres  $Sb_2O_3-ZnBr_2$  [18], et de borates [19].

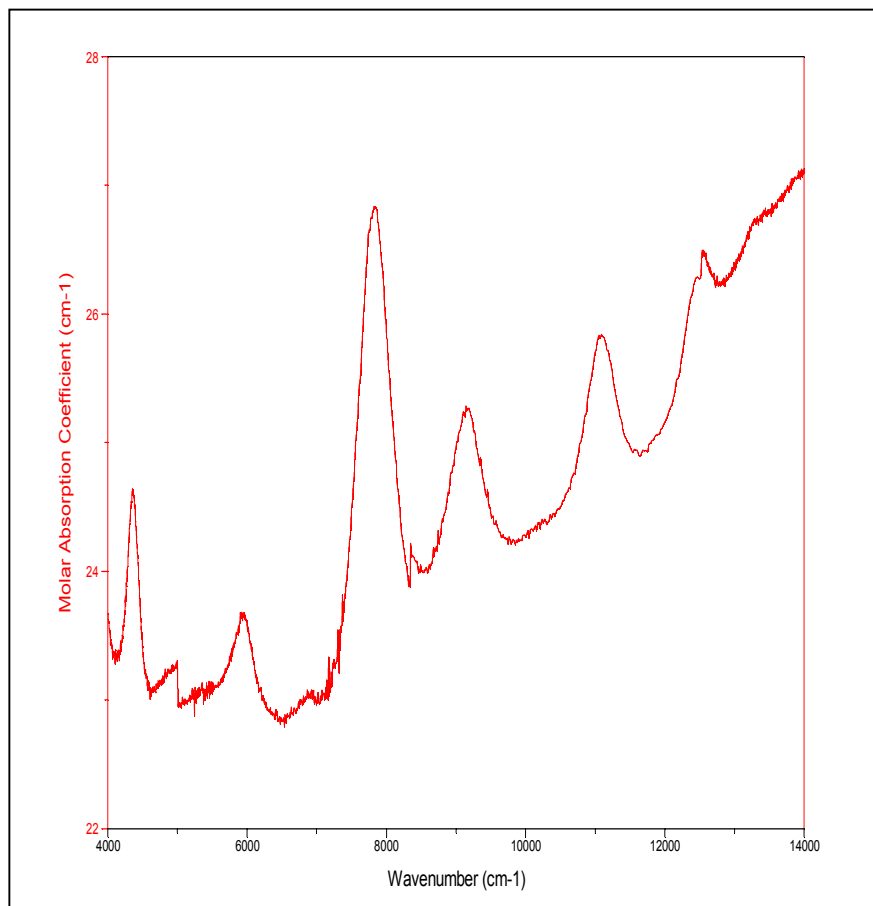


Figure 3: Spectre d'absorption des ions  $Dy^{3+}$  dans le verre 59,85Sb2O3-40SbCl3

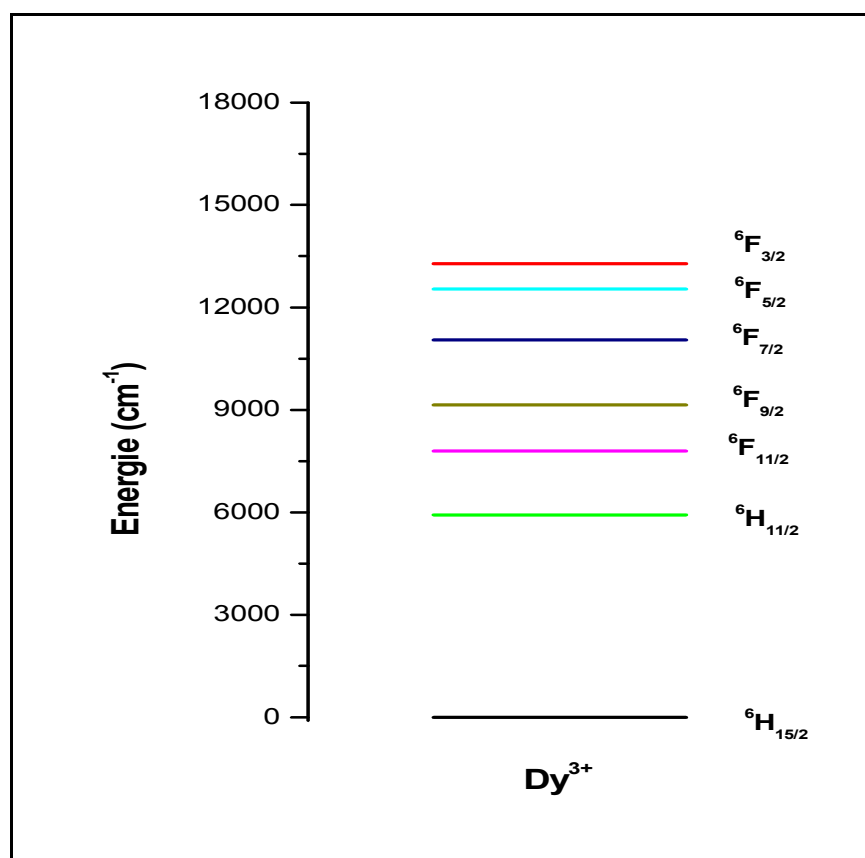
## IV.2 Description du système étudié

La figure 4 représente les niveaux d'énergie de l'ion dysprosium ainsi que les principales transitions susceptibles de nous intéresser. Contrairement à l'ion  $Pr^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$  ne montre aucun comportement anormal quant à la prédiction des intensités spectrales d'après la théorie de Judd-Ofelt. Les résultats des intensités sont collectés dans le tableau 3. C'est la transition  ${}^6H_{11/2} \rightarrow {}^6F_{11/2}$  de 1,47  $\mu m$  qui pourra permettre l'amplification autour de 1,5  $\mu m$ .

**Tableau 3 Paramètres J-O et forces d'oscillateur expérimentales et calculées de l'ion Dy<sup>3+</sup> dans le verre 59,85Sb2O3-40SbCl3-0,15DyF3**

Transitions	Energie (cm <sup>-1</sup> )	Energie (nm)	$f_{Exp,}$	$f_{Théo,}$
<sup>6</sup> H <sub>15/2</sub> → <sup>6</sup> H <sub>11/2</sub>	5970	1675	1,22E-06	1,5023E-06
<sup>6</sup> H <sub>15/2</sub> → <sup>6</sup> F <sub>11/2</sub>	7813	1280	8,42E-06	8,4615E-06
<sup>6</sup> H <sub>15/2</sub> → <sup>6</sup> F <sub>9/2</sub>	9025	1108	2,56E-06	2,46057E-06
<sup>6</sup> H <sub>15/2</sub> → <sup>6</sup> F <sub>7/2</sub>	11025	907	2,3295E-06	2,20513E-06
<sup>6</sup> H <sub>15/2</sub> → <sup>6</sup> F <sub>5/2</sub>	12500	800	1,26E-06	1,54859E-06
<sup>6</sup> H <sub>15/2</sub> → <sup>6</sup> F <sub>3/2</sub>	13333	750	3,18E-07	2,31808E-07
$\Omega_2$ (x10 <sup>-20</sup> cm <sup>2</sup> )			5,44	
$\Omega_4$ (x10 <sup>-20</sup> cm <sup>2</sup> )			0,72	
$\Omega_6$ (x10 <sup>-20</sup> cm <sup>2</sup> )			1,50	
RMS (x10 <sup>-6</sup> )			0,253	

L'émission à 1,47 μm pourra être observée en pompant directement dans le niveau <sup>6</sup>H<sub>15/2</sub> à 0,8 μm ou en utilisant un pompage en plusieurs étapes dit « pompage par up-conversion » à 1,07 μm. Le second processus, bien que moins direct, présente l'avantage de dépeupler le niveau <sup>6</sup>F<sub>11/2</sub> ce qui est intéressant dans le cas de l'amplification à 1,47 μm, car la population du niveau <sup>6</sup>H<sub>15/2</sub> doit être supérieure à celle du niveau <sup>6</sup>F<sub>11/2</sub> pour obtenir une émission stimulée à cette longueur d'onde.

Figure 4. Niveaux d'énergie de l'ion trivalent  $Dy^{3+}$ 

### IV.3 Analyse Judd-Ofelt appliquée aux ions dysprosium

Les calculs de Judd-Ofelt [12,13] ont permis, à partir des spectres d'absorptions de nos échantillons de déterminer les trois paramètres  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ ,  $\Omega_6$ . Les paramètres  $\Omega$  ont été estimés à partir des forces expérimentales (S) des transitions considérées. Les résultats sont  $\Omega_2 = 5,44 \times 10^{-20}$ ,  $\Omega_4 = 0,72 \times 10^{-20}$ ,  $\Omega_6 = 1,5 \times 10^{-20}$ . La déviation RMS de  $0,253 \times 10^{-6}$  implique le bon affinement des intensités spectrales mesurées. Les durées de vie radiatives  $\tau_{rad}$  des niveaux excités, les rapports de branchement  $\beta$  des transitions, les valeurs de gap d'énergie, et les probabilités de transition ont ainsi pu être calculés. Les durées de vie radiatives  $\tau_{rad}$  des niveaux énergétiques et les rapports de branchement  $\beta$  des transitions sont reportés dans le tableau 4.

**Tableau 4** Valeurs du gap d'énergie  $\Delta E$ , des probabilités de transition  $A_{JJ'}$ , des taux de branchement  $\beta_{JJ'}$  et des durées de vie radiatives  $\tau_R$  de l'ion  $Dy^{3+}$  dans le verre  $59,85Sb_2O_3-40SbCl_3-0,15DyF_3$

Transitions	$\Delta E$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta E$ (nm)	$A_{JJ'}$	$\beta_{JJ'}$	$\tau_R$ ( $\mu$ s)
${}^6H_{11/2} \rightarrow {}^6F_{3/2}$	7363	1358	49,85	0,110	
${}^6H_{11/2} \rightarrow {}^6F_{5/2}$	6530	1531	60,80	0,134	
${}^6H_{11/2} \rightarrow {}^6F_{7/2}$	5055	1978	170,90	0,376	
${}^6H_{11/2} \rightarrow {}^6F_{9/2}$	3055	3273	3,56	0,008	
${}^6H_{11/2} \rightarrow {}^6F_{11/2}$	1842	5428	4,84	0,011	
${}^6H_{11/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$	5970	1675	164,70	0,362	2199
${}^6F_{11/2} \rightarrow {}^6F_{3/2}$	5521	1811	6,17	0,004	
${}^6F_{11/2} \rightarrow {}^6F_{5/2}$	4688	2133	10,24	0,007	
${}^6F_{11/2} \rightarrow {}^6F_{7/2}$	3213	3112	5,81	0,004	
${}^6F_{11/2} \rightarrow {}^6F_{9/2}$	1213	8246	0,14	0,000	
${}^6F_{11/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$	7813	1280	1372,66	0,984	717
${}^6F_{9/2} \rightarrow {}^6F_{3/2}$	4308	2321	2,34	0,015	
${}^6F_{9/2} \rightarrow {}^6F_{5/2}$	3475	2878	3,14	0,020	
${}^6F_{9/2} \rightarrow {}^6F_{7/2}$	2000	5000	1,90	0,012	
${}^6F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$	9025	1108	149,87	0,953	6359
${}^6F_{7/2} \rightarrow {}^6F_{3/2}$	2308	4333	0,70	0,001	
${}^6F_{7/2} \rightarrow {}^6F_{5/2}$	1475	6781	0,57	0,000	
${}^6F_{7/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$	11025	907	1298,87	0,999	769
${}^6F_{5/2} \rightarrow {}^6F_{3/2}$	833	12000	0,07	0,000	
${}^6F_{5/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$	12500	800	1299,38	1,000	769
${}^6F_{3/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$	13333	750	353,80	1,000	2826

## V. CONCLUSION

Cette étude nous a permis de développer de nouveaux verres oxychlorés à base d'antimoine dopés au dysprosium. Les résultats obtenus selon la théorie de Judd-Ofelt montrent que ces verres peuvent être des candidats pour l'amplification optique. Les valeurs des caractéristiques radiatives ( $A_{JJ'}$ ,  $\beta_{JJ'}$  et  $\tau_R$ ) sont compatibles avec les données bibliographiques.

Il est évident que ces résultats qui ne sont que des prévisions nécessitent des confirmations en procédant à des mesures d'excitation.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] F. Williams, *Luminescence of Inorganic Solids*, Editor : D. Di. Bartolo. Plenum. Press, New York, 1978
- [2] K. Gatterer, P. Day, H. P. Fritzer, G. Sperka, *J. Mol. Struct.*, 174, 429 (1998)
- [3] Y. Jestin, Thèse de l'Université du Maine, 2002
- [4] P. W. Atkins, *Molecular quantum mechanics*, Oxford University Press (1983)
- [5] F. Auzel, *Annales des télécommunications*, **24**, n° 5-6, (1969) 199
- [6] M. J. F. Digonnet (Ed), *Rare-Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers*, Marcel Dekker, New York, 1993
- [7] M. Yamane and Y. Asahara, *Glasses for Photonics*, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2000
- [8] R. Reisfeld and C. K. Jorgensen, *Lasers and Excited States of Rare-Earth* (Springer-Verlag, New York, 1977)
- [9] G. F. Imbush, R. Kopelman, « Laser spectroscopy of Solids », *Topics in Applied Physics*, Springer Verlag, 49 (1986) 1-37.
- [10] F. Auzel, *Annales des Télécommunications*, 24, n°5-6 (1969) 199.
- [11] W. T. Carnall, P. R. Fields, K. Rajnak, *J. Chem. Phys.*, 49 (1968) 4412.
- [12] B. R. Judd, *Phys. Rev.*, 127, 750 (1962).
- [13] G. S. Ofelt, *J. Chem. Phys.*, 37, 511 (1962).
- [14] W. T. Carnall, *Handbook of Phys. Chem. Rare. Earths*, North-Holland, 1979.
- [15] W. T. Carnall, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Volume 3, Chapitre 24, pp 171-208. North Holland Publishing Compagny, Amsterdam (1979).
- [16] W. T. Carnall, P. R. Fields, B. G. Wybourne, *J. Chem. Physics*, 42 (11), 3797-3806, Juin 1965.
- [17] W. T. Carnall, H. Crosswhite, H. M. Crosswhite, Report ANL-78-XX-95, Argonne National Laboratory, Chemistry Division, Illinois, 1978.
- [18] M. Legouera, Thèse de l'Université d'Annaba, 2004
- [19] C.K. Jayasakar, E. Rukmini, *Physica B* 240 (1997) 273

***CONCLUSION***  
***GÉNÉRALE***



## CONCLUSION GENERALE

Le développement des technologies de l'information notamment la transmission par fibres optiques suscite un énorme besoin en verre pour l'optique et en matériaux transparents en dehors du domaine visible (infrarouge). Le choix de ce matériau repose essentiellement sur la facilité de synthèse et les excellentes stabilités chimique et thermique.

Ce mémoire a été consacré à l'étude des verres à base d'oxyde d'antimoine ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ). De nouveaux verres stables dans le système  $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{SbCl}_3$  ont été mis au point au laboratoire pédagogique de chimie de l'université de Biskra. De nombreuses caractérisations ont été effectuées aux départements, de mécanique et de métallurgie de l'université de Biskra et l'institut de chimie de Rennes 1. Une dernière partie porte sur la spectroscopie de lion  $\text{Dy}^{3+}$  dans le système  $59,85\text{Sb}_2\text{O}_3-40\text{SbCl}_3-0,15\text{DyF}_3$ .

L'exploration de systèmes vitreux à base d'oxyde et de chlorure d'antimoine a été réalisée. Le système  $\text{Sb}_2\text{O}_3-\text{SbCl}_3$  peut donner des verres en toutes proportions hormis l'oxyde d'antimoine pur. L'optimisation des conditions de travail notamment le choix des creusets, du temps de recuit et autres paramètres technologiques nous a permis de synthétiser des échantillons de plusieurs mm d'épaisseur.

L'analyse thermique par calorimétrie différentielle (DSC) met en exergue l'état vitreux des échantillons et leur stabilité thermique où la majorité des compositions présentent des pics de cristallisation en résultant des verres assez stables thermiquement. Pour en améliorer la stabilité thermique nous avons introduit un troisième composant en l'occurrence l'oxyde de molybdène. Les résultats obtenus montrent un très large domaine vitreux dans le système ternaire avec de bonne stabilité thermique.

Les propriétés physiques et optiques des échantillons vitreux ont été déterminées et se montrent très dépendantes de la composition chimique. L'indice de réfraction dépasse 1.92 et dépend à son tour de la composition fait de ces verres des candidats potentiels pour l'optique non-linéaire. La masse volumique, la microdureté, la réfraction évoluent linéairement avec la composition chimique ce qui suppose une variation monotone de la structure des verres. Ces verres sont transparents entre 350nm et  $7.5\mu\text{m}$ , avec l'augmentation de  $\text{SbCl}_3$  ils deviennent plus transparents dans l'UV à cause de leur couleur moins prononcée. La présence des groupements OH est environs de  $2.9\mu\text{m}$  cause une forte absorption.

Dans le dernier chapitre, nous avons présenté les mesures des spectres d'absorption des ions de dysprosium dans le verre  $59,85\text{Sb}_2\text{O}_3-40\text{SbCl}_3-0,15\text{DyF}_3$ . Les propriétés radiatives théoriques telles les probabilités de transition, les taux de branchements et les durées de vie des états excités ont été déterminées à partir des paramètres d'intensité de Judd-Ofelt. Les résultats obtenus sont comparables aux résultats bibliographiques pour différentes matrices vitreuses. La validité de ces résultats théoriques doit être confirmée par des mesures d'émission.