



Université Mohamed Khider de Biskra

Faculté des Sciences Exactes et des
Sciences de la Nature et de la Vie
Département : Sciences de la Matière

MÉMOIRE DE MASTER

Chimie des matériaux

Réf. :

Présenté et soutenu par :
Guerni Chaima

Le :
08/06/2023

ETUDE SPECTROSCOPIQUE DU VERRE D'OXYDE D'ANTIMOINE PUR ET DOPE

Jury:

Mr. KENOUCHE SAMIR	M.C. «A»	Université Med Khider-Biskra	Président
Mlle. HOUHOU SALIMA	M.A. «A»	Université Med Khider-Biskra	Rapporteur
Mlle. BOUNAB KARIMA	M.C. «A»	Université Med Khider-Biskra	Examineur

Année universitaire : 2022-2023

REMERCIEMENTS

Je remercie DIEU qui m'a donné la force, le courage et la patience pour réaliser ce modeste travail.

Je remercie mon encadreur Pr. HOUHOU SALIMA pour l'attention qu'il m'a apporté, Ainsi que pour sa méthodologie et ses conseils si précieux.

Je le remercie pour sa disponibilité et pour les conversations régulières que j'ai eues sur ce travail, ses conseils scientifiques et techniques qui ont guidés très efficacement ce travail.

Je tiens aussi à remercier Pr, SOLTANI MOHAMED TOUFIK le directeur de Laboratoire (LPPNM) pour trop aide qu'il m'apporte tout au long de ce travail.

Je voudrais également exprimer toute ma reconnaissance aux 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.

Enfin et surtout, je remercie les plus forts reviennent à MES ABORABLES PARENTS, MA SŒUR (SAFIA), MES FRÈRES .Mon Fiancé et mes amis (ACHWAK CHAHRAZED SAMIRA ILHAM)

Dédicace

*Je dédie ce projet ; En signe de respect et
de reconnaissance aux Personnes les plus
chères dans ma vie*

Mon père et Ma mère.

Et mes Frères Mohamed et Yassine.

Et Mes sœurs <SAfia>.

A tous mes amis.

A mon Fiancé.

A toute la famille.

*A tous mes collègues et surtout Etudiants
Master 2 option : Chimie des matériaux.*

Table des matières

Liste des Figures	5
Chapitre I	1
I.1- Introduction :	3
I-2-Historique :	3
I-3 Les verres :	4
I-4 Les grandes familles de verres :	4
I-4.1 Verres naturels :	4
I-4.2 Verre artificiel:	4
I-4.2.1 Verres d'oxydes lourds :	4
I-4.2.2 Verre de Chalcogénures:	5
I-4.2.3 Verre d'Halogénures:	5
I-4.2.4 Verre Organiques :	5
I-4.2.5 Verres de Fluorures:	5
I-4.2.6 Verres métalliques :	6
I-4.2.7 Verre d'oxyde :	6
I-5 Température de transition vitreuse :	8
I-6 Propriétés du verre :	10
I.6.1 Propriétés optiques :	10
I.6.2 Propriétés électrique :	10
I.6.3 Propriétés mécaniques :	10
I.6.4 Propriétés thermiques :	11
❖ Conductivité thermique :	11
❖ Densité	11
❖ Viscosité	11
I.6.5 Suivie chimique :	11
I.6.6 Comportement thermodynamique :	11
I-7 les règles de Zacharianen pour la Formation des verres :	11
I.8 L'oxyde d'antimoine :	13
I.8.1 Historique :	13
I-8.2 Définition :	14
I.8.3 Structure d'oxyde d'antimoine Sb_2O_3 :	15
I.8.4 L'oxydation :	16

I.8.5 Propriétés Physiques et chimiques de Sb₂O₃ :	16
I-8-6 Intérêt du verre de Sb₂O₃ :	16
I.9 Rappel historique sur les verres d'oxyde d'antimoine:	17
I.10 L'oxyde de cuivre CuO :	18
Chapitre II	11
Synthèse de verre et techniques Expérimentaux	11
II-1 Introduction :	22
II.2 Synthèse des verres :	22
II.2.1 Produits de départs :	22
II.2.2 Choix du creuset :[1]	22
➤ Creuset en carbone de verre	22
➤ Creuset en silice :	23
➤ Creuset en sodocalcique :	23
II.2.3 La Synthèse :	23
II.2.4 Fusion du verre: [2]	25
II.2.5 Recuit des verres :	26
II.2.6 Polissage du verre:	27
II-3- Les méthodes de caractérisation du verre :	29
II-3-1 Analyse thermique (Calorimétrie différentielle à balayage) « DSC » :	29
II-3-2 La spectroscopie UV:	31
II-3-2-1 Principe de la spectroscopie UV :	31
II-3-3 Spectroscopie infrarouge :	32
II-3-4 Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier FTIR :	33
II.3.4.1 Principe de fonctionnement du spectromètre FTIR :	33
CHAPITRE III	11
Résultats et discussions	11
III-1 Introduction :	37
III-2 Synthèse des verres :	37
III-3 SYSTÈMES BINAIRES 80 Sb₂O₃ – 20 M₂O :	38
III-3-1 Domaines vitreux :	38
III-4 Méthode de caractérisation de verre :	39
III-4.1 Analyse thermique(DSC) :	39
III-4.2 Spectroscopie UV-Visible :	41
III-4-2.1 Le spectre d'absorbance de verre dopée au CuO :	41

III-4-2.2 Le spectre de transmittance de verre dopée au CuO :.....	42
III-4.3 Spectroscopie infrarouge :.....	45
III-4-3.1 Spectre de transmittance infrarouge :.....	45
III-5Analyse de structure :	46
III-5.1 Spectre FTIR : [1].....	46
Conclusion générale	50

Liste des Figures

Figure I.1: Représentation schématique de l'évolution du volume spécifique (ou enthalpie) avec la température pour un matériau cristallin et pour un verre.....	9
Figure I.2: Schémas illustrant chacune. Règles de Zacharianen.	12
Figure I.3 : Trioxyde d'antimoine.	14
Figure I.4 : Structure de (a) sénarmontite, (b) valentinite, (c) cervantine.....	15
Figure I.5 : Représentation schématique de la maille élémentaire de CuO.	18
Figure I.6:Oxyde de cuivre poudre CuO.....	19
Figure II.1: Creuset en verre sodocalcique	23
Figure II.2 : Sb ₂ O ₃ , Li ₂ CO ₃ , CuO	24
Figure II.3 :Sb ₂ O ₃ , K ₂ CO ₃ , CuO.....	24
Figure II.4 :Sb ₂ O ₃ , Na ₂ CO ₃ , CuO	25
Figure II.5 : Bec benzène utilisé dans la synthèse des verres.	26
Figure II.6: Four Nabertherm 1250 °C	26
Figure II.7 : polisseuse MINITECH 233.	27
Figure II.8: Résumé de synthèse de verre SKC, SLC, SNC.....	28
Figure II.9: Les verres étudiés SKC, SLC, SNC.	28
Figure II.10 : Calorimétrie Différentielle à Balayage DSC SETARAM evosys.....	30
Figure II.11 : Schéma d'une cellule DSC.	30
Figure II.12 : Schéma pour la spectroscopie UV.....	31
Figure II.13: L'appareil de type Perkin-Elmer pour la spectroscopie UV.	32
Figure II.14 : Spectrophotomètre FTIR Perkin Elmer Spectrum Two.	33
Figure II.15: Principe de fonctionnement d'un spectromètre FTIR.	35
Figure III.1 :Photo des verres étudiés SKC , SLC , SNC.....	38
Figure III.2 : Domaines vitreux des systèmes binaires à base d'oxyde d'antimoine.	38
Figure III.3 : Courbe de DSC des verres (SKC, SLC, SNC).....	39

Figure III.4 : Les spectres d'absorption d'UV-Vis des verres SK, SLC, SNC. 41
Figure III.5 : Les spectres de transmittance d'UV-Vis des verres (SKC, SLC, SNC). 42
Figure III.6 : Variation d'énergie de gap des verres (SKC, SLC, SNC). 44

Liste des tableaux

Tableau I.1 : les oxydes formateur et modificateur du réseau

Tableau II.1: Les caractéristiques physicochimiques des oxydes

Tableau III.1 : La nomenclature et les compositions des verres étudiés

Tableau III.2 : Températures caractéristiques pour compositions vitreuses dans le système 80 Sb₂O₃-20Li₂CO₃, 80Sb₂O₃-20Na₂CO₃, 80Sb₂O₃-20K₂CO₃.

Tableau III.3 : illustrer les valeurs de la longueur d'onde et de l'énergie correspondant à l'intervalle optique des différents échantillons.

Tableau III.4 : Les bandes de vibration de spectre infrarouge FTIR.

Introduction Générale

Le matériau connu et largement utilisé, le verre, a connu un développement technologique important au cours des cinquante dernières années, y compris le développement de semi-conducteurs amorphes et de verres métalliques, tous liés à la recherche scientifique fondamentale. Le retard qui aurait pu survenir il y a quelques années est principalement dû aux difficultés d'étude des matériaux vitreux.

- Bien que ferme et désorganisé, le verre manque de structure périodique et se prête à une fine étude cristallographique.
- Matériau métastable thermodynamiquement qui ne provient que de problèmes cinétique, le verre est un liquide fixe.

Le verre, matériau homogène et isotrope, possède des propriétés optiques intrinsèques inégalées sur le terrain. Le verre est homogène à des échelles de longueur nettement plus petites que les échelles de longueur d'onde visible. Il ne présente aucun défaut qui pourrait provoquer une réflexion interne ou une indexation réfractive de la lumière incidente.[1]

Pour la majorité des applications optiques dans la gamme visible, les verres à oxyde et quelques verres fluorés sont préférés. Les verres à oxygène minéral durent plus longtemps que les verres à oxygène standard.[2]

Les verres anti-lune sont transparentes dans le domaine infrarouge, à savoir dans la fenêtre atmosphérique jusqu'à 8 μm . Le Sb_2O_3 a déjà été ajouté à certaines compositions vitrées, soit comme additif pour améliorer la transparence IR des verres d'oxydes, soit comme formatif principal dans les verres du type ($\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-M}_n\text{CO}_3$). Notre stratégie consiste à créer des matériaux vitreux à faible teneur en oxygène et des oxydes alcalins et à identifier certaines de leurs propriétés.[3]

-L'objectif principal de ce travail est:

- ❖ Synthèse du verre: $80\text{SbO}_3\text{-}20\text{Li}_2\text{CO}_3$, $80\text{SbO}_3\text{-}20\text{K}_2\text{CO}_3$, et $80\text{SbO}_3\text{-}20\text{Na}_2\text{CO}_3$.
- ❖ Cet ouvrage est divisé en trois chapitres Et s'intitule «étude caractéristiques calorimétrique Et physique des verres à base d'oxyde d'antimoine».
- ❖ Le premier chapitre est consacré à une introduction bibliographique à cet ouvrage et comprend:
 - une section de ce chapitre est consacrée à l'oxyde d'antimoine.

Introduction générale

- Nous décrivons les conditions expérimentales de la synthèse du verre et le système binaire Sb_2O_3 -(Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3).
 - ❖ Le deuxième chapitre, avec une explication détaillée des méthodes expérimentales employées dans ce travail.
 - ❖ Les résultats des mesures des propriétés thermiques et optiques des verres, telles que la température caractéristique, sont rassemblés dans le troisième et dernier chapitre.

Bibliographique

[1] A. Belhadj, A. Hassaine, Mémoire de Master université de Biskra, (2019).

[2] L. Beddiar, Mémoire de magister université de Biskra (2012).

[3] L. Charef Khodja, Mémoire de magister université de Biskra (2010).

Chapitre I

Généralité sur les verres

I.1- Introduction :

Les verres entrent dans la catégorie des solides amorphes, aussi appelés solides désordonnés ou non cristallisés, qui est la plus grande. Il existe de nombreux types de verre qui contiennent des oxydes lourds comme le Sb_2O_3 . En 1928, l'oxyde d'antimoine était considéré comme un agent de formation du verre de style zacharianen. [1]

On va présenter dans ce chapitre quelque conception sur les verres : définition, élaboration, ... Ensuite, une représentation de l'oxyde d'antimoine Sb_2O_3 et le verre de Sb_2O_3 .

I-2-Historique :

Le verre a toujours joué un rôle dans l'avancement des méthodes. Il était une fois, les pointes flèches étaient fabriquées à partir de lunettes naturelles (obsidiennes). Le verre apparaît pour la première fois comme une poterie recouverte d'émail au troisième millénaire avant j.c. En mésopotamie et plus tard en Egypte, le verre massif est apparu d'abord sous forme de pâte de verre.

Les compositions de verre ne sont pas trop différentes de celles utilisées aujourd'hui. Il contient de la silice, du SiO_2 , de l'oxyde de sodium Na_2O et de l'oxyde de calcium CaO , qui sont les principaux ingrédients du verre. Le verre était alors un matériau décoratif (les colliers de perles de verre étaient courants), et c'était un objet rare qui servait de récipient.

Un noyau d'argile ou de sable qui a été trempé dans le métal fondu ou autour duquel un cordon de ce liquide visqueux a été enroulé est utilisé pour créer le verre creux en premier lieu. Les phéniciens ont appris à fabriquer des objets creux en soufflant il y a environ 300 ans. Les méthodes d'élaboration et de mise en forme sont liées aux progrès réalisés dans le domaine du verre depuis de nombreuses décennies.

Il semble que les premiers verres plats aient été créés à l'époque romaine. Ceux-ci sont faits en soufflant une ampoule de verre qui a été éventée dans la forme d'un disque après l'ouverture. Le vitrail est créé à partir de verres colorés, dont les ingrédients comprennent souvent une proportion importante de K_2O .

Les marchands de verre anglais commencent à vendre du plomb vers 1675. L'indice élevé de réfraction de ce verre le rend comparable à un cristal rocaille. Il maintient le qualificatif trop utilisé de «cristal» en usage aujourd'hui. Après quelques décennies, le procédé de coulée

sur table permet la fabrication continue mais laborieuse d'énormes plaques de verre à verre. Maintenant, le liquide est continuellement versé dans un bain d'évaporation liquide, où il flotte.

Chaque progrès scientifique a été en mesure de créer des verres qui remplissent la fonction désirée grâce à la technologie de pointe et le nombre pratiquement infini de compositions et, par conséquent, leurs propriétés. Les ampoules électriques et les fibres optiques fournissent des exemples de la flexibilité du matériau, qui permet des cadences de fabrication élevées, à différents moments.[5]

I-3 Les verres :

Le mot «verre» peut être utilisé de différentes façons. Bien que cette expression soit couramment utilisée pour désigner un matériau translucide et fragile qui existe depuis l'antiquité (ainsi que certains objets en fait), elle a une portée beaucoup plus large dans la terminologie scientifique. Cependant, il est également plus difficile de le définir avec précision et est sujet à changement. Comme de nombreuses substances pourraient se solidifier de cette façon, les verres sont pour la plupart faits de solides non cristallins qui sont obtenus par fusion de liquides sur une surface. Cela a conduit à postuler la possibilité d'un état vitré, car le verre a perdu sa signification en tant qu'état physique de matériau.

En général, il existe trois façons différentes de créer un solide non cristallisé: en préservant (bloquant) le désordre structurel d'une phase liquide, en exploitant la nature désordonnée d'une phase gazeuse, ou en désorganisant une phase cristalline. [2]

I-4 Les grandes familles de verres :

I-4.1 Verres naturels :

Il existe rarement dans la nature des substances à l'état vitrifié; Habituellement, il s'agit de verre volcanique ou lorsqu'un liquide vient à la surface d'une croûte solide et subit un processus de refroidissement rapide. Pour des exemples de ces boissons, voir Obsidiennes et Pechstein.[7]

I-4.2 Verre artificiel:

Bien qu'un large éventail de produits chimiques puisse être utilisé pour fabriquer des verres, seule une petite partie d'entre eux a acquis une importance pratique. Voici la liste des principaux types de verre, ainsi que ses principales caractéristiques et domaines d'application. [7]

I-4.2.1 Verres d'oxydes lourds :

La transparence des verres lourds, produits traditionnellement, est limitée à 5-6 m dans l'infrarouge et prend la forme de hublots qui ne sont que quelques millimètres d'épaisseur, ce

qui empêche leur utilisation dans des fibres de plus de 2-3 m. Ils sont utilisés dans le fonctionnement d'instruments optiques (lentilles, objectifs), ou ils servent de filtres (verre de protection), ou ils servent de guides d'ondes pour la transmission de signaux, etc. De lourds verres d'oxygène sont utilisés comme sources laser ou amplificateurs optiques lorsqu'ils sont doés avec des éléments de terres rares [12].

I-4.2.2 Verre de Chalcogénures:

Les composants S, Se et Te sont appelés chalcogène. Ils peuvent créer du verre seuls, soit seuls, soit en combinaison avec d'autres éléments du groupe IV (Ge, Si, Sn) et du groupe V (Sb, As). Ils créent des lunettes binaires comme As_2S_3 , As_2Se_3 , GeS_2 , ou des lunettes ternaires comme $As_2S_3Ag_2S$, Sb_2S-Ag_2S et $B_2S_3-Li_2S$.

Dans un domaine plus large de vitrification. La plupart des verres au chalcogénures sont opaques dans le visible et clairs dans l'infrarouge (jusqu'à 30 m). Ils ont également une température de choc comprise entre 100 et 300 °C et une faible résistance aux produits chimiques. De ce fait, ils sont surtout utilisés dans le domaine de l'optique infrarouge (lentilles, capteurs infrarouges, xérographie, etc.).[11]

I-4.2.3 Verre d'Halogénures:

Il s'agit d'une grande famille de verres constitués principalement d'éléments halogènes comme le chlore, le brome, l'iode ou le fluor. Les verres chlorés typiques sont $ZnCl_2$, $BiCl_3$, $CdCl_3$, ou d'autres verres halogènes comme $ZnBr_2$, PbI_2 . Tous ces matériaux sont translucides dans l'infrarouge, bien que leurs applications restent spéculatives.[11]

I-4.2.4 Verre Organiques :

Il existe des polymères de verre comme les poly méthacrylates qui sont utilisés pour fabriquer les verres «Plexiglas» et «Altuglas» commercialement connus. Il existe de nombreux ingrédients biologiques qui entrent dans les verres, y compris le salol et la glycérine. L'avantage des verres organiques est qu'ils présentent un bon facteur de mérite sur 2 m. Cependant, en raison de leur absorption résiduelle et de leur faible température de transition vitreuse, ils ne devraient pas être utilisés pour des applications dans le secteur des télécommunications (1,5 m). [7]

I-4.2.5 Verres de Fluorures:

En raison de leur proximité avec l'ion O-2 dans leur rayonnement ionisant ($RF= 1.285$; $RO-2= 1,35$), fluorures et oxydes peuvent tous deux former des verres. Les fluore brélâtes et les verres BeF_2 se combinent pour produire des verres de silicate avec une même structure. Les verres ABF (aluminium Béryllium Fluor) produits par le système $BaF_2-CaF_2-AlF_3-BeF_2$ seront

ensuite suggérés. La découverte par les frères Marcel et Michel Poulain d'une nouvelle série de lunettes fluorescentes en 1975 met fin à la révolution du verre. Parmi ces verres, les plus courants sont les fluoro zirconites, les fluoro aluminates ou les fluoro iodates, ainsi que les verres dérivés de ThF_4 UF_4 MnF_2 ScF_3 . La plupart de ces lunettes ont une bonne transmission de la lumière visible jusqu'à 1 m dans l'infrarouge. Ces caractéristiques placent ces lunettes en tête de liste des candidats sérieux pour l'optique et la production de matériaux pour les fibres optiques. Ils sont également utilisés dans la chimie des dérivés fluorés. Les lunettes fluorescentes les plus connues dans le commerce portent les noms ZBLAN ($53\text{ZrF}_4 + 20\text{BaF}_2 + 4\text{LaF}_3 + 3\text{AlF}_3 + 20\text{NaF}$) ou ZBLA ($57\text{ZrF}_4 + 36\text{BaF}_2 + 4\text{LaF}_3 + 3\text{AlF}_3$).

Ces lunettes se distinguent par leur large fenêtre optique (200-100,000 nm). [13]

I-4.2.6 Verres métalliques :

Les premiers alliages métalliques amorphes ont été produits en couches minces soit par condensation de vapeur, dépôt chimique, ou électrodéposition. Pourtant, le premier verre métallique produit par un liquide sous pression extrême a été décrit en 1960, et c'était un alliage de or et de silicium. À la suite de ces études, il est apparu qu'il existe deux catégories principales de verres métalliques et qu'il n'est pas possible d'amortir un métal pur.[14]

a-Alliages métal - métalloïde :

($M_1M_2\dots$) $80(m_1m_2\dots)$ 20 où M_i est métal de transition: Au, Pd, Pt, Fe, Ni, Mn et m_i un métalloïde: Si, Ge, P, C, B. Le rapport 80/20 est approximatif.[27]

b-Alliages métal – métal :

Exemples: $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{35}$, $\text{Au}_{55}\text{Cu}_{45}$, $\text{Sn}_{90}\text{Cu}_{10}$, $\text{Zr}_{72}\text{Co}_{28}$, $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{50}$.

Les fabricants industriels fabriquent des verres métalliques obtenus par un trempage d'alliage extrêmement rapide (appelé "Metglas" par Allied Chemical). Leur structure essentiellement de type compact des ordonné. Ils ont des propriétés mécaniques intéressantes; Leur résistance mécanique est supérieure à celle des phases cristallisées mères.

Les verres métalliques présentent une forte résistance à la corrosion. L'utilisation de ces lunettes est limitée car elles ne peuvent être acquises que sous forme de rubis ou de fils. Ces alliages peuvent être utilisés comme revêtement anticorrosion grâce à la vitrification de surface assistée par laser. [15]

I-4.2.7 Verre d'oxyde :

Les verres à oxygène les plus anciens et les plus utilisés dans l'histoire sont ceux utilisés dans l'industrie. La majorité des verres sont faits d'oxydes ou de mélanges d'oxydes comme SiO_2 ,

B₂O₃, GeO₂ et P₂O₅. Il y a beaucoup de buts pour la synthèse chimique, y compris le récipient, creuset, et le tube. [27]

a-Verre de silice :

Le type de verre le plus important est le verre silice, qui représente plus de 9,5% de l'ensemble du verre produit industriellement en poids. Ce sont des matériaux translucides faits de silice (SiO₂) qui fondent à des températures très élevées (1750-2000 °C), formés par un arrangement asymétrique de tétraèdre (SiO₄). Ce matériau a une transparence exceptionnelle dans la gamme UV. Pour cette raison, il est souvent utilisé dans les lampes à vapeur de mercure.

Pourtant, dans le spectre IR, il absorbe certaines bandes avant de devenir complètement opaque autour de 5,10 à 6 mètres. De plus, les verres en silice assurent une bonne isolation thermique. Ainsi, le coefficient de dilatation est de l'ordre de 10⁻⁷ (K⁻¹), ce qui lui donne une très bonne résistance aux chocs thermiques.[13]

b-Verre sodocalcique :

L'un des éléments fondamentaux de l'industrie moderne, il est composé de 70% de moles de SiO₂, 20% de moles de Na₂O, et 10% de moles de CaO. Il a un coefficient de dilatation très élevé et une bonne stabilité chimique. Il est utilisé comme verre plat et lisse pour les ampoules électriques et remplies de bouteilles.[13]

c-Verres de borates :

L'anhydride borate B₂O₃, qui passe automatiquement à l'état vitreux avec le refroidissement, est ce qui compose les verres borate. Le verre borate n'est jamais utilisé seul en pratique en raison de son hygroscopicité (le verre de B₂O₃ est très soluble dans l'eau), mais plutôt dans le est cadre de la composition de nombreux produits verriers industriels. Parce que leur température de fabrication est inférieure à celle des silicates, les verres borate ont fait l'objet de nombreuses études.

Les bora-aluminates CaO-B₂O₃-Al₂O₃ ont une isolation électrique élevée, ce qui les rend appropriés pour une utilisation dans des applications électrotechniques.

La famille des borosilicates avec la formule 80SiO₂-15B₂O₃-5Na₂O est plus couramment utilisée dans les lunettes Pyrex, Simax, ou Vycor. Ces verres sont principalement utilisés en chimie pour la verrerie de laboratoire en raison de leur faible coefficient de dilatation thermique (3,10-6k⁻¹) et de leur haute résistance chimique. [13]

d-Verre de phosphate :

La basse température de fusion, la haute transparence UV et la faible transparence IR des lunettes phosphates les distinguent des silicates. Les verres de phosphate sont très efficaces, surtout lorsqu'ils sont dopés avec des ions de terres rares comme Er^{3+} .

Ils se sont avérés être des candidats idéaux pour les applications à gain élevé (amplificateurs optiques compacts).

Les phosphates de verre ont cependant une faible durabilité chimique. En modifiant la nature de la matrice de phosphate, il est possible de la stabiliser et d'atténuer cet inconvénient.

Plusieurs séries de verre avec phosphates ont été développées, dont le verre avec bora phosphate pour les principales applications (écaillage et revêtement) et le verre avec silico phosphate pour la technologie des conducteurs optiques (photonique).[16]

e- Verres de Germinâtes :

Un verre iso structural de silice à base d'oxyde de germanium tétraédrique est formé par l'oxyde de germanium GeO_2 . En raison de son coût extrêmement élevé, de sa faible réflectivité et de sa faible résistance aux produits chimiques corrosifs, il est rarement utilisé dans les compositions de perforation d'armures.

Cependant, son importance augmente quand il est utilisé comme dopant dans le verre de silice pour augmenter l'indice de réfraction, ce qui en fait un candidat de choix pour la construction du noyau de fibres optiques pour la communication à longue distance.[16]

I-5 Température de transition vitreuse :

La manière classique de produire un verre consiste à refroidir un liquide suffisamment rapidement pour que la cristallisation n'ait pas le temps de se produire. Le comportement thermique du verre peut être décrit par l'évolution de variables thermodynamiques telles que le volume spécifique ou l'enthalpie en fonction de la température.

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.

La figure I.1 permet de comprendre la formation d'un verre [3]. Partant de la phase liquide haute température, le volume molaire VM (ou l'enthalpie H) décroît avec la température. A 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 (**figure I.1**)

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. A température ambiante (figure I.3a), le verre présente un volume molaire supérieur à celui du cristal correspondant. Sa structure ouverte facilite la diffusion des espèces chimiques de faible taille.

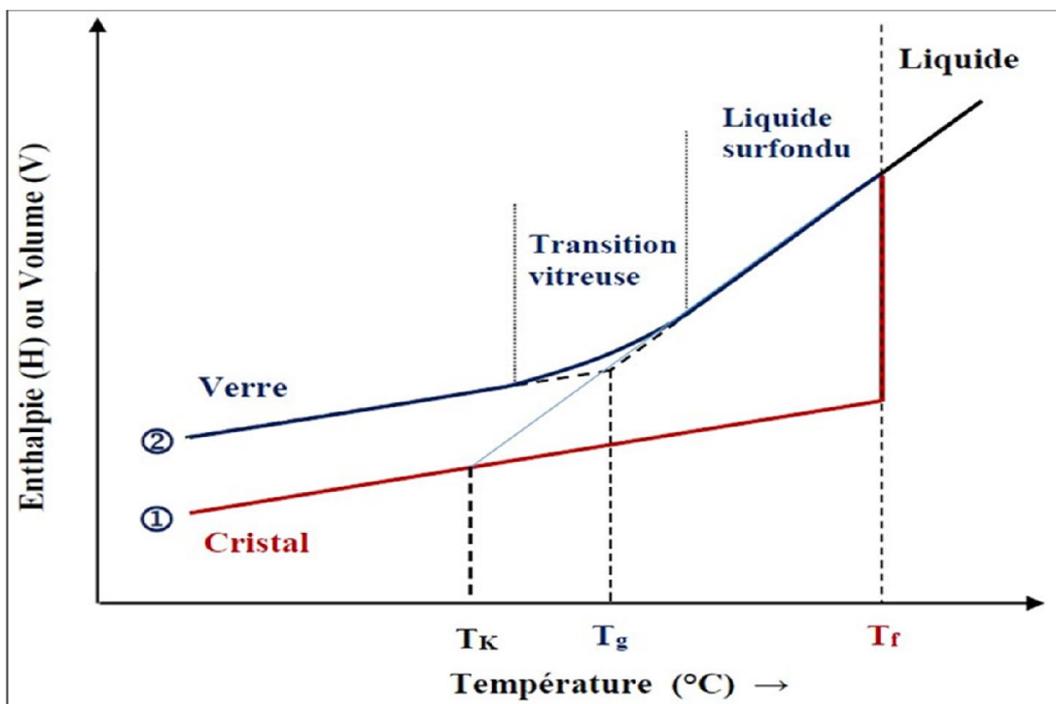


Figure I.1: Représentation schématique de l'évolution du volume spécifique (ou enthalpie) avec la température pour un matériau cristallin et pour un verre. [27]

Le verre est dans un état métastable ou hors équilibre. Il se distingue du cristal par deux aspects essentiels : Un aspect thermodynamique caractérisé par un excès d'énergie et un

aspect géométrique caractérisé par une absence d'ordre à longue distance, même s'il apparaît toutefois une conservation de l'ordre à courte portée.

En revenant au problème de la définition de l'état vitreux, on peut alors redéfinir le verre :

Le verre est un solide non cristallin caractérisé par le phénomène de transition. [16]

I-6 Propriétés du verre :

I.6.1 Propriétés optiques :

L'interaction de la lumière avec le verre contrôle la plupart de ses propriétés optiques dont l'indice de réfraction n exprime la vitesse de diffusion de la lumière dans le verre $n=c/v$ (où c est la vitesse de diffusion dans le vide et v la vitesse de diffusion dans le verre), et exprime la transparence ou la perméabilité (transmission) d'absorption de la lumière dans le verre et la réflexion d'une partie de celle-ci sur sa surface pour une plaque de verre d'épaisseur x et son facteur d'absorption α , est là l'intensité du faisceau lumineux émis par celle-ci $I=I_0(1-x)$

$I=I_0(1-R) \exp(-\alpha x)$ tel que I_0 l'intensité de la lumière entrante, I l'intensité de la lumière sortante, R facteur de réflexion à la surface du verre, l'optique sont une excellente preuve de la diversité du verre et de l'amplitude du champ de changement de ses propriétés physiques. [24]

I.6.2 Propriétés électrique :

Le verre est peu conducteur d'électricité à des températures normales et est considéré dans cet aspect comme faisant parti des matériaux isolants, La résistance du verre à l'électricité varie selon ses différentes compositions, le verre de silicium a d'excellentes propriétés électriques et la résistance du verre au courant électrique diminue à une température élevée car la surface rugueuse du verre réduit la résistance du courant. [24]

I.6.3 Propriétés mécaniques :

A une température normale qui diffère de la température de transition à l'état vitreux T_g , le verre se comporte un corps solide flexible rigide, presque parfait et sous l'effet d'une déformation accrue la déformation du verre est linéairement proportionnelle à la contrainte jusqu'à l'effondrement qui se produit sans avertissement, A l'approche de la température T_g le verre devient flexible. [24]

I.6.4 Propriétés thermiques :**❖ Conductivité thermique :**

Le verre a une faible conductivité thermique, où nous constatons une conductivité moyenne dans le verre et inférieur au reste des minéraux quel que soit un changement important dans la composition du verre, la conductivité thermique ne changera pas beaucoup. [24]

❖ Densité

La densité du verre représente commercialement le poids d'un mètre cube en kilogrammes et est déterminée en divisant la masse par le volume, de sorte que la densité du verre sodé est estimée 2,4 verre neutre 2,3 verre thermique 2,2. [24]

❖ Viscosité

La viscosité est l'une des propriétés les plus importantes qui contrôlent le comportement du verre lors des étapes de fusion et de traitement thermique. La viscosité du verre est liée en particulier à la composition chimique et à la température. [24]

I.6.5 Suivie chimique :

La suivie chimique du verre est un concept qui exprime la résistance du verre à la corrosion résultant de l'exposition à des solutions aqueuses telles que les acides, l'humidité de l'air et les facteurs chimique en général. Le verre silicaté se caractérise par une plus grande résistance à ces facteurs en raison de la force des liaisons entre ses molécules. [24]

I.6.6 Comportement thermodynamique :

A chaque cycle de chauffage, le verre traverse la température de transition vers l'état vitreux, ce qui le distingue de la transition du comportement solide au comportement flexible. Ce transfert correspond à une modification des propriétés, comme le facteur d'expansion calorifique en fonction de la température longitudinale thermodynamique lors de l'étude de la courbe de variation de la capacité calorifique C_p en jusque zéro degré. Nous concluons que l'entropie dans le verre est non nulle comme dans les cristaux ce qui lui confère une instabilité thermodynamique. [20]

I-7 les règles de Zacharianen pour la Formation des verres :

Zacharianen a examiné les capacités de formation du verre des oxydes et est parvenu à la conclusion que la dernière condition pour la formation du verre est la capacité d'une substance à construire des réseaux tridimensionaux étendus dépourvue de périodicité avec une densité d'énergie équivalente à celle du réseau cristallin correspondant. Cette circonstance a

conduit à l'élaboration de quatre règles pour la structure de l'oxygène qui permettent de sélectionner les oxygènes qui ont une propension à former des verres. Ces règles ont remarquablement réussi à prévoir de nouvelles verres qui produiraient des oxydes ainsi que d'inclure des oxydes connus au moment de leur fabrication. Les règles sont les suivantes [22]:

1. Un atome d'oxygène n'est relié à pas plus de deux des verres formant l'atome.
2. La quantité de coordination dans le verre qui compose les atomes est minimale.
3. Les polyèdres d'oxygène n'échangent que de l'argent, et non des frontières ou des visages.
4. Les polyèdres sont reliés par un réseau tridimensionnel.

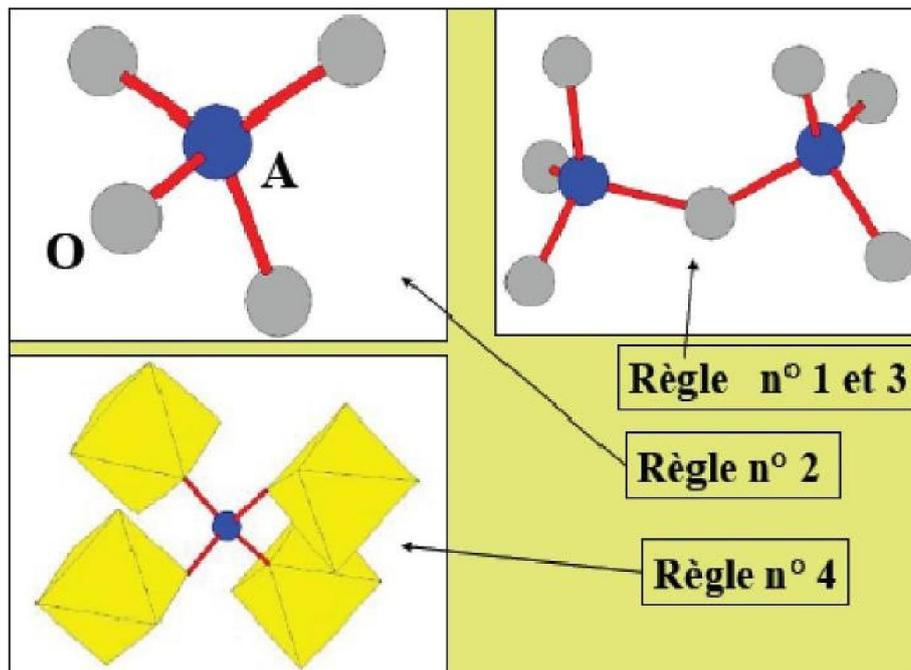


Figure I.2: Schémas illustrant chacune des quatre règles de Zacharianen. [23]

Le **tableau I.1** affiche les oxydes du réseau qui forment et modifient les données.

Les oxydes formateurs de réseau	Les oxydes modificateurs de réseau
<ul style="list-style-type: none"> - sont les oxydes simples: SiO_2, GeO_2, B_2O_3, As_2O_3, P_2O_5 -faible distribution dans la longueur de liaison - La liaison entre les tétraèdres voisins se fait par l'intermédiaire d'un oxygène, sommet commun à deux tétraèdres. - appelé cet oxygène, oxygène « pontant ». 	<ul style="list-style-type: none"> -sont essentiellement les oxydes alcalins M_2O - L'oxygène, porteur d'une charge électronique excédentaire, n'établit plus la liaison entre tétraèdres voisins - a appelé cet oxygène, oxygène « non pontant ». - Un ion sodium associé à un oxygène non pontant est plus mobile qu'un ion Ca^{++} associé à deux oxygènes non pontant assurant la neutralité électrique

Tableau I1 : les oxydes formateur et modificateur du réseau.[5]

Certains oxydes, suivant la composition du verre, se comportent, soit comme des formateurs de réseau, soit comme des modificateurs. Ces oxydes, appelés intermédiaires, sont Al_2O_3 , Fe_2O_3 , PbO , TiO_2 , ZnO pour les plus connus.

I.8 L'oxyde d'antimoine :

I.8.1 Historique :

Le but de ce travail est de créer de nouveaux verres à base d'antimoine oxydé et de les caractériser. Cet oxygène a toujours été inclus dans les revêtements à matrice de verre comme ingrédient de finition pour éliminer les bulles de gaz. Cependant, comme l'a noté Zackarianen [5], cet oxygène est un formateur d'oxygène et ne peut exister que sous forme vitrée [6-8-9] ainsi que produire des binaires ou des verres multi composants en y ajoutant des alcalins [10-17]. Plusieurs verres oxyhalogènes à base de Sb_2O_3 ont été étudiés suite aux travaux pionniers de Portier et Dubois [18,19]. Ces lunettes sont souvent appelées «lunettes antimoniates», mais ce nom devrait en fait faire référence aux composants à base de l'antimoine (V), l'oxyde Sb_2O_5 . Des expériences optiques non linéaires récentes avec un laser pulsant à 80 impulsions par seconde à 532 nm montrent un coefficient d'absorption non linéaire important supérieur à 20 cm/GW , indiquant la possibilité d'utiliser des lunettes d'antimatière et de plomb comme limiteurs optiques. [20]

Avec les célèbres règles Zacharianen publiées en 1932, il était difficile de vitrifier l'oxyde d'antimoine pur sans l'ajout de formateurs de verre traditionnels comme SiO_2 , P_2O_5 , et B_2O_3 . Kordes a été la première personne à obtenir avec succès des fragments de verre Sb_2O_3 en 1939

en utilisant un bain d'hyperthermie qui a été rapidement amené à la fusion. Hedden et Asklini ont pu créer des systèmes ternaires de $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}$ ($\text{R}=\text{Na}, \text{K}$) en ajoutant de petites quantités d'oxydes alcalins. Dans d'autres systèmes ternaires, tels que $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}$ ($\text{R}=\text{Li}, \text{Na}, \text{et K}$), 5% (mol) de l'alésage est utilisé chaque jour. Des binaires tels que $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Ti}_2\text{O}_3$ ou $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Cs}_2\text{O}_3$ ont démontré les propriétés de ces lunettes dans l'optique infrarouge.

Depuis la mise en oeuvre des systèmes binaires $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-R}_m\text{X}_n$ (où $\text{R}=\text{cation monovalent ou divalent}$; $\text{X}=\text{F, Cl, Br, ou I}$), Dubois a été blâmé pour les verres à antimoine halogène. Les verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbCl}_2$ représentent cette famille de verres antimicrobiens halogéniques en raison de leurs qualités physiques supérieures. Ahmed et Holland ont présenté simultanément les lunettes Sb_2O_3 , PbCl_2 et ZnCl_2 . En ce qui concerne la contribution du laboratoire des matériaux photoniques sous la direction du Professeur Marcel Poulain, plusieurs compositions de verre antimony-oxyde ont été mises au jour. En conséquence, Michel Poulain a, pour sa part, révélé le $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-CuI-Pb}(\text{Cl, Br ou I})_2$ des combinaisons d'oxyde d'antimoine et d'halogène, y compris le PbCl_2 et d'autres chlorures, les phosphates de sodium et d'antimoine. De plus, les recherches sur la combinaison $\text{TeO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_4$ ont été clarifiées.[21]

I-8.2 Définition :

Le trioxyde d'antimoine est un composé inorganique se produit lorsqu'on chauffe de l'antimoine ou du sulfure d'antimoine au contact de l'air. [1]

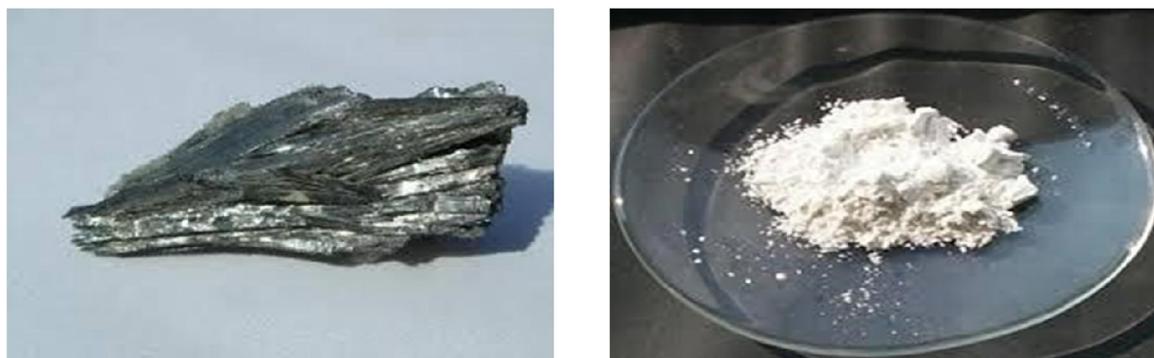


Figure I.3 : Trioxyde d'antimoine. [1]

C'est une poudre blanche très fine sans odeur, qui, lorsqu'on la chauffe, prend une couleur jaune, mais redevient blanche en se refroidissant. Il fond au rouge sombre en un liquide jaunâtre, qui se solidifie en une masse grise analogique à l'amiante. [26]

Il est volatile et peut être sublimé. si on le chauffe au contact de l'air, il se transforme en antimoniate d'oxyde d'antimoine non volatil. [1]

Mis en contact avec des oxydes métalliques qui forment des combinaisons avec l'acide antimonique, ces oxydes étant finement divisés et chauffés au rouge l'oxyde d'antimoine à l'état de vapeurs se transforme, d'après Platter en présence de l'air en acide antimonique, qui forme des antimoniates avec les oxydes métalliques.[26]

L'oxyde d'antimoine est insoluble dans l'eau, l'acide sulfurique et l'acide azotique.

Il se fond sans se décomposer avec du sulfure d'antimoine en donnant le produit désigné sous le nom de verre d'antimoine. [1]

I.8.3 Structure d'oxyde d'antimoine Sb_2O_3 :

Il existe plusieurs types d'oxyde d'antimoine, y compris le trioxyde d'antimoine (Sb_2O_3), le tétra oxyde d'antimoine (Sb_2O_4) et le pentoxyde d'antimoine (Sb_2O_5). Selon les recherches cristallographiques, l'oxyde d'antimoine peut apparaître sous des formes cubiques ou orthorhombiques, appelées respectivement sénarmontite et valentinite. Alors que Sb_2O_4 peut être soit monoclinique (clinocervantite), soit fréquemment orthorhombique (cervantine), le tétra oxyde d'antimoine est un mélange de composants à inter valence contenant les ions: Sb^{+3} , Sb^{+5} dans son réseau cristallin est stable jusqu'à 1000 °C. La variété cubique se cristallise sous forme d'octaèdre, comme l'arsenic le fait. Le réseau est similaire à celui du diamant, les groupes Sb_4O_6 occupant les emplacements normalement occupés par les atomes de carbone. La variété orthorhombique a une structure composée de chaînes disposées alternativement d'un antimoine et d'un atome d'oxygène. Ces bi-chaînes sont reliées par des atomes d'oxygène qui sont pris en sandwich entre deux atomes d'antimoine. [16]

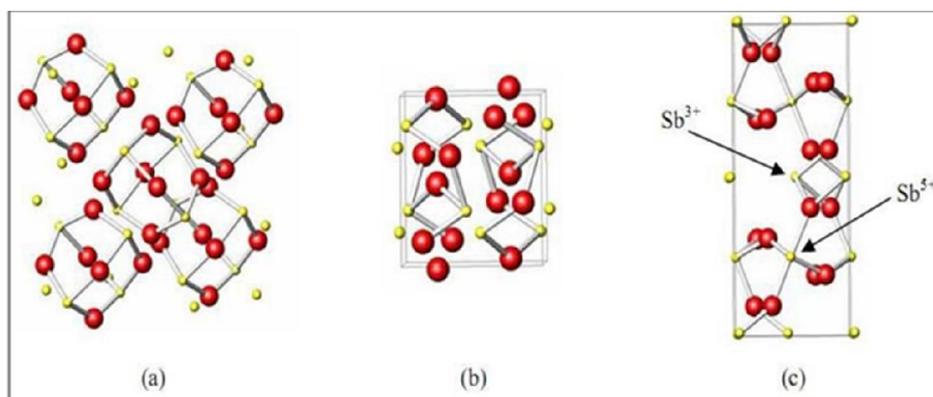
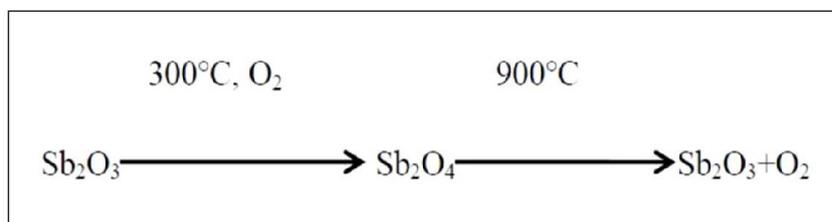


Figure I.4 : Structure de (a) sénarmontite, (b) valentinite, (c) cervantine. [16]

I.8.4 L'oxydation :

Par chauffage à l'air, l'oxyde d'antimoine Sb_2O_3 est partiellement oxydé on donnant un oxyde mixte Sb_2O_4 qui peut être considéré comme un composé classique d'inter valence $\text{Sb}^{+3} \text{Sb}^{+5}$. Sb_2O_4 se décompose au-delà de 900°C en redonnant Sb_2O_3 plus de l'oxygène. Cet oxygène sert d'agitation gazeuse permettant d'éliminer les bulles présentes dans le bain fondu. [25]

**I.8.5 Propriétés Physiques et chimiques de Sb_2O_3 :**

Le trioxyde d'antimoine est une poudre blanche très fine qui n'a pas d'odeur. Le produit commercial contient des traces d'arsenic impures. Le trioxyde d'antimoine est très peu soluble dans l'eau et insoluble dans les solvants organiques. Il s'exprime en bases fortes et en solutions acides. Les complexes d'acides poly antimoniaux sont produits dans des solutions acides, tandis que les antimoniates sont formés dans des solutions basiques.

Ses principales caractéristiques physiques sont les suivantes:

- Masse molaire : 291.52g/mole
- Point de fusion : 656°C (en l'absence d'oxygène).
- Point d'ébullition : 1425°C (la substance se sublime partiellement avant d'atteindre Cette température
- Densité : 5,2 (cubique) ; 5,67 (orthorhombique)
- Tension de vapeur : 133 Pa à 574°C
- Densité de vapeur (air = 1) : 19,8 à $1\ 560^\circ\text{C}$. [3]

I-8-6 Intérêt du verre de Sb_2O_3 :

L'intérêt porté à la synthétisation des verres d'oxyde d'antimoine réside essentiellement dans :

- ❖ Température de synthèse aux alentours de $700\text{-}900^\circ\text{C}$, suffisamment basse comparativement aux verres d'oxyde de silice ou les températures atteignent 1700°C .
- ❖ Procède de synthèse classique à l'air comparativement aux verres fluorés qui passe par plusieurs étapes et nécessite parfois l'utilisation de boites à gants.

- ❖ Durabilité chimique et pas d'effet de toxicité comparativement à ses rivaux As_2O_3 ou TeO_2 .
- ❖ Qualité optique optimale puisque les verres de Sb_2O_3 sont transmissibles jusqu'à $8\mu\text{m}$ dans le spectre d'infrarouge et présentent des indices de réfraction supérieures à deux, ce qui laisse place à plusieurs applications.
- ❖ Application comme matériaux actifs ou passifs : Laser, amplificateur
- ❖ Une bonne stabilité thermique. [6]

I.9 Rappel historique sur les verres d'oxyde d'antimoine:

L'oxyde d'antimoine a été connu depuis longtemps comme un agent de finition et de coloration dans les verres de silice et borosilicates pour améliorer leurs transparences dans l'infrarouge, comme un retardateur de flamme et catalyseur dans les usines de polyptères et de matières plastiques et également comme un opacifiant dans la céramique et l'émail. En 1928, Zacharianen a prédit que cet oxyde est un formateur de verre.

Kordes en 1939 fut le premier qui a obtenu des fragments des verres de Sb_2O_3 , par usage d'une hypertrempe d'un bain rapidement amené à la fusion.

Depuis, plusieurs tentatives de vitrification d'oxyde d'antimoine pur effectuées par plusieurs auteurs avaient abouti sans l'ajout de formateur classique de verre principalement la silice. On cite par exemple les travaux de Massada et al qui ont échoué d'obtenir aucun verre de Sb_2O_3 pure.

Brogen et Kigh. Moe en 1956 ont pu former un verre Sb_2O_3 pure, 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. La vitrification avait pu être causée par la présence de certains polluants préalablement dans l'eau.

Hédéen et Kind ont obtenu des systèmes ternaires $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}$ avec ($\text{R}=\text{Na}, \text{K}$).

D'autres systèmes ternaires virent le jour avec l'utilisation de 5% mol de bore tels que $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}$ ($\text{R}=\text{Na}, \text{K}, \text{Li}$). Des binaires tels que $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Ti}_2\text{O}_3$, $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Cs}_2\text{O}_3$ ont démontré leur qualité dans l'optique infrarouge.

Depuis 1984, les verres d'oxyde d'antimoine halogénés furent attribués à Dubois avec la mise en œuvre des systèmes binaires $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-R}_m\text{X}_n$ (avec R : cation monovalent ou divalent, X : $\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ou I); dont le verre $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbCl}_2$ possède des qualités meilleures.

Simultanément Ahmed et Holland présentèrent les verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbCl}_2\text{-ZnCl}_2$. Quant à la contribution du laboratoire des matériaux photoniques dirigé par le Pr. Marcel Poulain plusieurs compositions de verres d'oxyde d'antimoine ont été mises en évidence. Ainsi, Michel Poulain pour sa part à mis en évidence $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-CuI-PbCl}_2$ (ou PbBr_2 , ou PbI_2), ou d'autres combinaisons d'oxyde d'antimoine et les halogènes incluant PbCl_2 et d'autres chlorures, les phosphates de sodium et d'antimoine.

Des recherches ont été aussi menés sur la combinaison $\text{TeO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ qui ont mis en évidence les performances de ces verres dans l'optique non linéaire et l'amplification optique.

Récemment M.T Soltani a présenté et étudié de nouveaux verres à base d'oxyde d'antimoine avec l'addition d'oxydes alcalins ou les oxydes alcalino-terreux et un troisième oxyde comme (ZnO , CdO , WO_3 , MoO_3 , ou PbO). D'autres systèmes alkali antimoniate comme $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O}$ a été exploré pour l'optique infrarouge et présente une bonne stabilité thermique.

A raison de leur bonne solubilité aux terres rares, des investigations sur le dopage des verres d'antimoine ont été mené pour la possibilité d'utiliser ces verres dans les amplificateurs optique.[25]

I.10 L'oxyde de cuivre CuO :

Le CuO présente une structure cristalline monoclinique de groupe d'espace C2/c . Chaque atome de cuivre (respectivement d'oxygène) possède quatre proches voisins d'oxygène (respectivement de cuivre): les atomes de cuivre sont au centre d'un rectangle d'oxygène, tandis que les atomes d'oxygène sont au centre d'un tétraèdre de cuivre déformé (**Figure I.5**).

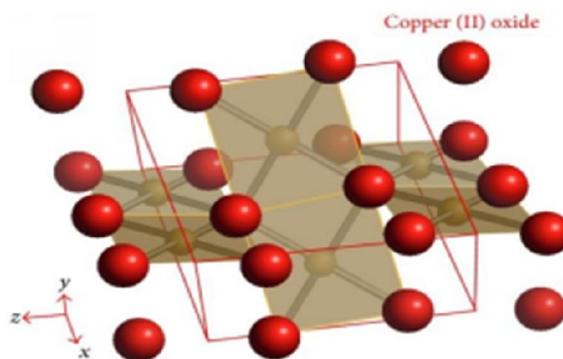


Figure I.5 : Représentation schématique de la maille élémentaire de CuO .

L'oxyde CuO est un semi-conducteur naturellement de type p avec une bande interdite de 1,4 eV et un gap indirect. Il est antiferromagnétique avec un moment magnétique local par maille unitaire de $0,60 \mu_B$. L'oxyde CuO a des propriétés similaires à celles des cuprites supraconducteurs à haute température, mais n'est composé que de liaisons Cu-O. L'oxyde CuO est utilisé dans les capteurs de gaz, dans les piles solaires et comme catalyseur [28]. À cause de sa faible symétrie, le CuO présente des propriétés ferroélectriques [29]. Il est encore utilisé comme agent de polissage des verres optiques ou comme pigment.

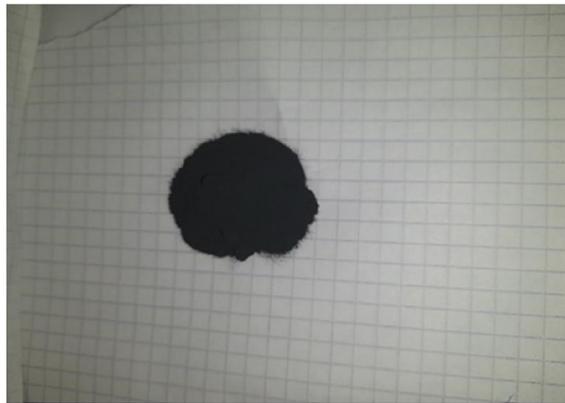


Figure I.6: Oxyde de cuivre poudre CuO

Bibliographique :

- [1] S.Satta, Mémoire de fin d'étude en Master, université de Biskra, (2014).
- [2] J.Zarzycki, Les verres et l'état vitreux, Masson, Paris, (1982).
- [3] L.Beddiar, Mémoire de magister de l'université de Biskra, (2012).
- [4] F.Goumeidane, Thèse de doctorat de l'université de Biskra, (2012).
- [5] W. H. Zachariasen, J. Amer. Chem. Soc., 54, 3841 (1932).
- [6] M.T.Soltani, Thèse de doctorat de l'Université de Biskra,(2005)
- [7] H.Guezzoun , Mémoire de magister de l'Université d'Ouargla (2012)
- [8] J. F. Bednarik. J. A. Neely, Glastech. Ber. 55(6), 126 (1982)
- [9] E. Kordes, Z. Phys. Chem., B43, 173 (1939).
- [10] A. Winter, Verres et Réfract., 9, 147 (1955).
- [11] S.Gacem, Mémoire de Master de l'université de Biskra (2016).
- [12] Y. Asma, Mémoire de Master,de l'université de Biskra, (2014).
- [13] S. Mellaoui, Mémoire de Master de l'université de Biskra (2014).
- [14] Ab.Bachire, Mémoire de magister de l'Université de BADJI MOKHTAR-ANNABA (2012).
- [15] Pr .N.EL Jouhari , Introduction à la technologie verrière.
- [16] A.Belhadj, A.Hassaine, Mémoire de Master de l'université de Biskra (2019).
- [17] M. T. Soltani, A. Boutarfaia, R- Makhoulfi, M- Poulain, J. Phys. Chem. Solids, 64(12), 2307 (2003).
- [18] B. Dubois, H. Aomi, J. J. Videau, J. Portier, P. Haggemuller, Mat. Res. Bull., 19, 1317 (1984).
- [19] B. Dubois, J. J. Videau, M. Couzi, J. Portier, J. Non Cryst. Solids, 88, 355 (1986).
- [20] R.E. d'Araujo, C.B. d'Araujo, G. Poirier, M. Poulain, Y.Messaddeq, Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 4694.
- [21] S. Parmentier, Thèse de l'Université de Limoges (2010).

- [22] R. H. Doremus, Glass Science, Library of Congress Cataloging in Publication Data, (1994).
- [23] Videau Jean-Jacques et Le Flem Gilles CNRS, Université de Bordeaux, (2010).
- [24] R.Slatnia, I.Ouamane, Mémoire Master de l'université Biskra (2020)
- [25] A. Belhadj, A.Hassaine, Mémoire Master de l'université Biskra (2019)
- [26] M.Ladaouri, Mémoire de Master de l'université de Biskra, (2016).
- [27] I.Kharchi, B.Hafayed, Mémoire de master de l'université de Biskra, (2020).
- [28] K.Jiang, W.Yang, K.Vachet, "Interaction between oxidized nanoparticles and biomolecules of the bacterial cell envelope as examined by infrared spectroscopy" Journal of surfaces and colloids. 2010 .26.18071-18077.
- [29] B. Fatsiha, D.Lamia, Mémoire de master de l'Université Abderrahmane. MIRA Bejaia, (2016).

Chapitre II

Synthèse de verre et techniques Expérimentaux

II-1 Introduction :

Ce chapitre décrit la méthode de synthèse et de création d'émulsions vitreuses ainsi que les principales techniques expérimentales de caractérisation utilisées dans ce travail de thèse.

II.2 Synthèse des verres :**II.2.1 Produits de départ :**

Les matériaux utilisés dans la fabrication des échantillons de verre sont sous forme de poudre.

- ✓ Oxyde d'antimoine Sb_2O_3 .
- ✓ Carbonate de lithium Li_2CO_3 .
- ✓ Carbonate de sodium Na_2CO_3
- ✓ Carbonate de potassium K_2CO_3
- ✓ Oxyde de cuivre CuO .

Les caractéristiques physicochimiques des oxydes utilisés sont :

Produit de départ	Masse molaire (g/mol)	Densité (g/cm ³)	Température de fusion (°C)
Sb_2O_3	291.5	5.2	656
Li_2CO_3	73.891	2.11	720
K_2CO_3	138.205	2.428	891
Na_2CO_3	105.988	2.54	851
CuO	79.545	6.31	1326

Tableau II.1 : Les caractéristiques physicochimiques des oxydes.

II.2.2 Choix du creuset :[1]

- **Creuset en carbone de verre:** le verre est synthétisé dans des creusets à base de carbone pour des mesures optiques. Il n'y a jamais de dégradation chimique présente dans les crochets de silice et de verre carbonate. Après nettoyage, ils sont réutilisés dans une solution d'acide fluorhydrique. Les tubes sodocalciques se déforment lors de la synthèse du verre; Ils sont jetés après utilisation

- **Creuset en silice** : Ces creusets sont utilisés pour des proportions d'oxydes alcalins supérieures à 40% (mol) dans la composition du verre. La fusion de ces verres nécessite des temps de chauffe relativement importants ce qui laisse un taux de 5% (mol) au maximum de SiO_3 présent dans la composition du verre.
- **Creuset en sodocalcique** : Ces creusets sont utilisés généralement dans l'étape d'exploration de nouveaux domaines vitreux. Si la fusion du mélange n'est pas atteinte on fera recours aux creusets de silice, qui peuvent résister à des températures de fusion supérieure à 1200°C laquelle température maximale que pourra atteindre la flamme du bec benzène. Une analyse par dispersion atomique à révéler un taux inférieur à 3.5% (mol) de SiO_3 introduit lorsque la fusion du verre dépasse 5 minutes.



Figure II.1: Creuset en verre sodocalcique [1]

II.2.3 La Synthèse :

La masse du verre a été fixée de 3g. Il y a trois échantillons :

- 1^{er} échantillon : Sb_2O_3 , Li_2CO_3 et CuO sont pesés des produits de départ à l'aide d'une balance de type Kern (figure II .2). Le mélange est ensuite mis directement dans les creusets de verre sodocalciques. Les composés alcalins ajoutés (oxyde de lithium Li_2O) sont sous forme de carbonate (Li_2CO_3) qui donnera lieu après fusion à Li_2O par libération de CO_2 .



Figure II.2 : Sb_2O_3 , Li_2CO_3 , CuO

- 2^{ème} échantillon : Sb_2O_3 , K_2CO_3 et CuO sont pesés des produits de départ à l'aide d'une balance de type Kern (figure II.3). Le mélange est ensuite mis directement dans les creusets de verre sodocalciques. Les composés alcalins ajoutés (oxyde de Potassium K_2O) sont sous forme de carbonate (K_2CO_3) qui donnera lieu après fusion à K_2O par libération de CO_2 .



Figure II.3 : Sb_2O_3 , K_2CO_3 , CuO

- 3^{ème} échantillon : Sb_2O_3 , Na_2CO_3 et CuO sont pesés des produits de départ à l'aide d'une balance de type Kern (figure II.4). Le mélange est ensuite mis directement dans les creusets de verre sodocalciques. Les composés alcalins ajoutés (oxyde de Sodium Na_2O) sont sous forme de carbonate (Na_2CO_3) qui donnera lieu après fusion à Na_2O par libération de CO_2 .

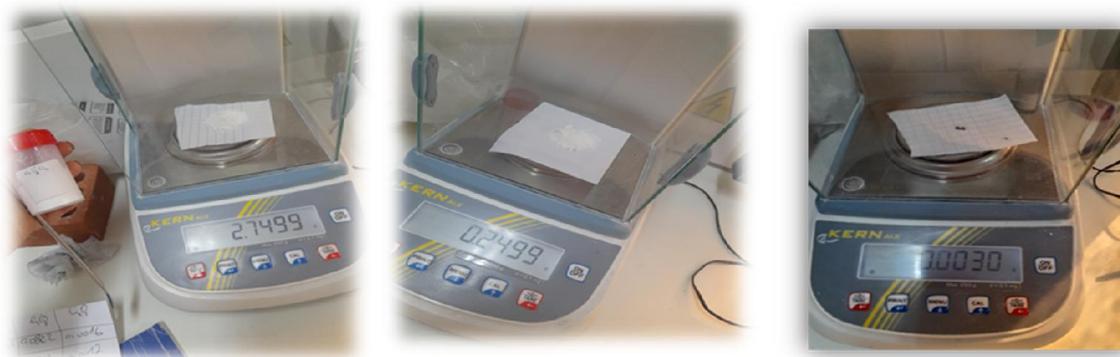


Figure II.4 : Sb_2O_3 , Na_2CO_3 , CuO

II.2.4 Fusion du verre: [2]

Sur une flamme d'un réchauffeur de benzène, le creuset est chauffé à des températures proches de 900°C . Les oxydes de lithium, potassium et sodium ajoutés sous forme des carbonate sont remplacés par des composés contenant de l'oxygène lorsque du CO_2 est libéré, visible sous forme de fumée après chauffage dans le bain de fusion. Le temps de cuisson global, visible à travers la crème, est d'environ 4-5 minutes. Cela permet l'homogénéisation du fondu, la disparition des bulles d'air visibles et la dissolution de toute la poudre empilée le long des bords du creuset. Le fondu est ensuite versé sur une plaque en treillis. La vitesse à laquelle l'eau chaude est refroidie détermine la vitesse à laquelle les matériaux de verre sont formés. Deux types de trempage sont généralement utilisés pour cela :

- La fondue liquide est versée sur une plaque en treillis et rapidement stratifiée avec une autre plaque. Le produit final sera une lamelle de verre de 0,5 mm d'épaisseur.
- Le liquide fondu est versé sur une assiette de lactose qui a été préalablement chauffée à une température proche de la température de transition vitreuse (T_g), puis il est immédiatement refroidi à $T_g - 20^\circ\text{C}$. L'ensemble du processus prend environ quatre heures.
- Pour obtenir du verre massif d'épaisseurs proches de 20 mm, nous avons utilisé le mode trempage (ii).



Figure II.5 : Bec benzène utilisé dans la synthèse des verres.

II.2.5 Recuit des verres :

Après l'obtention du verre, il y a un procédé thermique appelé recuit ING qui permet d'éliminer les contraintes résiduelles. En réchauffant le verre à une température proche de la température de transition vitreuse T_g-10 (260°C) dans un four pendant un temps suffisant (6 heures). Permettre la suppression des contraintes précoces qui causent la fissuration et la fracture du verre. Le verre est ensuite graduellement refroidi dans le robinet jusqu'à température ambiante. La longueur et la température du réchauffage sont déterminées par la composition de base du mélange initial.[3]

Figure II.6:Four Nabertherm 1250°C

II.2.6 Polissage du verre:

Pour des mesures élastiques et optiques précises, des échantillons très lisses et surtout des surfaces parallèles sont nécessaires. Tous nos verres ont été polis manuellement à l'aide de polisseuses. La première étape consistait à utiliser une machine de polissage du type MINITECH 233 (voir Figure II.5) avec une série de papiers abrasifs de gradation (désignés «240», «400», «800», «1200» et «2400», du plus grossier au plus fin). Nous avons utilisé une machine de polissage différente appelée le Cube pour obtenir un état de surface de haute qualité. Dans le cas présent, le polissage a été effectué à l'aide de poudre d'aluminium diluée dans de l'eau distillée. La poudre a une taille de particules de 0,04 mm.[2]



Figure II.7 : polisseuse MINITECH 233.

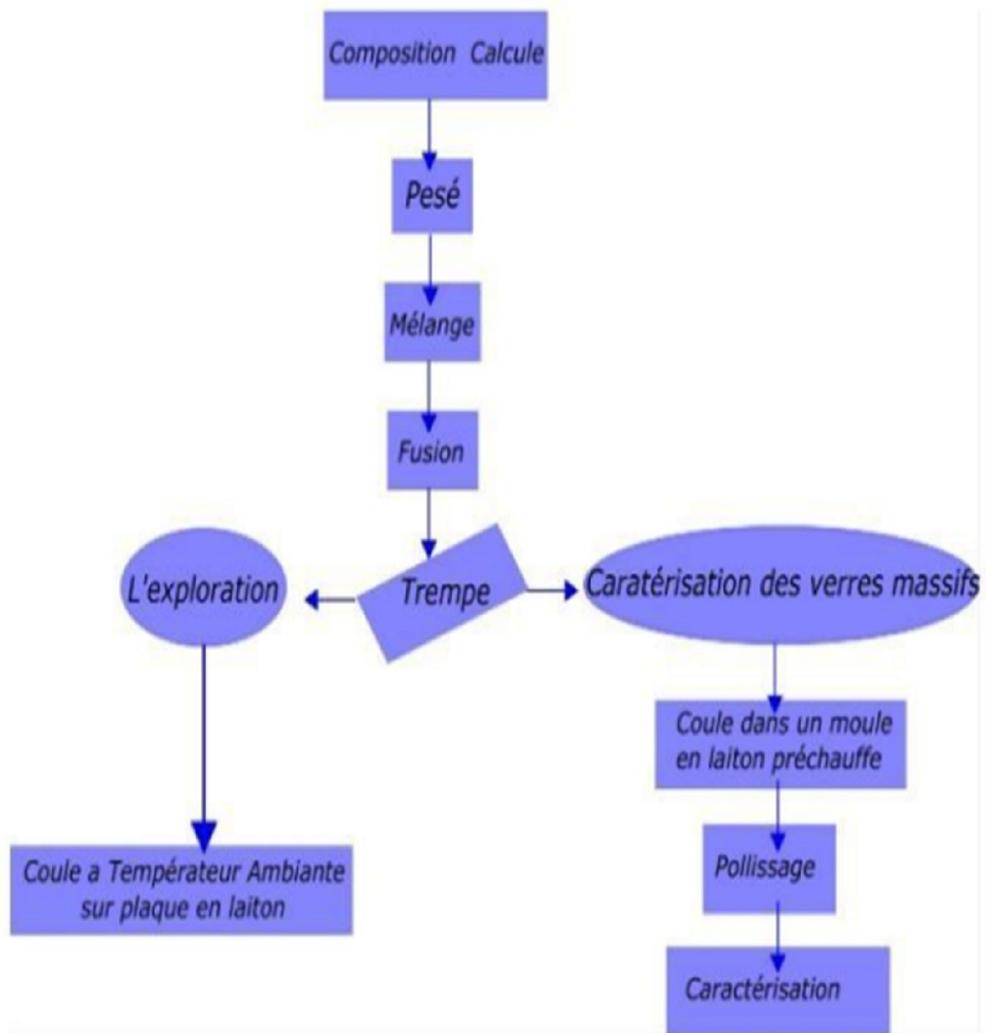


Figure II.8: Résumé de synthèse de verre SKC, SLC, SNC. [5]

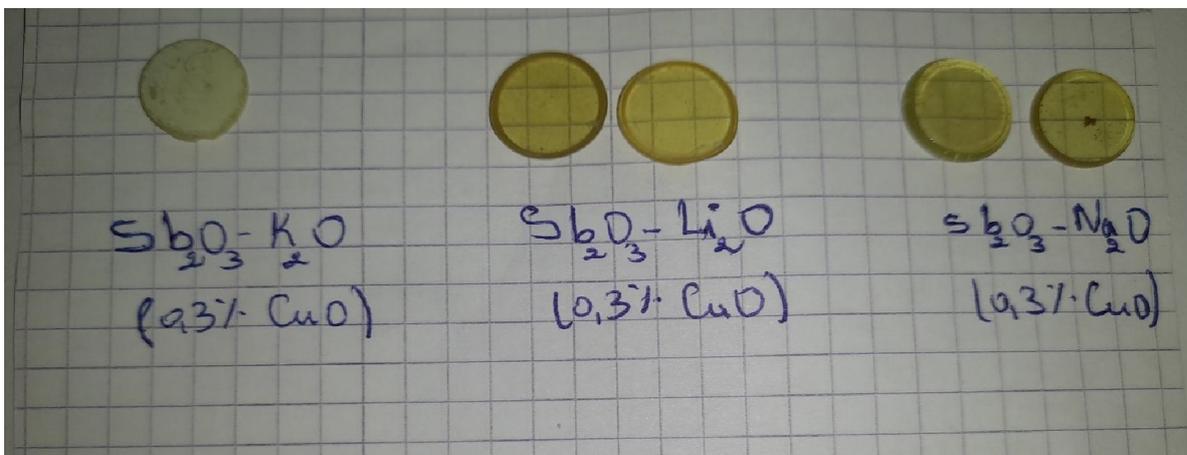


Figure II. 9: Les verres étudiés SKC, SLC, SNC.

II-3- Les méthodes de caractérisation du verre :**II-3-1 Analyse thermique (Calorimétrie différentielle à balayage) « DSC » :**

Le DSC est un outil qui peut être utilisé pour analyser le comportement thermique des matériaux en mesurant l'absorption ou la perte de chaleur. Cette méthode est basée sur l'idée que la température de l'échantillon devrait augmenter régulièrement au fur et à mesure du flux thermique. (vitesse de chauffe =10°C); Ce flux thermique est directement proportionnel à la capacité calorifique du verre à une température donnée

En effet, l'échantillon et un corps inerte (référence) sont placés dans deux capsules identiques, scellées et mises en contact avec des thermocouples à l'intérieur de la cellule du dispositif (**voir figure II.11**). Les deux capsules sont chauffées à l'aide d'un profil de chauffage analogique avec une atmosphère contrôlée et une augmentation constante de la température. La plus petite différence de température entre la référence et l'échantillon est enregistrée et compensée par un système de compensation de puissance qui maintient les deux capsules à la même température.

Cette différence thermique représente l'énergie nécessaire pour provoquer un changement physique ou chimique (accident thermique) dans l'échantillon. Un phénomène exothermique ou endothermique, respectivement, est représenté par un flux thermique qui entraîne la libération ou l'absorption de chaleur. Pour éviter toute réaction entre le matériau étudié et l'atmosphère du laboratoire, les analyses sont effectuées sous balayage d'un gaz inerte tel que l'argon. Les informations quantitatives de cette technique ne peuvent être obtenues que si l'appareil est correctement calibré.

Nous avons utilisé cette méthode pour analyser les caractéristiques thermiques de nos échantillons de verre.[13]



Figure II.10: Calorimétrie Différentielle à Balayage DSC SETARAM evosys.

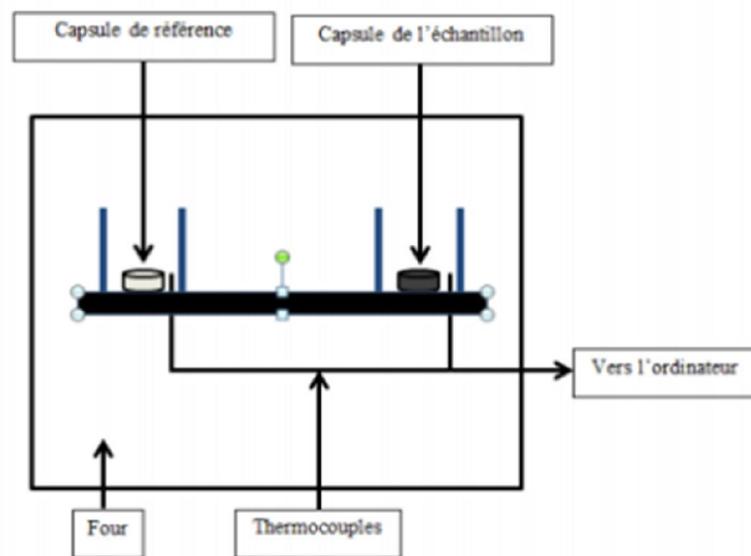


Figure II.11 : Schéma d'une cellule DSC. [7]

II-3-2 La spectroscopie UV :

L'absorption optique repose sur l'interaction des radiations lumineuses avec la matière dans le domaine spectral de l'UV-visible et proche infrarouge.[4]

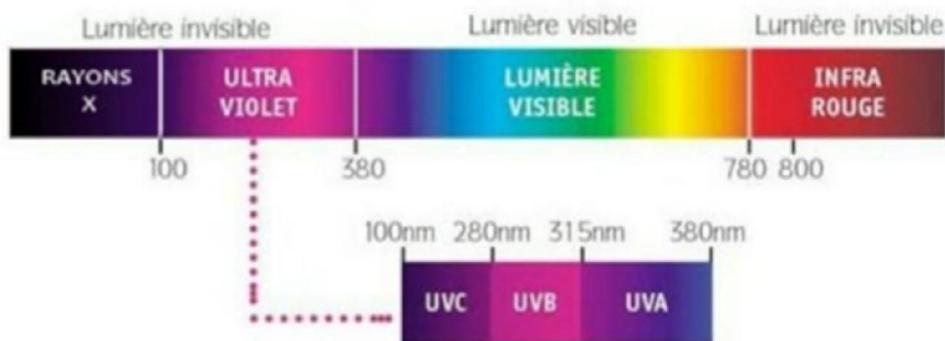


Figure II.12 : Schéma pour la spectroscopie UV. [5]

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.[6]

II-3-2-1 Principe de la spectroscopie UV :

Les spectromètres UV-visible comportent une source de lumière suivie d'un monochromateur, d'un compartiment pour placer les échantillons, puis d'un dispositif de réception associé à un dispositif de traitement des données permettant au final le tracé d'un spectre. Les spectres sont enregistrés en utilisant un spectromètre Perkin-Elmer UV-VISNIR. Cet appareil est piloté par un ordinateur utilisant un logiciel UV Winlab (Perkin Elmer), permet d'étudier l'absorption sur un large domaine spectral s'étendant de 200 nm (ultraviolet) jusqu'à 3200 nm (proche infrarouge). L'échantillon se présente sous forme d'un verre poli, d'épaisseur de quelques millimètres.[5]



Figure II.13: L'appareil de type Perkin-Elmer pour la spectroscopie UV.[5]

II-3-3 Spectroscopie infrarouge :

L'impact des vibrations des différents niveaux d'énergie est mis en évidence par la spectroscopie infrarouge. Cette méthode permet l'analyse et l'identification de molécules complexes en fonction de leur caractéristique d'absorption infrarouge. Dans cette méthode, l'énergie infrarouge entrante fait vibrer les liaisons covalentes entre les atomes et les molécules. Comme il y a beaucoup de forces à travailler dans les liaisons entre les atomes de diverses masses. [8]

La base de la spectroscopie infrarouge est l'altération du moment dipolaire électrique causée par les modes vibratoires distincts des groupements de réseaux fondus. Le résultat de ce changement de dipôle de moment électrique est l'absorption des ondes électromagnétiques.[9]

Selon le terme, la vibration d'une particule dans un matériau présente son absorption maximale à une certaine longueur d'onde :

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

Avec c : vitesse de la lumière dans le vide

μ : Masse réduite des vibrateurs

k : constante de force de la liaison

Les unités structurales présentes dans le cristal qui comprennent les mêmes entités sont généralement utilisées pour expliquer les bandes de vibration du verre. Le spectre IR d'un verre peut être reproduit de manière satisfaisante en utilisant les fréquences et intensités des bandes de cristaux en capitalisant sur la similitude entre l'origine des modes vibratoires dans les verres et les cristaux. Les spectres du verre et des cristaux voisins correspondants sont typiquement

semblables, avec un élargissement systématique de la bande pour le système de fenêtre. L'analyse par spectroscopie infrarouge est souvent effectuée en mode transmission. [10]

II-3-4 Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier FTIR :

La spectroscopie infrarouge est l'étude de la répartition en fréquence du rayonnement émis, absorbé ou diffusé par une substance. La spectroscopie donne ainsi des informations sur la structure de la substance qui émet ou absorbe.

Elle concerne essentiellement les interactions résonnantes d'une onde électromagnétique avec les modes polaires. Elle couvre le domaine des fréquences infrarouges, typiquement de 12500 à 10 cm^{-1} . La spectroscopie infrarouge (IR) permet l'étude des matériaux grâce à l'observation des vibrations moléculaires dans le domaine $10\text{-}12500\text{ cm}^{-1}$. On peut distinguer trois sous domaines à l'intérieur de cette gamme d'énergie :

L'IR lointain, compris entre 10 et 400 cm^{-1} (soit 1000 à $25\text{ }\mu\text{m}$), pour l'étude plus spécifique des rotations moléculaires.

Le moyen IR, compris entre 400 et 4000 cm^{-1} (soit 25 à $2,5\text{ }\mu\text{m}$), pour l'observation des niveaux vibrationnels de la molécule.

Le proche IR, compris entre 4000 et 12500 cm^{-1} (soit $2,5$ à $0,75\text{ }\mu\text{m}$) communément utilisé pour l'observation de certaines transitions électroniques. Dans notre travail, et pour déterminer la fenêtre de transmission optique, les mesures en spectroscopie infrarouge ont été réalisées à la température ambiante en transmission à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier Perkin Elmer Spectrum Two fonctionnant entre 8000 et 400 cm^{-1} ($1,25\text{ }\mu\text{m}$ - $25\text{ }\mu\text{m}$). [12]



Figure II.14 : Spectrophotomètre FTIR Perkin Elmer Spectrum Two. [3]

II.3.4.1 Principe de fonctionnement du spectromètre FTIR :

Dans un spectromètre infrarouge, le faisceau infrarouge provenant de la source IR est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une

fréquence différente. Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi de la lame séparatrice vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique. Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme (l'interférogramme est la somme de toutes les fréquences du faisceau), c'est à dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier (figure II.5). En fait, il existe plusieurs techniques utilisées par la spectroscopie vibrationnelle infrarouge. Il s'agit des modes non destructifs :

- Technique de Transmission qui est une technique quantitative
- Technique de Réflexion (Sphère) qui est une technique qualitative
- Et la troisième technique dite technique ATR

Cependant, le mode destructif est la technique des pastilles de KBr. Pour caractériser nos échantillons on a utilisé deux techniques, celles de transmission et des pastilles de KBr. L'appareil utilisé pour la technique des pastilles KBr est un spectromètre Perkin-Elmer FTIR, fonctionnant dans une gamme de nombre d'onde comprise entre 400 et 4000 cm^{-1} . Les échantillons sont pastillés à l'aide d'une mini presse dans du bromure de potassium KBr de pureté spectroscopique à raison de 4 mg de produit pour 160 mg de KBr. Pour la technique de transmission, le spectromètre infrarouge utilisé est un Bruker Tensor 37 FTIR à transformée de Fourier équipé d'une source émettant dans le domaine de 4000 à 400 cm^{-1} .

Le compartiment de l'échantillon est maintenu sous air sec pour éviter les absorptions dues à la vapeur d'eau. Pour les échantillons SNB on a utilisé un autre spectromètre infrarouge, microspectromètre d'absorption infrarouge à transformée de Fourier Perkin Elmer R Spectrum GX. Cette étude a pour but d'analyser le comportement des ions OH⁻ dans le verre en fonction de la composition des matrices vitreuses (**figure II.15**). [11]

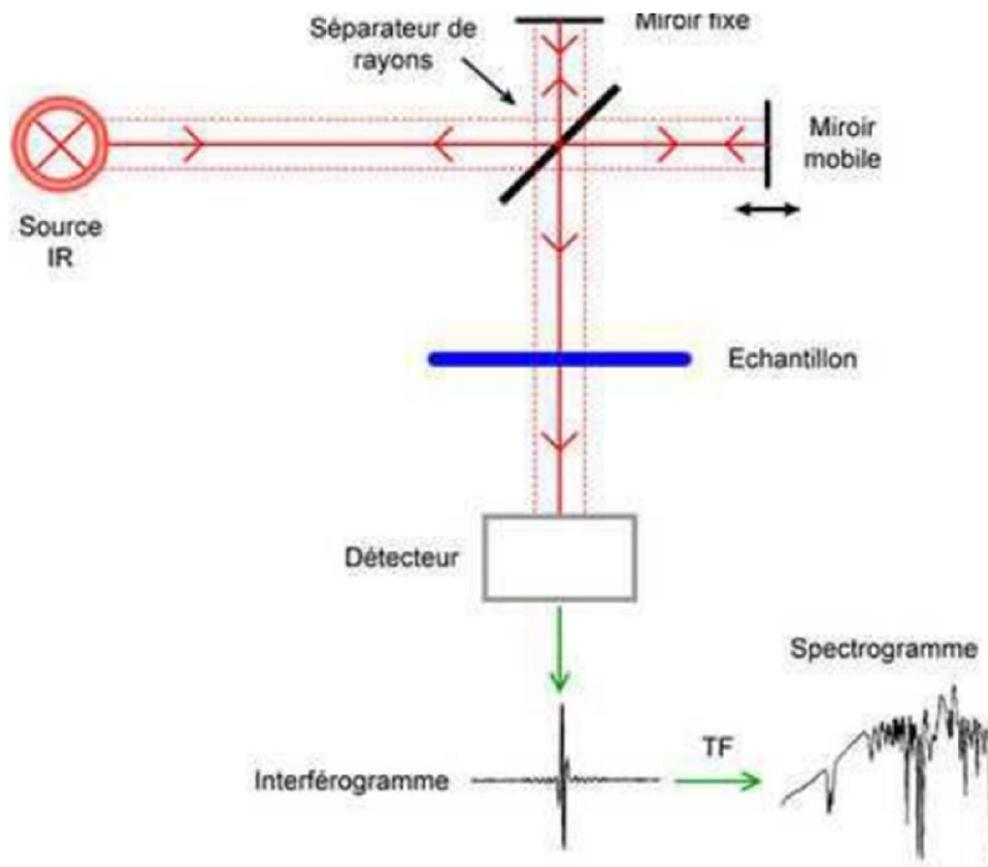


Figure II.15: Principe de fonctionnement d'un spectromètre FTIR.[11]

Bibliographique :

- [1] S. Houhou, thèse de magister université de Biskra,(2012).
- [2]M.Nouadji, de Thèse Doctorat de l'Université Mohamed Khider Biskra,(2012).
- [3] A. Belhadj, A.Hassaine, Mémoire de Master université de Biskra, (2019).
- [4]S MIHI, Thèse Doctorat Université de Biskra, (2019).
- [5]K.Bouguetitiche, Z.Benouamane, Mémoire de Master Université de Biskra, (2020).
- [6]I-J. Zarzycki, Les verres et l'état vitreux, Masson, Paris, (1982).
- [7]M. Baazzouzi, Thèse Doctorat, Université de Biskra, (2014).
- [8]M. Csele, Fundamentals of light sources and laser, Wiley-Interscience publication (2004).
- [9]L.Baddiar,Mémoire de magistère Université de Biskra, (2012).
- [10] V.Nazaball, Thèse de l'Université de Bordeaux I, (1999).
- [11] K.Ouannes, Thèse doctorat, Université Biskra, (2015).
- [12] S.Houhou, thèse de doctorat de l'université de Biskra, (2021).
- [13] M Soltani, M Hamzaoui, S Houhou, HTouiri, L Bediar, A Ghemri, ..Acta PhysicaPolonica A 123 (2), 227-229

CHAPITRE III

Résultats et discussions

III-1 Introduction :

Ce chapitre traite de l'étude de verre à base d'oxyde d'antimoine. À cet objectif, nous avons choisi un oxyde à base d'antimoine et les oxydes alcalins M_2O ($M : Li, K, Na$), connus sous les noms de systèmes en $80Sb_2O_3-20K_2O$, $80Sb_2O_3-20Li_2O$ et $80Sb_2O_3-20Na_2O$ (0.3%CuO).

Nous allons résumer toutes les mesures des caractéristiques de ces verres dans ce chapitre:

- les mesures des températures caractéristiques des verres par la technique de DSC.
- Spectroscopie UV-Vis.
- Le spectre d'Infrarouge.
- Le spectre FTIR pour l'étude de la structure des verres.

III-2 Synthèse des verres :

Pour la mesure des propriétés thermiques et optiques nous avons élaboré des échantillons de verre dans le système binaire $80Sb_2O_3-20M_2O$ ($M : K, Li, Na$) dopé par CuO (0.3%). La synthèse des verres a été faite dans des creusets en tubes de verre sodocalcique.

Les verres sont étiquetés SMC ($S = Sb_2O_3$, $M = Li_2O, K_2O, Na_2O$ et $C = CuO$) et la concentration molaire de CuO 0.3%. La nomenclature et les compositions des verres étudiés sont indiqués dans le **tableau III.1** suivant :

Echantillon %/ Molaire	Sb₂O₃	CuO	K₂CO₃	Li₂CO₃	Na₂CO₃
SKC	80	0.3	20	--	--
SNC	80	0.3	--	--	20
SLC	80	0.3	--	20	--

Tableau III.1 : La nomenclature et les compositions des verres étudiés SKC, SNC, SLC.

III-4 Méthode de caractérisation de verre :

III-4.1 Analyse thermique(DSC) :

En utilisant la calorimétrie à balayage différentiel (DSC), les températures caractéristiques et le critère de stabilité thermique des émulsions de verre produites dans les systèmes $80\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Na}_2\text{O}$, $80\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Li}_2\text{O}$, $80\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{K}_2\text{O}$ (0.3% CuO), ont été déterminés.

Pour éliminer tout risque de contamination de la cellule du calorimètre, les échantillons de verre ont été broyés en poudre puis mis dans des capsules d'aluminium scellées. Les mesures ont été effectuées à partir de la température ambiante jusqu'à 500°C avec une augmentation de température de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ sous atmosphère contrôlée.

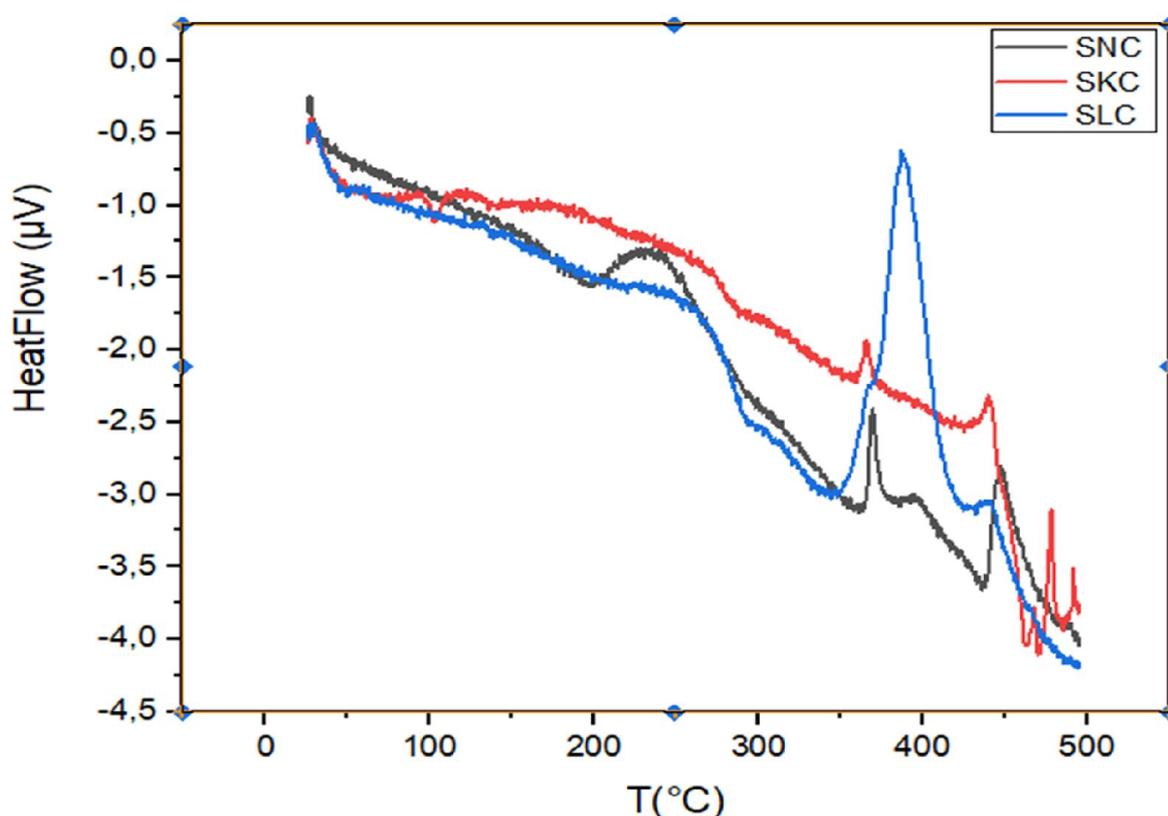


Figure III.3 : Courbe de DSC des verres (SKC, SLC, SNC).

Les températures caractéristiques T_g , T_p et T_x sont tirées des courbes de la (Figure III.3) du (tableau III.2), ainsi que les valeurs du facteur de stabilité thermique $\Delta T = T_x - T_g$, pour les verres étudiés dans le système binaire.

Tableau III.2 Températures caractéristiques pour compositions vitreuses dans le système 80 Sb₂O₃-20Li₂O, 80Sb₂O₃-20Na₂O, 80Sb₂O₃-20K₂O (0.3%CuO).

composition vitreuse (en % molaire)	T _g (°C)	T _x (°C)	T _p (°C)	ΔT (°C)= T _x -T _g
SNC	205.7	360,69	386.05	154.99
SKC	240.33	356.11	370.43	115.78
SLC	210.1	340	390	129.9

- T_g : température de transition vitreuse.
- T_x : température de début de cristallisation.
- T_p : température au sommet du pic de cristallisation.
- T_x-T_g : facteur de stabilité thermique.

Les courbes de DSC pour les verres de composition système SMC (M : N, K, L) sont présentées dans la **figure III.3**. Les mesures sont faites jusqu'à la température 500 °C, alors que la température de fusion du verre située au-delà de 550 °C n'est pas atteinte pour tous les verres. Les valeurs de la température de transition vitreuse T_g, qui marque le passage de l'état solide à l'état liquide surfondu du verre, sont mesurées au point d'inflexion de la courbe; la température de début de cristallisation T_x et la température de maximum de pic de cristallisation T_p sont récapitulées dans le **tableau III.2**. Les pics exothermiques sur les courbes de DSC caractérisent la cristallisation du verre. La température de début de cristallisation T_x correspond au moment où les germes de cristallisation commencent à croître rapidement. Le matériau à ce moment-là voit sa viscosité augmentée et perd ses propriétés de transparence. Pour les verres SN20 la courbe de DSC montre l'existence d'un seconde pic exothermique qui indique la cristallisation de deux phases cristallines.

D'après les données du **tableau III.2**, on observe que la température de transition vitreuse T_g de verre SK est la plus grande, $T_{gN} < T_{gL} < T_{gK}$ ce qui laisse présager une évolution structurale. Ces températures caractéristiques donnent accès à un critère de stabilité thermique d'un verre. Pour cela on mesure l'écart entre la température de transition vitreuse et la température de début de cristallisation : $\Delta T = T_x - T_g$. Plus l'écart entre T_g et T_x est grand, plus le verre est stable. On dispose alors d'une marge de sécurité pour la mise en forme des verres (moulage, fibrage).

Les changements de la température de transition T_g et le critère de stabilité thermique ΔT sont illustrés dans la **figure III.3**. D'après le **tableau III.2**, tous les verres presque possèdent un $\Delta T > 100^\circ\text{C}$ ce qui veut dire que ces verres sont très stables face à la cristallisation. Les verres binaires à base d'oxyde d'antimoine (Sb_2O_3) ont déjà été étudiés par Soltani [8], Houhou [1], Hamzaoui [6]. Le verre le plus stable SNC avec $\Delta T = 154.99^\circ\text{C}$

III-4.2 Spectroscopie UV-Visible :

Les mesures ont été effectuées à partir de spectroscopie UV-Vis à température ambiante l'aide d'un appareil d'UV-Vis, dans l'intervalle [200nm-1100nm] sur des échantillons de verre d'une épaisseur de 1 à 3 mm avec des faces parallèles. La **figure (III.8)** représente les spectres de transmission UV-Visible des différents échantillons.[1]

III-4-2.1 Le spectre d'absorbance de verre dopée au CuO :

Sur les spectres de la **figure III.4** on ne distingue pas des bandes d'absorption pour tous les verres dopés au cuivre SK SL SN, les bandes qui correspondent à l'absorption de photons des ions Cu^{2+} dont la longueur d'onde coïncide avec les écarts énergétiques entre le niveau fondamentale et les différents niveaux de la configuration 3d de l'ion cuivre.

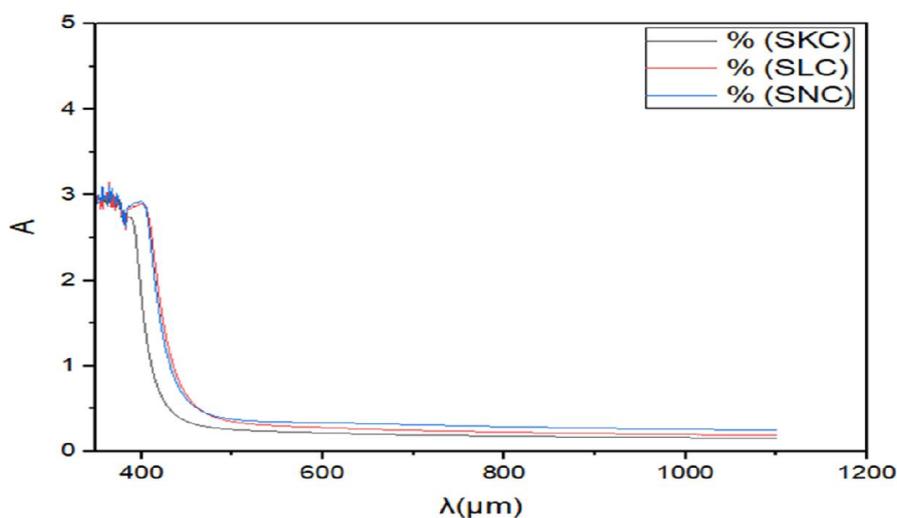


Figure III.4 : Les spectres d'absorption d'UV-Vis des verres SK, SLC, SNC.

La cause de disparition des bandes d'absorption de Cu^{2+} peut être que le pourcentage de dopage 0.3% ne suffit pas ou il faut utiliser un autre oxyde de cuivre.

III-4-2.2 Le spectre de transmittance de verre dopée au CuO :

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

La **figure III.5** montre les spectres de Transmittance de verres $80\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Na}_2\text{O}$, $80\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{K}_2\text{O}$, $80\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Li}_2\text{O}$ dopés avec 0.3%Cu.

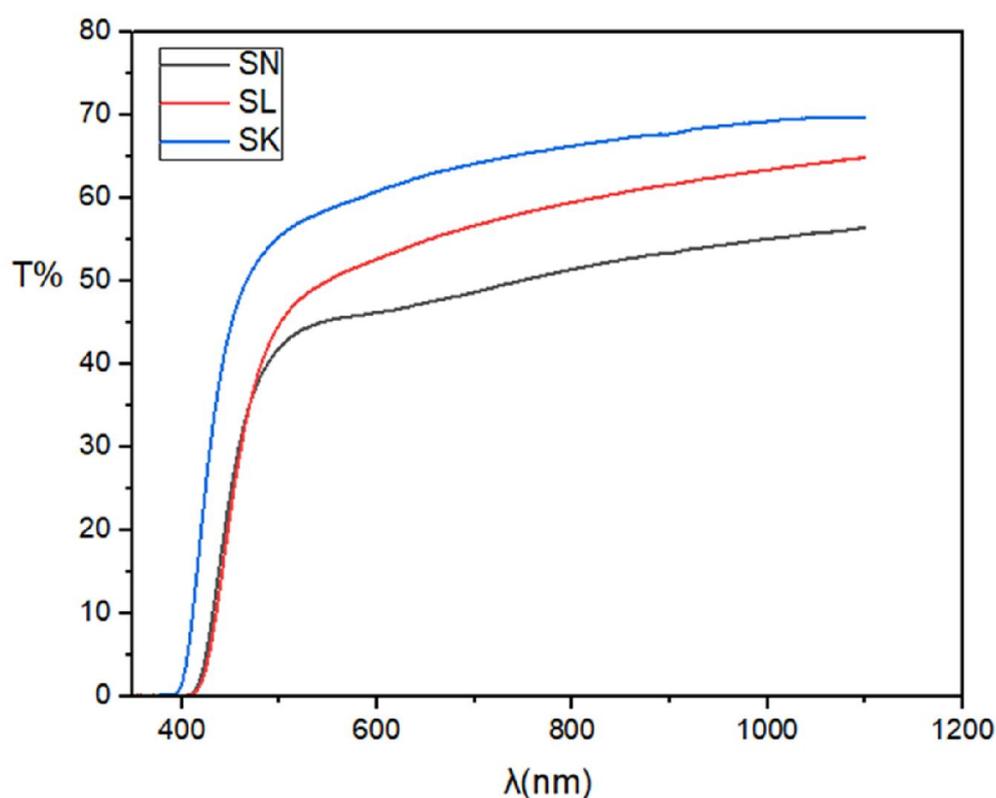


Figure III.5 : Les spectres de transmittance d'UV-Vis des verres (SKC, SLC, SNC).

Les frontières d'absorption des verres d'antimoine sont situées dans l'intervalle [403-502nm], donc ces verres sont opaques au rayonnement ultraviolet et à expliquer la couleur jaunâtre des échantillons transparents. [3]

➤ Calcul du gap optique :[4]

La valeur de la longueur d'onde associée au gap optique (λ_g) est déterminée par la méthode de l'absorption optique dans le visible. λ_g correspond à la longueur d'onde pour laquelle le

coefficient d'absorption du matériau atteint 10 cm^{-1} . Le coefficient d'absorption est alors déterminé par l'équation suivante :

$$\alpha = (1/x) \ln I_0 / I$$

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

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

Le **Tableau III.3** : illustre les valeurs de la longueur d'onde et de l'énergie correspondant à l'intervalle optique des différents échantillons.

Echantillon	Longueur d'onde de coupure λ (nm)	Energie de gap E_g (ev)
SKC	463.37	2.67
SNC	494.57	2.51
SLC	496.31	2.50

Des travaux antérieurs indiquent que l'énergie du gap optique de Sb_2O_3 vitreux est égale à 3,8(ev) [2], ainsi l'addition des oxyde alcalins SM (M : K, Na, Li) décale la limite d'absorption vers les grandes longueurs d'ondes, on a constaté que l'énergie de gap optique (E_g) passe de 2.67 à 2,50(ev) pour un taux de 20%(mole) de Li_2O , Na_2O et K_2O .

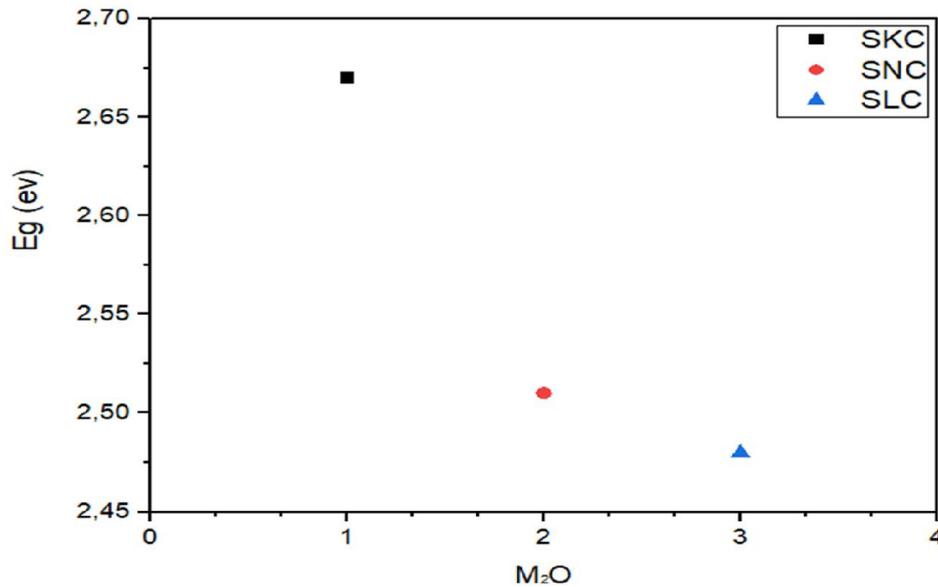


Figure III.6 : Variation d'énergie de gap des verres (SKC, SLC, SNC).

D'après les résultats obtenus sur la **figure (III.6)** et le **tableau (III.3)** :

- ✚ La frontière de coupure pour le verre SK est plus grande que les autres verres.
 - Par conséquent, une énergie de gap la plus grande $E_g = 2.67$ eV.
- ✚ Mais en ce qui concerne les verres SL et SN, nous voyons une augmentation de longueurs d'ondes :
 - Donc diminue l'énergie de gap E_g SL = 2.50 eV et E_g SN = 2.51 eV.

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

Deux facteurs de déstabilisation seront pris en compte :

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

L'oxyde d'antimoine Sb_2O_3 joue le rôle de formateur dans le réseau vitreux par contre l'oxyde alcalin K_2O , Li_2O , Na_2O jouent le rôle de modificateur dans le réseau. Alors on peut dire que ce dernier est responsable de construire des oxygènes non pontant par rupture la liaison oxygène-métal. [8]

Le potassium on le rayon atomique le plus grand et le lithium on le plus petit pourrait être la cause de cette résultat.

III-4.3 Spectroscopie infrarouge :

III-4-3.1 Spectre de transmittance infrarouge :

Les mesures en spectroscopie IR ont été réalisées à la température ambiante en transmission à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier Spectrum Two de Perkin Elmer couvrant le domaine proche et moyen infrarouge opérant entre 4000 et 400 cm^{-1} (2,5 et 25 μm), sur des échantillons à face parallèles de 1 à 3 mm d'épaisseur. [9]

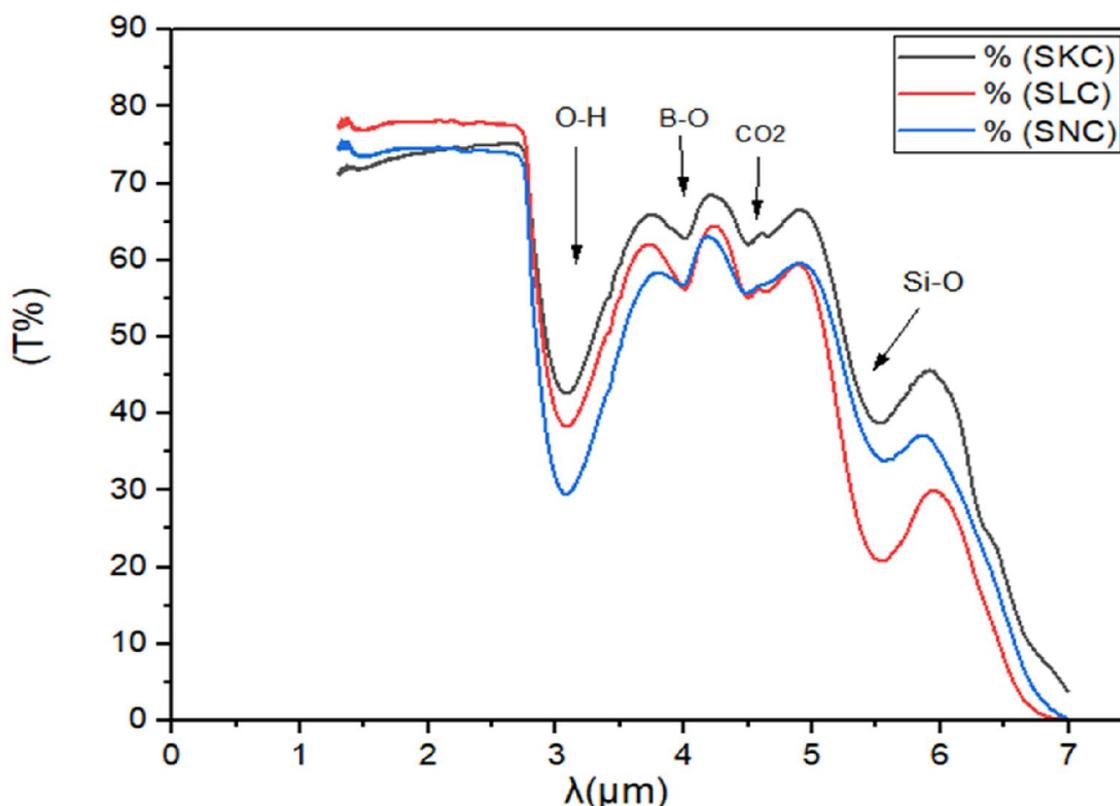


Figure III.7: Spectres de transmittance infrarouge des verres (SKC, SLC, SNC).

La figure (III.7) présente les spectres infrarouges de différents échantillons.

Ces verres sont transparents jusqu'à 7,2 μm . Tous les spectres montrent quatre bandes d'absorption :

- ✓ la première bande qui se localise à 3 μm , est due à la présence de groupement hydroxyyles de type O-H, indiquant une présence des molécules d'eau dans nos verres.
- ✓ La deuxième bande à 3.9 μm est due aux vibrations B-O, provenant de la contamination du bain de fusion avec l'oxyde de Bore des creusets utilisés.
- ✓ Une troisième bande à 4,5 μm représente une petite perturbation de la transmission est due au CO2 qui provient généralement de l'atmosphère de la cellule de mesure du spectrophotomètre

- ✓ En fin, la bande présente à $5,4 \mu\text{m}$ est due aux vibrations Si-O, provenant de la contamination du bain de fusion avec la silice des creusets utilisés.

Dans tous les spectres, on remarque que la transmission maximale est limitée à un taux 78-70%. Cette limite est due à l'indice de réfraction supérieur à 2 pour ces verres et la qualité optique des verres qui n'est pas satisfaisante puisque les verres élaborés renferment quelques défauts (bulles d'aires et cristallite) lorsqu'ils sont vus au microscope. [7]

III-5 Analyse de structure :

III-5.1 Spectre FTIR : [1]

Les spectres FTIR des deux variétés de l'oxyde d'antimoine Sb_2O_3 sont représentés dans la **figure (III.8)**. Les deux spectres sont vraisemblablement différents. La variété de Sb_2O_3 sénarmontite (qui est la poudre de Sb_2O_3 de départ) présente les modes de vibration ν_1 (952cm^{-1}), ν_2 (600cm^{-1}), ν_3 (710cm^{-1}) et ν_4 (485cm^{-1}). Alors que le spectre de la variété valentinite (qui représente la forme cristalline de la poudre après fusion) présente un changement vers les petites longueurs d'ondes ν_1 (690cm^{-1}), ν_2 (539cm^{-1}), ν_3 (590cm^{-1}) et ν_4 (463cm^{-1}) correspond au spectre de Sb_2O_3 valentinite. L'assignement des différentes bandes de l'oxyde d'antimoine sénarmontite est :

- ❖ ν_1 (952cm^{-1}) bande due aux vibrations symétriques d'élongations.
- ❖ ν_2 (600cm^{-1}) bande due aux vibrations symétriques de flexion.
- ❖ ν_3 (710cm^{-1}) bande due aux vibrations d'élongations doublement dégénérer.
- ❖ ν_4 (485cm^{-1}) bande due aux vibrations de flexion doublement dégénérer de l'unité II.

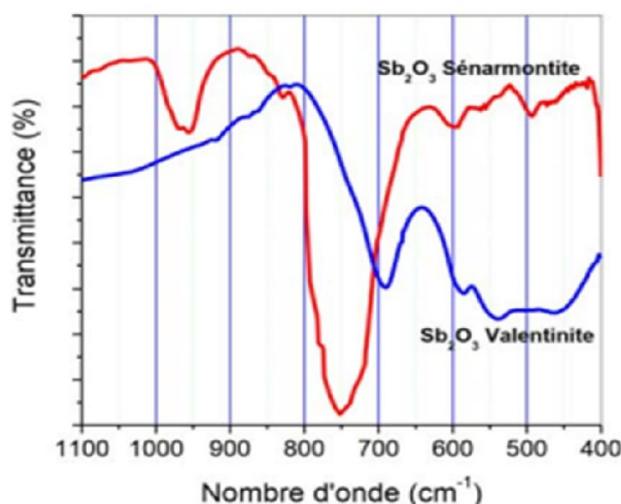


Figure III.8 : Spectres infrarouges de Sb_2O_3 sénarmontite et valentinite.

Typiquement, les bandes d'absorption des verres sont situées dans la gamme $[400-1200\text{cm}^{-1}]$. Cette gamme de fréquences est connue sous le nom d' « empreinte digitale » car on y trouve pratiquement toutes les bandes spectrales fondamentales des éléments chimiques. La **figure (III.9)** illustre bien cette zone du spectre.

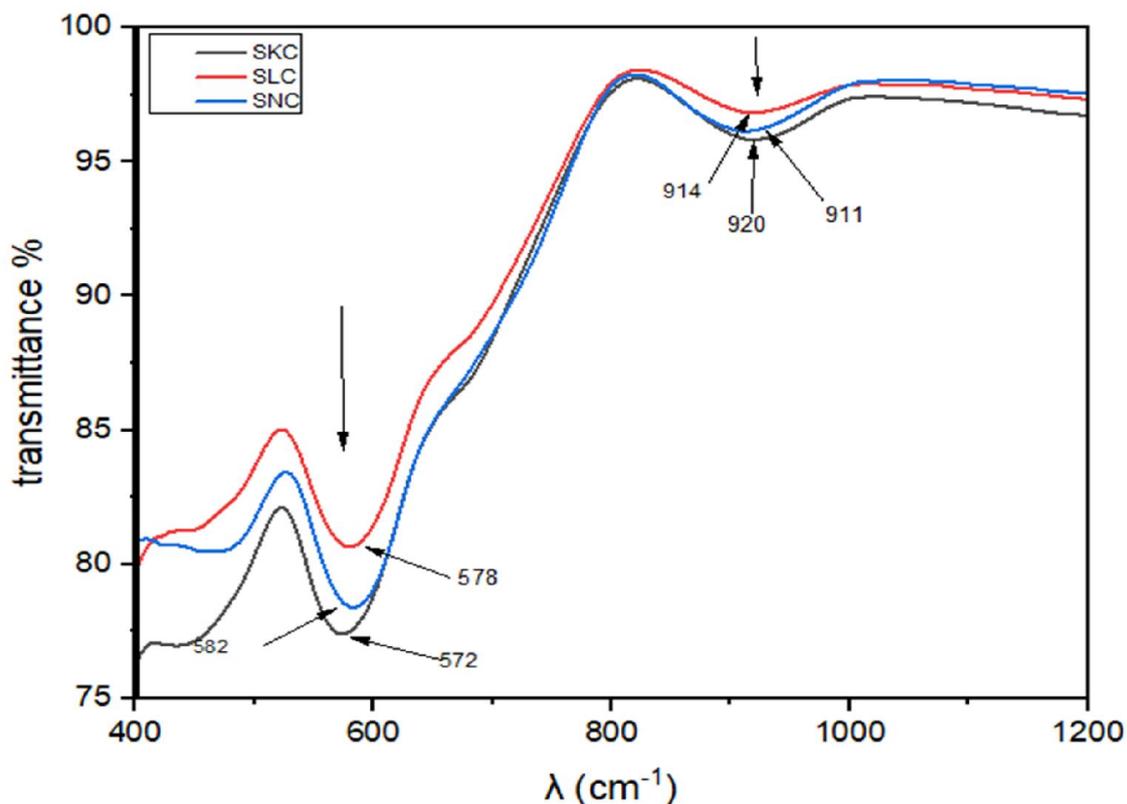


Figure III.9: Spectres FTIR des Verres SMC dans la région (1200-400 cm^{-1}).

Les courbes de la figure (III.9) montrent 2 bandes :

- On peut remarquer dans les trois échantillons de verre il y'a trois bandes de vibration de Sb-O dans l'intervalle $[572-582\text{ cm}^{-1}]$ qui représentent l'émergence d'un ensemble de valentinite Sb_2O_3 .
- on peut voir trois bandes de vibration Si-O dans les trois échantillons de verre aux intervalles $[911-920\text{ cm}^{-1}]$.
- Les spectres FTIR des verres développés sont représentés à la **Figure III-9**. Ils concernent des verres à concentration M_2O (M : K, Na, Li)=20%, qui est celui du Sb_2O_3 , est presque identique à celui de l'oxyde d'antimoine pur (cristallisé), bien que les bandes d'absorption soient beaucoup plus larges. L'inclusion d'alcalin provoque l'effet de l'élargissement de bande. [7]

- ✚ Dans les verres d'oxyde d'antimoine la structure est basée sur des ternaire formées de pyramide trigonale $[SbO_3]$. [1]

Les verres	Positions des bandes	
	Sb-O	Si-O
SKC	572	920
SLC	578	914
SNC	582	911
Assignement	Vibration Sb-O de cisaillement de l'unité cristalline $[SbO_3]$	Vibration Si-O d'élongation

Tableau III.4 : Les bandes de vibration de spectre infrarouge FTIR.

Bibliographique :

- [1] S. Houhou, thèse de doctorat de l'université de Biskra, (2021).
- [2] M.Gahmous, K.Mataar, Mémoire de Master université Biskra, (2021).
- [3] S. Houhou, thèse de magister université de Biskra, (2012).
- [4] C.Rouag, Mémoire de Master de l'université de Biskra, (2021).
- [5] M.T.Soltani, Thèse de doctorat de l'université de Biskra, (2005).
- [6] M.Hamzaoui, thèse de doctorat de l'université de Biskra, (2013).
- [7] M Soltani, M Hamzaoui, S Houhou, H Touiri, L Bediar, A Ghemri, ..Acta PhysicaPolonica A 123 (2), 227-229.
- [8] A. Belhadj, A.Hassaine, Mémoire de Master université de Biskra, (2019).
- [9] MT Soltani, A Boutarfaia, R Makhloufi, M Poulain. Journal of Physics and Chemistry of Solids 64 (12), 2307-2312, 2003.

Conclusion générale

Les chercheurs se sont intéressés à l'oxyde d'antimoine, qui est un composant des verres à oxyde lourd, en raison de sa facilité de synthèse, sa stabilité chimique et thermique supérieure, sa faible énergie photonique et sa grande portée de transmission infrarouge. Au laboratoire de recherche sur les matériaux de l'université de Biskra, de nouveaux verres stables dans le système $[\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}, \text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}, \text{Li}_2\text{O}]$ (0.3% CuO) ont été créés en utilisant la méthode traditionnelle de synthèse.

- ✓ Notre détermination de la T_g pour tous les verres développés, basée sur les mesures DSC, montre que les verres d'antimoine étudiés dans ce travail sont extrêmement stables à la cristallisation.
- ✓ A partir de l'étude des propriétés optiques (spectroscopie UV-vis et le gap optique), les résultats ont montré que toute l'addition de Na_2O et Li_2O correspond à une diminution de la valeur gap optique.
- ✓ Dans notre étude du spectre infrarouge, les verres sont transparentes jusqu'à 7,2 avec la présence de quatre bandes d'absorption causées par des impuretés: dues aux vibrations des groupes OH ($\lambda=3\mu\text{m}$), B-O ($\lambda=3.9$) CO_2 ($\lambda=4,5\mu\text{m}$), Si-O ($\lambda=5.4\mu\text{m}$).
- ✓ Dans les verres d'oxyde d'antimoine la structure est basée sur des ternaire formées de pyramide trigonale $[\text{SbO}_3]$.

Résumé

Les chercheurs se sont intéressés à l'oxyde d'antimoine que l'on trouve dans les oxydes de verre lourds en raison de sa basse température synthétique, de sa méthode conventionnelle de synthèse à base d'air, de sa durabilité chimique sans effets nocifs et de sa qualité optique idéale. Un indice de réfraction élevé et une portée de transmission infrarouge.

De nouveaux systèmes de fenêtres ont été mis en évidence en utilisant le processus de développement traditionnel. Elle impliquait des verres binaires dans des systèmes de $Sb_2O_3-M_2O$, ($M=Na, K, Li$), dopés avec du CuO .

Nous avons étudié leurs propriétés optiques :

- ❖ Les spectres d'absorption UV-Visible des verres dopés au CuO (0.3%) ne suffit pas ou il faut utiliser un autre oxyde de cuivre.
- ❖ L'augmentation de T_g et facteur de stabilité (T_x-T_g) ce qui explique l'augmentation de la cohésion du verre. .
- ❖ De plus, l'étude vibrationnelle par la spectroscopie FTIR a montré que la structure de ces verres est basée sur des pyramides trigonales [SbO_3].

Abstract

The researchers looked at the antimony oxide found in heavy glass oxides because of its chemical durability without harm full effects and its ideal optical quality. High refractive index and infrared transmission range.

New window systems have been highlighted using the traditional development process. It involved binary glasses in $Sb_2O_3-M_2O$ systems, ($M=Na, K, Li$), doped with CuO .

We studied the optical properties:

The UV-Visible absorption spectra of glasses doped with CuO (0.3%) is not sufficient or another cop peroxide must be used.

The increase in T_g and stability factor (T_x-T_g) which explains the increase in the cohesion of the glass..

In addition, the vibrational study by FTIR spectroscopy has shown that the structure of these glasses is based on trigonal pyramids [SbO_3].