



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des Sciences Exacte
Département des Sciences de la Matière

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine des Sciences de la Matière
Filière de Chimie
Chimie des matériaux

Réf. : Entrez la référence du document

Présenté et soutenu par :
Zoubiri Fatima

Le : 03-06-2025

Etude Spectroscopique de verre d'antimoine dopé au terre rare

Jury :

Mr	Makhloufi Sofiane	M.C.A	Université Med Khider-Biskra	Président
M ^{me}	Ferhati Samiha	M.A.A	Université Med Khider-Biskra	Examinatrice
M ^{me}	Houhou Salima	M.C.B	Université Med Khider-Biskra	Rapporteuse

Année universitaire : 2024/2025

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier et glorifier en premier, Dieu le tout puissant pour m'avoir donné la force et la possibilité d'accomplir ce travail.

*Je remercie mon encadreur **Pr. HOUHOU SALIMA** pour l'attention qu'il m'a apportée, 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.*

L'amour et le soutien de mes parents restent un port de sécurité et de sérénité dans ma vie, dans les meilleurs moments et dans les pires. Qu'ils trouvent dans ces quelques lignes l'expression de mes sincères gratitude et reconnaissances.

Je voudrais également remercier mes proches et mes amis pour leur écoute, leur présence et leur confiance ainsi que tous ceux et celles qui ont permis l'élaboration de ce travail en me livrant leur témoignage et leur expérience.

DEDICACES

Dédier ma remise de diplôme et ma joie :

A qui Dieu a confié prestige et dignité ... A celui qui m'a appris à donner sans attendre ... A qui je porte son nom avec fierté ... J'espère que Dieu prolonge ta vie ... Mon cher père.

Et à mon ange dans la vie... Au sens de l'amour et au sens de la tendresse et dévouement ... au sourire de la vie et au secret de l'existence A qui sa supplication était-elle le secret de mon succès ... Ma chère maman.

Et mes Frères Mohamed, Said, Zoubir.

A tous mes amis.

A toute la famille.

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

ZOUBIRI FATIMA

Sommaire

Liste des figures	I
Liste des tableaux	III
Introduction générale	02
Bibliographique	05
Chapitre I : Généralité sur les verres	
I.1 Introduction	07
I.2 Historique	07
I.3 Définition du verre	08
I.4 Différentes familles des verres	09
I.4.1 Verre naturel	09
I.4.2 Verre artificiel	09
I.4.2.1 Verres d'halogénures	09
I.4.2.2 Verres métalliques	10
I.4.2.3 Verres de chalcogénures	10
I.4.2.4 Verres d'oxydes	10
I.4.2.5 Verre d'oxydes lourds	12
I.5 La structure des verres	12
I.5.1 Les formateurs	13
I.5.2 Les modificateurs	14
I.5.3 Intermédiaire	15
I.6 L'état vitreux (amorphe) et l'état cristallin	16
I.7 Propriétés du verre	18
I.7.1 Propriétés optiques	18

I.7.2 Propriétés électrique	18
I.7.3 Propriétés mécaniques	18
I.7.4 Propriétés thermiques	19
I.8 L'oxyde d'antimoine	19
I.8.1 Définition	19
I.8.2 Structure d'oxyde d'antimoine	20
I.8.3 Propriétés des verres d'antimoine	20
I.8.4 Intérêt de verre d'oxyde d'antimoine	21
Bibliographique	23
Chapitre II : Synthèse des verres et méthodes de caractérisation	
II.1 Introduction	26
II.2 Procédure expérimentale	26
II.2.1 Produits de départ	26
II.2.2 Choix du creuset	27
II.2.3 Synthèse	27
II.3 Méthodes de caractérisation des verres	31
II.3.1 Diffraction aux rayons X (DRX)	31
II.3.1.1 DRX des matériaux cristallins et vitreux	32
II.3.2 La densité	33
II.3.3 Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier FTIR	35
Bibliographique	39
Chapitre III : Résultats et discussions	
III.1 Introduction	41

II.2 Système (Sb₂O₃-PbO-Na₂O)	41
III.3 Domaine vitreux	42
III.4 Caractérisation	43
III.4.1 Diffraction aux rayons X (DRX)	43
III.4.2 La densité	44
III.4.3 La spectroscopie vibrationnelle en infrarouge FTIR	46
Bibliographique	50
Conclusion générale	52

Liste des figures

CHAPITRE I : Généralité sur les verres		
Figure I.1	Spectre d'absorption par diffraction des rayons X du verre et d'un composé cristallisé.	09
Figure I.2	Verre multi composants.	13
Figure I.3	Représentation schématique plane de la structure de la forme vitreuse de SiO ₂ .	14
Figure I.4	Rupture d'un pont Si-O-Si par introduction d'un oxyde modificateur de réseau Na ₂ O.	15
Figure I.5	Trioxyde d'antimoine.	19
Figure I.6	Structure de (a) sénarmontite, (b) valentinite, (c) cervantite .	20
Figure I.7	Elément chimique antimoine.	21
CHAPITRE II : Synthèse des verres et méthodes de caractérisation		
Figure II.1	Balance KERN.	28
Figure II.2	Bec benzène de fusion.	29
Figure II.3	Four électrique isolab.	30
Figure II.4	Polisseuse Minitex 233.	30
Figure II.5	Résumé de synthèse de verre.	31
Figure II.6	Diffractomètre à rayons X de type Bruker D8 ADVANCE.	32
Figure II.7	Un exemple du modèle de diffraction des rayons X d'un matériau Cristallin.	33
Figure II.8	Un exemple de la trace d'un verre de DRX.	33
Figure II.9	L'appareillage utilisé de type OHAUS.	35

Figure II.10	Principe de fonctionnement d'un spectromètre FTIR.	37
Figure II.11	Génération du spectre FT-IR.	38
CHAPITRE III : Résultats et discussions		
Figure III.1	Photographie des échantillons du système SPN.	42
Figure III.2	Les verres de système $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO-Na}_2\text{O}$.	42
Figure III.3	Diffractogramme X du verre SPN3.	43
Figure III.4	Diffractogramme X de Sb_2O_3 – phases de valentinite et de sénarmontite.	44
Figure III.5	Variation de densité et volume molaire de verre SPN.	46
Figure III.6	Spectre infrarouge des verres de système $(90-x) \text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Na}_2\text{O-}x\text{PbO}$ ($x=0,10,20,30$) avec un échantillon dopé par 0.5% Dy_2O_3 .	47

Liste des tableaux

CHAPITRE I : Généralité sur les verres		
Tableau I.1	Classifications de ZACHARIASEN pour les oxydes.	16
Tableau I.2	L'état cristallin et l'état vitreux.	17
CHAPITRE II : Synthèse des verres et méthodes de caractérisation		
Tableau II.1	Les caractéristiques physicochimiques des oxydes.	26
CHAPITRE III : Résultats et discussions		
Tableau III.1	Nomenclature et compositions molaire des verres étudiés du système.	41
Tableau III.2	La densité et le volume molaire du verre SPN.	45

Introduction Générale

Introduction générale

Le verre est un élément présent dans notre vie de tous les jours. Ses nombreuses applications sont en constante évolution. Il est tellement omniprésent qu'on ne le remarque même pas. Il est probable que le verre soit le matériau synthétique le plus ancien connu de l'humanité. On estime que le verre a été découvert approximativement 5000 ans avant notre ère. La technologie de vitrage employée actuellement a conduit à des performances exceptionnelles et à la réalisation des limites théoriques. C'est exactement ce qui pousse à la quête de nouveaux matériaux pour aller encore plus loin dans tous les secteurs associés à l'optoélectronique, aux télécommunications, aux lasers médicaux et industriels, aux systèmes complexes...

Depuis les années 70, dans le but d'optimiser les performances techniques et économiques des systèmes de télécommunications existants, l'optique active et passive a connu une expansion significative. Ces recherches se focalisent principalement sur les verres d'oxydes, des matériaux privilégiés pour des applications aux longueurs d'onde de télécommunication (1,3 et 1,53 μm). Cependant, on note que ces verres ont des contraintes spécifiques : ils sont marqués par des énergies de phonon élevées et absorbent dans l'infrarouge à moyenne et longue distances. Dans le secteur de l'amplification optique, qui repose sur la photoluminescence des ions de terres rares, les verres oxydes sont employés comme matrices hôtes. L'augmentation de l'énergie des phonons conduit à une réduction du rendement de la photoluminescence. L'utilisation de ces derniers pour certains champs d'application est par ailleurs restreinte par leur opacité dans l'infrarouge moyen. [1]

Bien que les verres fluorés aient connu une certaine popularité à la fin du XXème siècle, l'attention se déplace de plus en plus vers les « verres d'oxydes de métaux lourds » ou HMOG (Heavy Metal Oxide Glasses), qui promettent des perspectives intéressantes. Comparativement aux verres traditionnels, ces derniers se distinguent par une énergie de phonon réduite, un indice de réfraction supérieur et un spectre de transmission infrarouge plus vaste. Ils ont des caractéristiques optiques non linéaires et peuvent servir de matériaux pour l'optique active. À l'heure actuelle, de nombreuses recherches ont été effectuées sur les verres

Introduction générale

à base de TeO_2 , tels que les verres multicomposants composés d'oxydes de gallium, de bismuth et de plomb. [2]

Dernièrement, les travaux de recherche se sont concentrés sur l'examen des verres riches en oxyde d'antimoine. Ces verres, mentionnés depuis plusieurs années, concernent divers domaines d'application dans le domaine de la science des matériaux. Ces verres se caractérisent par des propriétés photosensibles, ainsi que par des caractéristiques optiques non linéaires. Ces dernières sont associées à l'hyperpolarizabilité de la paire libre d'antimoine (III). Nous avons également réussi à créer des vitrocéramiques transparentes qui contiennent des nanoparticules de Sb métallique, provoquant un puissant effet non linéaire. [3]

Les terres rares sont employées en tant que dopants grâce à leurs multiples transitions dans le domaine visible et infrarouge, ainsi que leur sensibilité relativement faible à la matrice dans laquelle elles sont introduites. Dans le domaine des télécommunications, les verres dopés de terres rares sont employés comme des éléments actifs intégrés : les lasers et les amplificateurs optiques. L'analyse spectroscopique de ces verres révèle des détails concernant divers paramètres (probabilité de transition, durée de vie, section efficace d'absorption, section efficace d'émission...) qui sont essentiels pour la fabrication de ces éléments actifs. Par conséquent, de nombreuses études ont été menées sur d'autres matériaux susceptibles de posséder les caractéristiques optiques, spectroscopiques et thermomécaniques nécessaires à la fabrication d'un amplificateur optique. [4]

Dans cette recherche, nous abordons l'étude spectroscopique de verres d'antimoine dopés aux terres rares, plus précisément au dysprosium (Dy^{3+}). L'objectif principal est d'examiner l'effet de l'oxyde de plomb (PbO) sur les propriétés structurales et spectroscopiques des verres dans le système $(90-x) \text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Na}_2\text{O-xPbO}$, avec $(x=0,10,20,30)$. En complément, un échantillon particulier de composition $70\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Na}_2\text{O-}20\text{PbO}$ a été dopé avec 0,5 % en mol de Dy_2O_3 , afin d'étudier l'influence de ce dopage sur la structure du réseau vitreux.

Le mémoire est composé de trois chapitres :

- Au premier chapitre, nous donnerons quelques généralités sur les verres, en rappelant la définition, leur structure, leurs familles et l'oxyde d'antimoine.

Introduction générale

- Le second chapitre, nous présentons la description des différentes techniques de caractérisation des verres employées dans ce travail.
- Le troisième chapitre, rassemble les résultats des mesures et leurs interprétations.

Bibliographique

- [1] Ouannes, K. (2015), Etude structurale et spectroscopique des verres d'antimoine dopés par les terres rares trivalents Er^{3+} (Doctoral dissertation, Université de Mohamed Khider Biskra).
- [2] Dir, A., Taibi, Z., & Goumeidane, F. (2020), Synthèse et caractérisation des verres speciaux à base d'oxyde d'antimoine.
- [3] Ghenimi, A., Hezil, B., & Goumeidane, F. (2018), Etude des verres d'oxyde d'antimoine dopé par des lanthanides.
- [4] Hamzaoui, M. (2013), Verres d'oxydes lourds à base de Sb_2O_3 , exploration, caractérisation physico-chimiques et application al' amplification optique (Doctoral dissertation, Université de Mohamed Khider Biskra).

Chapitre I

Généralité sur les verres

I.1. Introduction

Le verre est un matériau naturellement présent dans l'environnement et utilisé par l'homme depuis des millénaires. Il occupe une place essentielle dans notre quotidien, que ce soit dans la vaisselle, l'architecture, l'emballage ou encore l'ameublement. Il se caractérise également par une grande stabilité chimique et mécanique, une atténuation modérée dans le domaine du visible et du proche infrarouge, ainsi qu'un indice de réfraction aisément modifiable. Ces atouts en font un élément clé dans des domaines technologiques de pointe, notamment les télécommunications optiques par fibre et les lasers. [1]

Ce premier chapitre vise à présenter les verres en général, en abordant d'abord leur histoire, puis en proposant une définition, une description de leur structure et un aperçu des principales familles existantes. Enfin, un rappel succinct est consacré à l'oxyde d'antimoine (Sb_2O_3), incluant sa définition, sa structure et ses propriétés.

I.2. Historique

Le verre fut l'un des premiers matériaux exploités par l'homme préhistorique pour confectionner des outils tranchants, notamment l'obsidienne, un verre volcanique composé d'environ 80 % de silice. La première production humaine de verre remonte à 12 000 ans avant J.-C., sous forme d'émaux servant à décorer les céramiques. Ensuite, vers 1500 avant J.-C., les flacons en verre furent élaborés grâce à la technique du noyau (un type de moulage), suivis par l'invention du soufflage au premier siècle. La fabrication du verre plat, quant à elle, fut mise au point en France au XVIIe siècle par coulée sur une table métallique. Ce procédé, amélioré par laminage et polissage, fut utilisé jusqu'à l'avènement de la technique du « float », qui consiste à couler le verre sur un bain d'étain, supprimant ainsi la nécessité du polissage et du laminage. Jusqu'au XXe siècle, la recherche scientifique s'est concentrée principalement sur la composition du verre. L'invention des instruments d'optique a permis des avancées significatives, notamment grâce à l'ajout d'oxyde de plomb pour accroître l'indice de réfraction ou encore l'introduction d'oxydes de bore et de phosphore pour diversifier les compositions des verres d'optique. Ce n'est que dans la seconde moitié du XXe siècle que l'étude de la structure du verre s'est véritablement développée, stimulée par l'émergence de technologies

Modernes intégrant des verres innovants, comme les fibres optiques pour les télécommunications ou la xérographie. [2]

I.3. Définition du verre

Il existe de nombreuses définitions du verre, mais la plus précise d'un point de vue scientifique est la suivante : « une substance solide dont l'agencement ne s'étend pas sur de longues distances ». En effet, la structure du verre ne s'organise pas au-delà de deux à trois fois la dimension de son unité élémentaire. Cette caractéristique a été confirmée expérimentalement par diffraction des rayons X et microscopie électronique en transmission (MET). Toutefois, cette définition reste partiellement aléatoire, car elle dépend de la taille du motif sous-jacent.

D'un point de vue structural, le verre est un solide amorphe. Son spectre de diffraction ne présente pas de raies discrètes, contrairement aux solides cristallins. Les larges bosses observées sur le spectre du verre résultent de distributions de raies liées au désordre dans sa structure. Cela contraste fortement avec un solide périodique comme $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$, dont le spectre de diffraction est caractérisé par de nombreuses raies fines et bien définies (voir la figure I.1).

Une autre définition repose sur le concept de réseau vitré : « Le verre est un assemblage de tétraèdres partageant des sommets communs, sans organisation à longue distance ». Cette description s'applique notamment à certains oxydes. Enfin, la définition la plus couramment acceptée est celle proposée par Jerzy Zarzycki en 1982 : « Le verre est un solide non cristallin qui présente le phénomène de transition vitreuse ». L'état physique correspondant est appelé l'état vitreux. Cette définition n'impose aucune contrainte sur le mode d'obtention du matériau vitreux. [3]

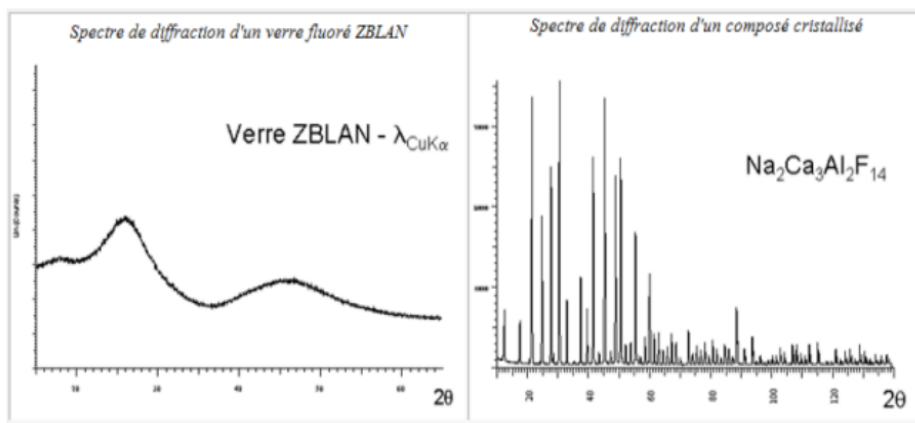


Figure I.1 : Spectre d'absorption par diffraction des rayons X du verre et d'un composé cristallisé.

I.4. Différentes familles des verres

I.4.1. Verre naturel

Les substances à l'état vitrifié sont rares dans la nature. Elles se forment généralement sous forme de verre volcanique ou lorsqu'un liquide atteint la surface d'une croûte solide et Subit un refroidissement rapide. Des exemples de ces matériaux incluent l'obsidienne et le Pechstein. [4]

I.4.2. Verre artificiel

Bien qu'un grand nombre de substances chimiques puissent servir à la fabrication du verre, seules quelques-unes ont une réelle importance pratique. Voici les principaux types de verre, accompagnés de leurs caractéristiques essentielles et de leurs principales applications. [3]

I.4.2.1. Verres d'halogénures

C'est une vaste famille de verres principalement constituée d'éléments halogènes tels que les fluorures, chlorures, bromures et iodures. Ces verres sont tous transparents dans l'infrarouge, bien que leur utilisation reste encore théorique. Leur transparence spectrale est influencée par les énergies de vibration moléculaire du réseau. En substituant l'oxygène par des éléments plus lourds comme le chlore, le fluor, l'iode ou le bore, on modifie leurs propriétés. Cependant, la majorité des verres d'halogénures sont chimiquement instables, à l'exception des verres de fluorures, qui possèdent de bonnes propriétés mécaniques et chimiques. [3]

I.4.2.2. Verres métalliques

Les premiers alliages métalliques amorphes ont d'abord été obtenus sous forme de couches minces. Cependant, le premier verre métallique issu d'une hypertrempe de liquide a été décrit en 1960 et concernait un alliage or-silicium.

Les verres métalliques se classent en deux grandes catégories :

1. Alliages métal-métalloïde : Ils associent un métal de transition (comme Au, Pd, Pt, Fe, Ni, Mn) à un métalloïde (Si, Ge, P, B). Parmi ces alliages, on peut citer $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$, $\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$ et le verre commercial $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}$

2. Alliages métal-métal : Ils sont constitués exclusivement de métaux, par exemple $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{35}$, $\text{Au}_{55}\text{Cu}_{45}$, $\text{Sn}_{90}\text{Cu}_{10}$, $\text{Zr}_{72}\text{Co}_{28}$, $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{50}$, $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$, ainsi que $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{30}\text{P}_{20}$.

Les verres métalliques font l'objet de nombreuses recherches en raison de leurs propriétés mécaniques exceptionnelles. L'une des caractéristiques les plus remarquables est leur grande résistance à la corrosion, ce qui les rend particulièrement adaptés à des applications en tant que revêtements anticorrosion. [5]

I.4.2.3. Verres de chalcogénures

Les éléments soufre (S), sélénium (Se) et tellure (Te) sont appelés chalcogènes. Ils ont la capacité de former du verre seul ou en combinaison avec des éléments du groupe IV (comme le germanium (Ge), le silicium (Si) et l'étain (Sn)) ainsi que du groupe V (tels que l'antimoine (Sb) et l'arsenic (As)). Ces éléments donnent naissance à des verres binaires, tels que As_2S_3 ,

As_2Se_3 ou GeS_2 , ainsi qu'à des verres ternaires, comme $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Ag}_2\text{S}$, $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Ag}_2\text{S}$ ou $\text{B}_2\text{S}_3\text{-Li}_2\text{S}$, qui présentent une large gamme de vitrification.

La majorité des verres chalcogénures sont opaques dans le spectre visible mais transparents dans l'infrarouge, jusqu'à environ 30 μm . Ils possèdent une température de ramollissement comprise entre 100 et 300 °C et une faible résistance chimique. Grâce à ces propriétés, ils sont principalement utilisés dans le domaine de l'optique infrarouge, notamment pour la fabrication de lentilles, de capteurs infrarouges et en xérographie. [6]

I.4.2.4. Verres d'oxydes

Le verre à oxyde est le plus ancien type de verre utilisé et reste le plus exploité industriellement. La majorité des verres sont composés d'oxydes ou de mélanges d'oxydes tels que SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 et As_2O_3 , et sont couramment désignés sous le terme de verres conventionnels. Représentant la plus grande famille de verres industriels, ils se distinguent par

leurs excellentes propriétés thermomécaniques et optiques ainsi que par leur bonne résistance chimique. [3]

a. Verres de silice

Parmi les verres d'oxydes, le verre de silice (SiO_2) se distingue par sa grande résistance thermique et sa durabilité chimique. Toutefois, sa température de fusion extrêmement élevée et sa structure exclusivement composée de liaisons covalentes fortes rendent son utilisation inadaptée au confinement des déchets nucléaires, ceux-ci ayant des difficultés à s'insérer dans son réseau vitreux. Néanmoins, l'étude de sa structure demeure essentielle, car la silice constitue le principal composant de la plupart des verres commerciaux. [7]

b. Verre de borate :

Les verres de borate sont constitués d'anhydride borique (B_2O_3), qui passe systématiquement à l'état vitreux lors du refroidissement. Cependant, en raison de son hygroscopicité (le verre de B_2O_3 étant très soluble dans l'eau), il n'est jamais utilisé seul en pratique. Il entre plutôt dans la composition de nombreux verres industriels.

Les verres de borate ont fait l'objet de nombreuses études en raison de leur température d'élaboration plus basse que celle des verres silicatés. Les boroaluminates du système $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ possèdent une isolation électrique élevée, ce qui leur confère des applications en électrotechnique.

Par ailleurs, la famille des borosilicates du système $80\text{SiO}_2\text{-}15\text{B}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Na}_2\text{O}$ est largement utilisée pour la fabrication des verres de Pyrex, Simax ou Vycor. Ces verres sont

Particulièrement prisés en chimie pour la verrerie de laboratoire en raison de leur faible coefficient de dilatation thermique (environ $3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) et de leur bonne résistance chimique. [8]

c. Verre de phosphate

Les verres phosphatés se distinguent des silicates par leur basse température de fusion, leur grande transparence dans l'ultraviolet et leur faible transmission dans l'infrarouge. Leur performance est particulièrement accrue lorsqu'ils sont dopés avec des ions de terres rares, comme l' Er^{3+} , ce qui en fait d'excellents candidats pour des applications nécessitant un gain élevé, notamment les amplificateurs optiques compacts. Toutefois, leur principal inconvénient réside dans leur faible durabilité chimique. Pour y remédier, il est possible de stabiliser la matrice phosphatée en ajustant sa composition. Ainsi, différentes familles de verres

phosphatés ont été développées, comme le verre bora-phosphaté, utilisé dans des applications majeures telles que le scellement et le revêtement, ainsi que le verre silico-phosphaté, conçu pour les technologies des conducteurs optiques en photonique. [8]

d. Verre sodocalcique

C'est un matériau fondamental de l'industrie moderne, composé de 70 % en moles de SiO_2 , 20 % en moles de Na_2O et 10 % en moles de CaO . Il se caractérise par une bonne stabilité chimique et un coefficient de dilatation élevé. Il est principalement utilisé pour la fabrication de verre plat et creux, notamment dans les ampoules électriques et l'industrie de l'emballage en verre. [5]

e. Verres de Germinâtes

Un verre iso-structurel à la silice, composé d'oxyde de germanium tétraédrique (GeO_2), est rarement employé dans les compositions de perforation d'armures en raison de son coût très élevé, de sa faible réflectivité et de sa faible résistance aux agents chimiques corrosifs. Cependant, son rôle devient essentiel lorsqu'il est utilisé comme dopant dans le verre de silice, permettant d'augmenter l'indice de réfraction. Cette propriété le rend particulièrement adapté à la fabrication du noyau des fibres optiques destinées aux communications longue distance. [4]

I.4.2.5. Verre d'oxydes lourds

Ces verres sont principalement constitués d'oxydes tels que PbO , WO_3 , Sb_2O_3 , As_2O_3 , GeO_2 et TeO_3 . Leur indice de réfraction élevé et leur large transmission dans l'infrarouge, pouvant atteindre 8 μm , les rendent particulièrement adaptés aux instruments optiques de précision, comme les lentilles et objectifs. Ils sont également utilisés comme filtres pour la protection optique ou encore comme guides d'onde pour la transmission des signaux. [6]

I.5. La structure des verres

Grâce à sa structure amorphe, le verre est soumis à très peu de contraintes stœchiométriques. Cela lui permet d'incorporer une grande diversité d'éléments et d'adopter des compositions particulièrement complexes.

Dans un verre d'oxydes, ces éléments se trouvent sous forme de cations, interagissant avec l'anion oxygène O^{2-} pour former des oxydes.

Les cations présents dans la composition des verres peuvent être classés en trois catégories, en fonction de leur rôle structural lors de la vitrification :

- **Les oxydes formateurs** : Ils forment des structures tétraédriques ou triangulaires interconnectées par des atomes d'oxygène, comme SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 , As_2O_3 et P_2O_5 .
- **Les oxydes modificateurs** : Ils restent sous forme d'ions libres, liés aux atomes d'oxygène par des liaisons partiellement ioniques et non orientées spatialement. [9]

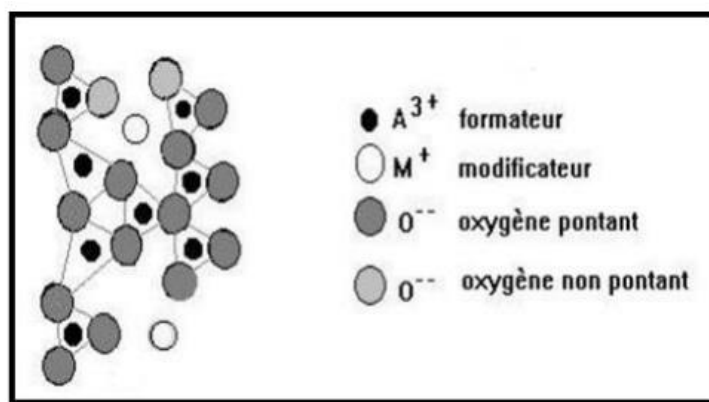


Figure I.2: Verre multi composants.

I.5.1. Les formateurs

Les formateurs de réseau, ou vitrifiant, sont des éléments capables à eux seuls de générer un verre. Parmi les plus courants, on trouve le silicium (Si) sous forme d'oxyde (SiO_2), Le bore (B) sous forme d'oxyde (B_2O_3), le phosphore (P) sous forme d'oxyde (P_2O_5), le germanium (Ge) sous forme d'oxyde (GeO_2) et l'arsenic (As) sous forme d'oxyde (As_2O_3).

Ces éléments métalliques possèdent une valence relativement élevée (généralement 3 ou 4, voire 5) et établissent des liaisons mi-covalentes, mi-ioniques avec l'oxygène. Ils forment des polyèdres de faible coordinence (3 ou 4), tels que SiO_4 , BO_4 ou BO_3 . Ces polyèdres, connectés par leurs sommets, constituent le réseau vitreux.

Certains oxydes à l'état fondu, notamment SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 et GeO_2 , développent des réseaux qui confèrent une viscosité essentielle à la formation du verre. Zachariasen, en s'appuyant sur la structure des oxydes connus pour leur capacité à exister sous forme vitreuse, a établi quatre règles pour qu'un oxyde puisse former du verre seul :

1. Le nombre d'oxygènes entourant le cation central doit être réduit.

2. Aucun oxygène ne doit être lié à plus de deux cations.
3. Les polyèdres d'oxygène peuvent partager leurs sommets, mais pas leurs arêtes ni leurs faces.
4. Chaque polyèdre doit être relié à au moins trois sommets de ses voisins.

Sur cette base, Zachariasen a conclu que les oxydes de type A_2O et AO ne peuvent pas former de verre seuls. Il a également identifié plusieurs oxydes capables d'exister sous forme vitreuse, comme B_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 , Sb_2O_3 , V_2O_5 , Nb_2O_5 et Ta_2O_5 . En ce qui concerne les verres fluorés, seul BeF_2 , isomorphe de SiO_4 , peut former un verre de manière autonome. [10]

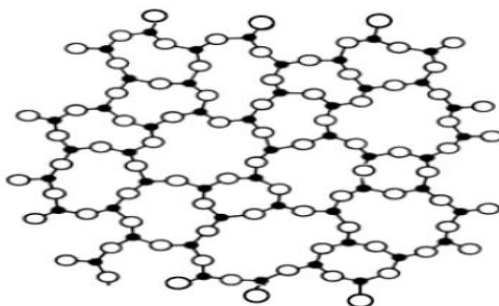


Figure I.3: Représentation schématique plane de la structure de la forme vitreuse de SiO_2 .

I.5.2. Les modificateurs

Les cations alcalins ou alcalino-terreux, bien qu'ils favorisent la formation du verre en présence de cations formateurs, sont qualifiés de « modificateurs » car ils n'intègrent pas directement le réseau vitreux, mais en altèrent la structure. Ces modificateurs s'insèrent de manière aléatoire dans les défauts du réseau qui apparaissent lors de la formation du verre.

On parle ainsi d'oxydes modificateurs de réseau, car ils transforment les oxygènes pontant (liés à deux cations formateurs) en oxygènes non pontant (liés à un seul cation formateur). Cette transformation entraîne une diminution de la viscosité, facilitant ainsi la fusion du verre. Parmi ces oxydes, on trouve notamment Na_2O , CaO , MgO , PbO , etc.

Par exemple, dans un verre de silice, l'ajout de Na_2O provoque la rupture de certaines liaisons $Si-O-Si$, générant des liaisons pendantes $Si-\bar{O}$, compensées par une paire de cations Na^+ . Ce phénomène entraîne une dépolymérisation du réseau SiO_2 initial et l'apparition d'oxygène non pontant. [10]

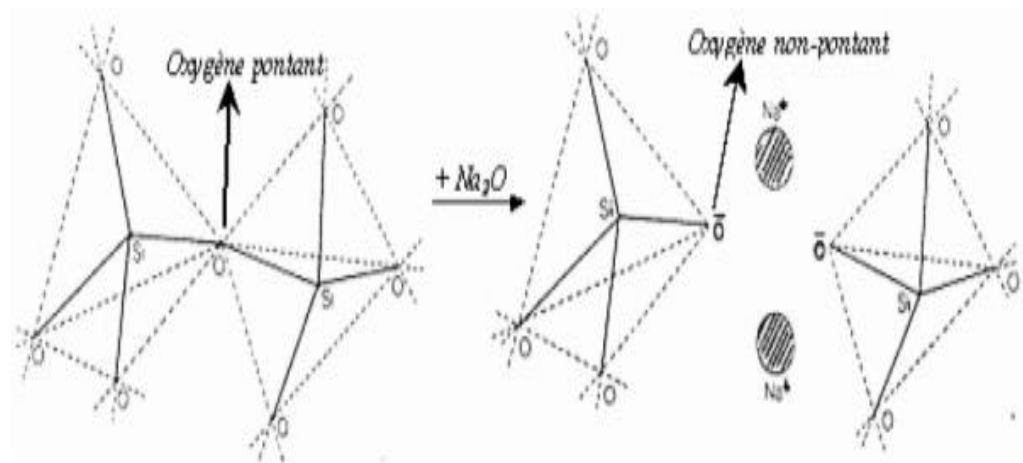


Figure I.4: Rupture d'un pont Si-O-Si par introduction d'un oxyde modificateur de réseau Na_2O .

I.5.3. Intermédiaire

Zachariasen a introduit une troisième catégorie d'oxydes, dont la fonction au sein du réseau cristallin peut être soit formatrice, soit modificatrice, en fonction de leur composition. Cette catégorie inclut des oxydes tels que Al_2O_3 , PbO , ZnO , CdO et TiO_2 . De plus, MgO peut également y être intégré. Ces oxydes se caractérisent par la possibilité pour leur cation d'adopter une coordination tétraédrique. Pour illustrer l'impact de cette configuration sur la formation des réseaux bidimensionnels, prenons l'exemple du dioxyde de silicium (SiO_2). D'un point de vue géométrique, la structure fondamentale des silicates repose sur le tétraèdre SiO_4 . Dans cette configuration, l'oxygène (O^{2-}) porte deux charges négatives, tandis que le silicium (Si^{4+}) possède quatre charges positives. Ce déséquilibre de charge conduit chaque ion O^{2-} à être partagé entre deux cations Si^{4+} , ce qui permet la formation du réseau cristallin. Un raisonnement similaire s'applique au trioxyde de bore (B_2O_3), où les atomes de bore adoptent une coordination trigonale (coordination 3). [9]

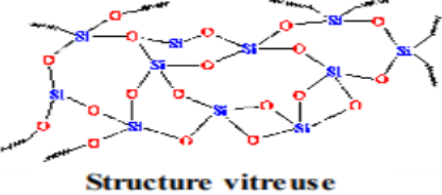
Tableau I.1: Classifications de ZACHARIASEN pour les oxydes.

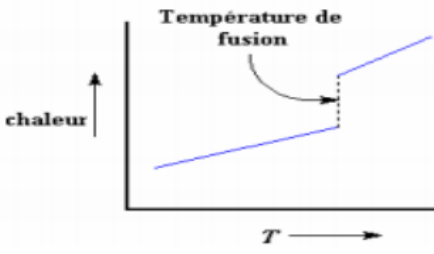
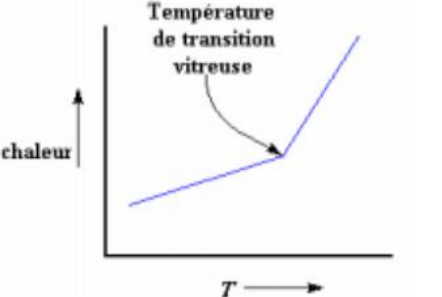
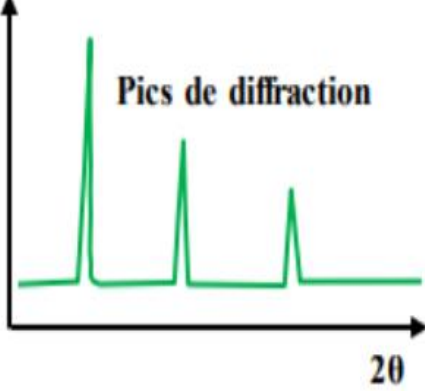
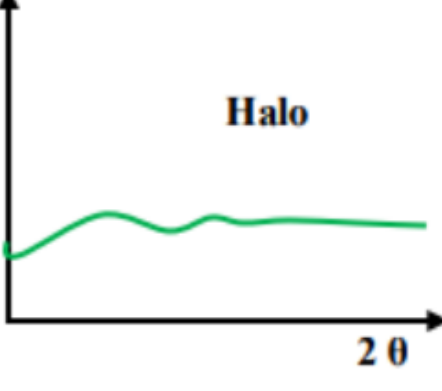
Formateurs	Modificateurs	Intermédiaires
SiO ₂		
GeO ₂		
B ₂ O ₃		
P ₂ O ₅		
P ₂ O ₃	Li ₂ O	Al ₂ O ₃
As ₂ O ₅	Na ₂ O	PbO
As ₂ O ₃	CaO	ZnO
Sb ₂ O ₅	K ₂ O	CdO
Sb ₂ O ₃	BaO	TiO ₂
V ₂ O ₅		
Ta ₂ O ₅		

I.6. L'état vitreux (amorphe) et l'état cristallin :

Le tableau ci-dessous présente un résumé des distinctions entre les deux états :

Tableau I.2: L'état cristallin et l'état vitreux. [11]

L'état Propriétés	Etat cristallin	Etat vitreux (amorphe)
L'ordre d'arrangement des motifs: ions, molécules, atomes	L'arrangement des motifs est Régulierpériodiquement dans les trois direction de l'espace,définit avec l'ordre à courte distance.C'est ainsi qu'on parle de « structure ordonnée »  Structure cristalline	Caractérisée par une absence d'ordre dans l'arrangement des motifs. C'est ainsi qu'on parle de « structure désordonnée »  Structure vitreuse
Variation des propriétés en fonction de la direction	Essentiellement caractérisé par homogénéité et « anisotropie » de ces propriétés, anisotropie que se traduit en particulier par l'existence de faces planes privilégiées constituant les formes polyédriques des monocristaux. Dépendance des propriétés du cops avec la direction de mesure.	Le désordre à moyenne et longue distance implique une indépendance des propriétés du cops de la direction de mesure, on parle « d'isotropie »
Courbe de refroidissement		

Température de fusion	Température de fusion est bien déterminée 	L'absence de température de fusion 
		

I.7. Propriétés du verre

I.7.1. 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 physique. [12]

I.7.2. Propriétés électrique

À température ambiante, le verre est un mauvais conducteur d'électricité et est classé parmi les matériaux isolants. Sa résistance électrique varie en fonction de sa composition. Le verre à

base de silicium possède d'excellentes propriétés électriques. Toutefois, lorsque la Température augmente, la résistance du verre au courant électrique diminue, notamment en raison de la rugosité de sa surface, qui influence le passage du courant. [12]

I.7.3. Propriétés mécaniques

À une température ambiante, distincte de la température de transition vitreuse T_g , le verre se comporte comme un solide rigide, doté d'une certaine flexibilité et d'une structure presque parfaite. Sous une contrainte croissante, sa déformation reste proportionnelle à la charge appliquée jusqu'à son point de rupture, qui survient brutalement, sans signe précurseur. En revanche, à l'approche de la température T_g , le verre devient plus souple et malléable. [12]

I.7.4. Propriétés thermiques

• Conductivité thermique

Le verre possède une faible conductivité thermique, se situant à un niveau intermédiaire par rapport aux autres matériaux. Bien que sa composition puisse varier considérablement, ces modifications n'affectent que légèrement sa conductivité thermique, qui reste inférieure à celle de la plupart des minéraux. [12]

• Densité

La densité du verre correspond, d'un point de vue commercial, au poids d'un mètre cube exprimé en kilogrammes. Elle est calculée en divisant la masse par le volume. À titre d'exemple, la densité du verre sodé est estimée à $2,4 \text{ kg/m}^3$, celle du verre neutre à $2,3 \text{ kg/m}^3$ et celle du verre thermique à $2,2 \text{ kg/m}^3$. [12]

• Viscosité

La viscosité est une propriété essentielle influençant le comportement du verre lors de sa fusion et de son traitement thermique. Elle dépend principalement de sa composition chimique ainsi que de la température. [12]

I.8. L'oxyde d'antimoine

I.8.1. Définition

Le trioxyde d'antimoine est un composé inorganique qui se forme lorsque l'antimoine ou le sulfure d'antimoine est chauffé en présence d'air.



Figure I.5: Trioxyde d'antimoine.

C'est une fine poudre blanche et inodore qui jaunit lorsqu'elle est chauffée, puis redevient blanche en refroidissant. À haute température, elle fond en un liquide jaunâtre d'aspect rouge sombre, qui se solidifie en une masse grise ressemblant à l'amiante. [13]

I.8.2. Structure d'oxyde d'antimoine

L'oxyde d'antimoine se présente sous plusieurs formes, notamment le trioxyde d'antimoine (Sb_2O_3), le tétraoxyde d'antimoine (Sb_2O_4) et le pentaoxyde d'antimoine (Sb_2O_5). L'analyse cristallographique révèle que l'oxyde d'antimoine peut adopter une structure cubique ou orthorhombique, désignées respectivement sous les noms de sénarmontite et de valentinite. Quant au Sb_2O_4 , il peut exister sous une forme monoclinique, appelée clinocervantite, ou plus fréquemment sous une structure orthorhombique, connue sous le nom de cervantine. Le tétra oxyde d'antimoine est un composé de valence mixte contenant des ions Sb^{3+} et Sb^{5+} dans son réseau cristallin, et il demeure stable jusqu'à une température de 1000 °C. La variété cubique cristallise sous forme d'octaèdres, à l'instar de l'arsenic. Son réseau cristallin est similaire à celui du diamant, avec des groupes Sb_4O_6 occupant les positions généralement attribuées aux atomes de carbone. En revanche, la variété orthorhombique adopte une structure en chaînes alternant des atomes d'antimoine et d'oxygène. Ces chaînes doubles sont reliées entre elles par des atomes d'oxygène situés entre deux atomes d'antimoine. [14]

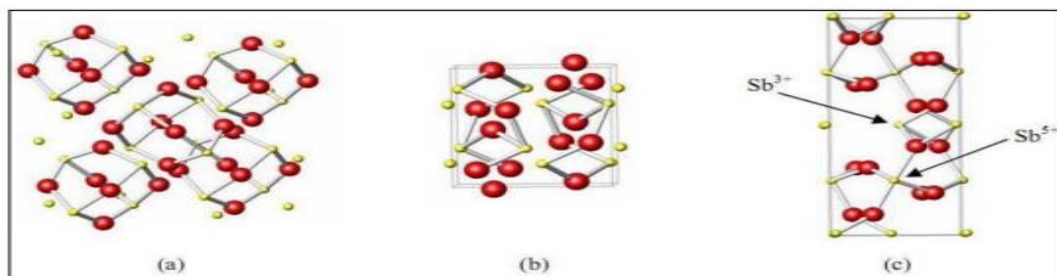


Figure I.6: Structure de (a) sénarmontite, (b) valentinite, (c) cervantite.

I.8.3. Propriétés des verres d'antimoine

Le trioxyde d'antimoine se présente sous forme d'une fine poudre blanche, inodore. Le produit commercial peut contenir des traces d'arsenic en tant qu'impureté. Il est très peu soluble dans l'eau et insoluble dans les solvants organiques. En solution, il interagit avec les bases fortes et les acides. Dans un milieu acide, il forme des complexes d'acides polyantimonioux, tandis que dans un environnement basique, il donne naissance à des antimoniates.

Ses principales propriétés physiques sont les suivantes :

- **Masse molaire** : 291,52 g/mol.
- **Point de fusion** : 656 °C (en l'absence d'oxygène).
- **Point d'ébullition** : 1425 °C (avec une sublimation partielle avant 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 1560 °C. [15]



N° atomique 51	Masse atomique 121,7
Sb	
Pt de fusion 630,6°C	Pt d'ébullition 1587°C
Densité 6,70	Clarke 0.2 ppm

Figure I.7: Élément chimique antimoine.

I.8.4. Intérêt de verre d'oxyde d'antimoine

L'intérêt pour la synthèse des verres d'oxyde d'antimoine repose principalement sur plusieurs avantages distincts :

- ❖ Une température de synthèse relativement basse, comprise entre 700 et 900°C, bien inférieure à celle des verres d'oxyde de silice qui atteignent environ 1700°C.

- ❖ Un procédé de synthèse simplifié à l'air libre, contrairement aux verres fluorés qui nécessitent plusieurs étapes et parfois l'utilisation de boîtes à gants.
- ❖ Une bonne durabilité chimique et une absence de toxicité, en comparaison avec des alternatives comme As_2O_3 ou TeO_2 .
- ❖ D'excellentes propriétés optiques, avec une transmission jusqu'à $8\text{ }\mu\text{m}$ dans le spectre infrarouge et un indice de réfraction supérieur à deux, ouvrant ainsi la voie à diverses applications.
- ❖ Une utilisation potentielle comme matériau actif ou passif dans des dispositifs tels que les lasers et les amplificateurs. [16]

Bibliographique

- [1] Slatnia. R, O. I. (2020), Dopage des verres à base d'oxyde par des ions terres rares pour application optique
- [2] Rouag, C. (2021), Etude les propriétés optiques des verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-WO}_3$ dopé par Er^{+3} .
- [3] Bedra, A. (2023), Etude des propriétés spectroscopiques et structurales des ions terres rares dans les verres à base d'oxydes lourds (Doctoral dissertation, Université de Mohamed Khider Biskra)
- [4] Guerni, C. (2023), Etude Spectroscopique de verre d'oxyde d'antimoine pur et dope.
- [5] Guezzoun, H. (2012), Etude physico-chimique et spectroscopique de l'ion de cobalt dans les verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-WO}_3$ (Doctoral dissertation, Université de Kasdi Merbah Ouargla).
- [6] Merbbah, A. (2022), Les propriétés physiques et mécaniques des verres à base d'antimoine du système ternaires $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-PbO}$.
- [7] Quintas, A. (2007), Etude de la structure et du comportement en cristallisation d'un verre nucléaire d'aluminoborosilicate de terre rare (Doctoral dissertation, Université de Paris VI).
- [8] Nouadji, M. (2014), Etude et caractérisation de nouveaux verres à base d'oxydes d'antimoine (Doctoral dissertation, Université de Mohamed Khider Biskra)
- [9] Dir, A., Taibi, Z., & Goumeidane, F. (2020), Synthèse et caractérisation des verres speciaux à base d'oxyde d'antimoine.
- [10] Ghenimi, A., Hezil, B., & Goumeidane, F. (2018), Etude des verres d'oxyde d'antimoine dopé par des lanthanides.
- [11] Djemmal, K., Lounissi, N., & Goumeidane, F. (2019), Synthèse et caractérisaion des verres à base d'oxyde d'antimoine.
- [12] بوزيان, ب. (2013), محاكاة عددية بطريقة التحريك الجزيئي لمادة زجاجية SiO_2 (Doctoral dissertation, جامعة قاصدي مرباح ورقلة).

- [13] Seghier.A, B. R. (2021), Propriétés spectroscopiques des ions terres rares dopé les verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$.
- [14] Belhadj. A, H. A. (2019), Caractéristiques calorimétriques et physique des verres à base d'oxyde d'antimoine.
- [15] Beddiar, L. (2012), Etude Spectroscopique et caractérisation physique des verres dans le système $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-ZnO}$ dopes erbium (Doctoral dissertation, Université de Mohamed khider Biskra).
- [16] Boulegroun, A. (2019), Comportement mécanique, élastique et structurale de nouveaux verres non conventionnel (Doctoral dissertation, Université de Mohamed khider Biskra).

Chapitre II

Synthèse des verres et méthodes de caractérisation

II.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation des travaux expérimentaux, incluant la préparation des échantillons ainsi que les méthodes et techniques utilisées pour l'étude des verres élaborés.

II.2. Procédure expérimentale

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 sodium Na_2CO_3 .
- ✓ Oxyde de plomb PbO .
- ✓ Oxyde de dysprosium Dy_2O_3 .

Les caractéristiques physicochimiques des oxydes utilisés sont :

Tableau II.1 : Les caractéristiques physicochimiques des oxydes.

Produit de départ	Masse molaire (g/mole)	Densité (g /cm ³)	Température de fusion (°C)
Sb₂O₃	291.42	5.2	656
Na₂CO₃	105.99	2.54	851
PbO	223.19	9.35	888
Dy₂O₃	372.99	7.81	2408

II.2.2. Choix du creuset

Le choix du creuset dépend de la composition du verre utilisé et de la température de sa fusion, ainsi que des réactions qui se produisent entre le creuset et les matériaux utilisés.

Types de creusets :

❖ **Creuset en sodocalcique** : Ces creusets sont généralement utilisés lors de l'exploration de nouveaux domaines vitreux. Si la fusion du mélange n'est pas atteinte, on aura recours aux creusets en silice, capables de résister à des températures de fusion supérieures à 1200°C, soit la température maximale que peut atteindre la flamme d'un bec Bénédict. Une analyse par dispersion atomique a révélé un taux de SiO₂ introduit inférieur à 3,5 % (mol) lorsque la fusion du verre dépasse cinq minutes.

❖ **Creuset en silice** : Ces creusets sont utilisés lorsque la composition du verre contient plus de 40 % (mol) d'oxydes alcalins. La fusion de ces verres nécessite des temps de chauffe relativement longs, entraînant l'incorporation d'un maximum de 5 % (mol) de SiO₂ dans la composition finale du verre.

❖ **Creuset en carbone vitreux** : Pour les mesures optiques, la synthèse des verres est réalisée dans des creusets en carbone vitreux.

Dans tous les cas, les creusets en silice et en carbone vitreux ne subissent aucune dégradation chimique et peuvent être réutilisés après un nettoyage à l'acide fluorhydrique. En revanche, les tubes en sodocalcique, qui se déforment lors de la synthèse des verres, sont jetés après usage. [1]

II.2.3. Synthèse

Le verre est élaboré à partir d'un mélange de 3 g dans la plupart des synthèses verrières. L'incertitude associée aux pesées est de 0,1 mg. L'oxyde d'antimoine ainsi que les autres oxydes sont pesés en fonction de leurs pourcentages stœchiométriques à l'aide d'une balance automatique de type KERN (Figure II-1). Le mélange est ensuite placé dans des creusets en sodocalcique avant d'être soumis au processus de synthèse du verre.

Il existe diverses méthodes de fabrication du verre. Dans notre étude, nous avons adopté la technique traditionnelle de refroidissement par bain liquide. Cette méthode exige une maîtrise rigoureuse de plusieurs mécanismes essentiels, qui influencent directement la qualité du verre obtenu.



Figure II.1: Balance KERN.

➤ **La fusion de verre**

La fusion du mélange de poudres s'effectue à une température avoisinant 900 °C à l'aide de la flamme d'un bec benzène. Pendant une durée de 5 à 10 minutes en présence d'air, le dégagement de CO₂ est observable à travers les parois du creuset sous forme de barbotage. Simultanément, l'agitation mécanique favorise l'homogénéisation du bain fondu, l'élimination des bulles d'air visible ainsi que la dissolution complète de la poudre adhérant aux parois du creuset.



Figure II.2 : Bec benzène de fusion.

➤ **Le coulage de verre**

Par la suite, le bain fondu est déversé sur une feuille de laiton chauffée au préalable à une température avoisinant ($T_g - 10\text{ °C}$). Il se durcit rapidement pour devenir un disque de verre de forme ronde.

➤ **Recuit de verre**

Le recuit est le procédé thermique qui favorise l'élimination des contraintes résiduelles. Cela implique de chauffer le verre à une température homogène située dans une zone de température proche de la température de transition vitreuse à $T_g - 10\text{ °C}$ pendant une période largement suffisante de 6 heures. Pour faciliter la suppression des contraintes initialement introduites lors du processus de coulée du verre.

Par la suite, l'objet est refroidi à une vitesse assez lente. On sélectionne la durée et la température du recuit en fonction de la température de transition du verre. [2]



Figure II.3 : Four électrique isolab.

➤ **Polissage des verres:**

Le polissage, qui est représenté par la figure (II.4), est une méthode indispensable pour obtenir la forme et l'épaisseur appropriées pour les mesures optiques, en utilisant la machine à polir Minitex 233.

En employant des papiers abrasifs à différents niveaux de finesse (400, 800, 1200 et 2400), on les utilise respectivement du plus rugueux au plus lisse. Le polissage consiste à positionner l'échantillon sur un disque rotatif recouvert de papier abrasif, tout en versant de l'eau.



Figure II.4 : polisseuse Minitex 233.

Le résumé de la synthèse du verre est illustré dans la figure II.5.

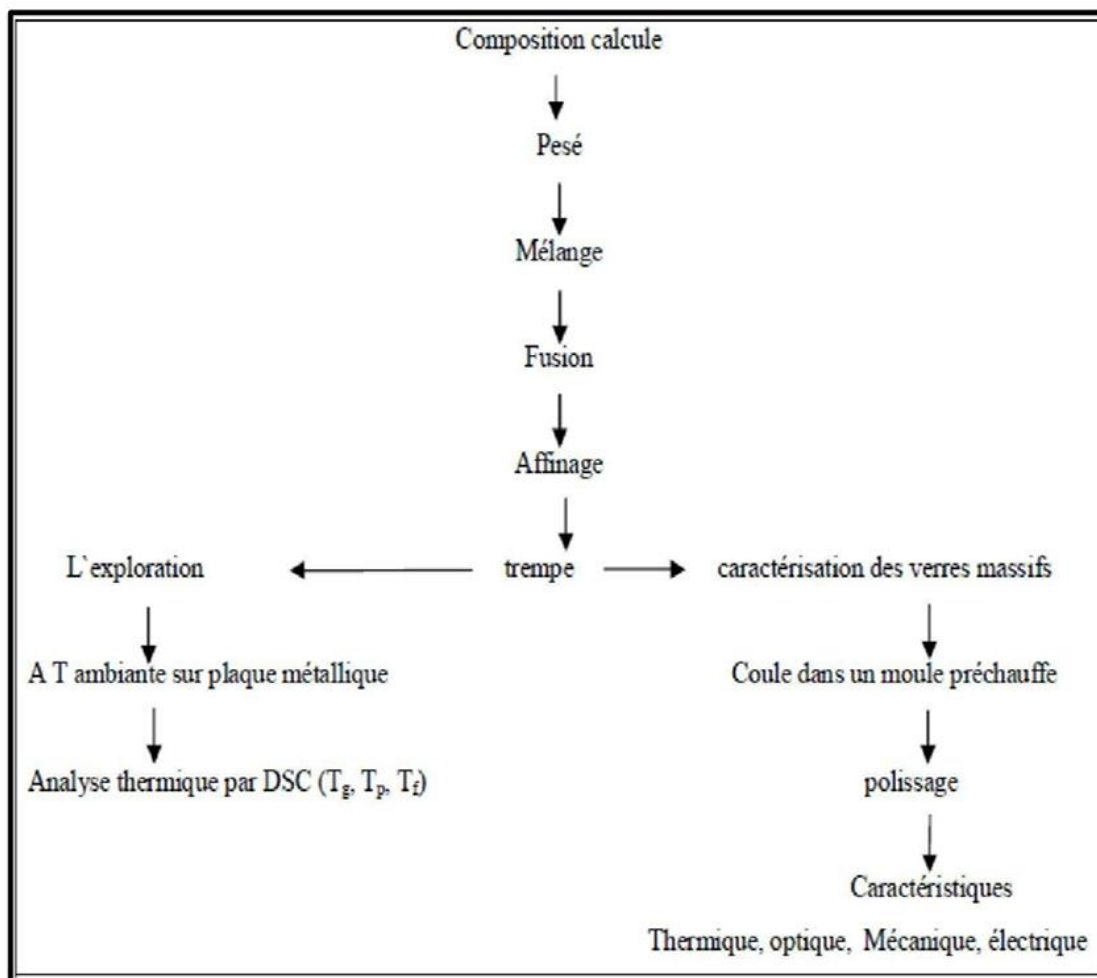


Figure II.5: Résumé de synthèse de verre.

II.3. Méthodes de caractérisation des verres

II.3.1. Diffraction aux rayons X (DRX)

Les mesures de diffraction des rayons X (XRD) ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre à poudre Bruker D8 Advance (Figure II.6). Les analyses ont été effectuées à température ambiante en utilisant un rayonnement de cuivre de longueur d'onde $\lambda K\alpha = 1,54056 \text{ \AA}$.

Les échantillons étaient soit sous forme de poudre, soit sous forme de flocons solides et plats. Lors de l'analyse, des rayons X sont dirigés vers l'échantillon tandis que le détecteur effectue une rotation autour de celui-ci pour enregistrer l'intensité diffractée en fonction de l'angle. L'échantillon lui-même, ou alternativement le tube émettant les rayons X, peut également être mis en rotation.

Cette méthode permet la caractérisation des matériaux cristallins. Lorsque des rayons X de longueur d'onde λ frappent un réseau cristallin, ils sont diffractés selon la loi de Bragg, qui s'exprime par :

$$2d \sin \theta = n \lambda$$

Avec :

- d = distance de grille, c'est-à-dire la distance entre deux plans Cristallographie.
- θ = moitié de l'angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur).
- n = ordre de réflexion (entier).
- λ = la longueur d'onde des rayons X. [3]



Figure II.6 : Diffractomètre à rayons X de type Bruker D8 ADVANCE.

II.3.1.1. DRX des matériaux cristallins et vitreux

Dans un cristal, l'agencement périodique et régulier des plans atomiques engendre des pics intenses et discrets à des angles d'incidence bien définis (Figure II.7). Le motif de ces pics constitue une signature caractéristique permettant d'identifier la substance.

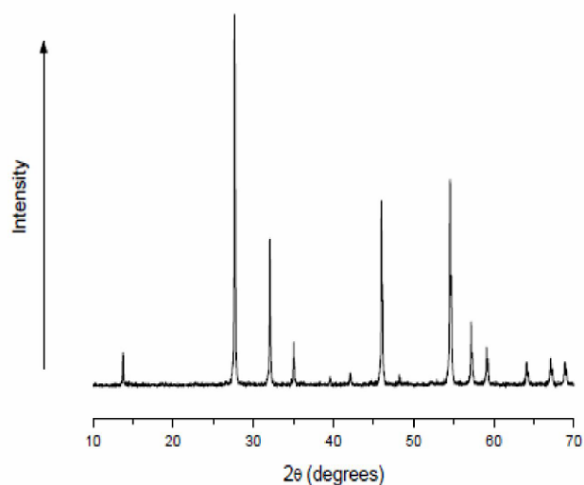


Figure II.7 : Un exemple du modèle de diffraction des rayons X d'un matériau cristallin.

Contrairement au cristal, le verre présente une structure désordonnée, ce qui se manifeste en diffraction des rayons X (voir Figure II.8). En effet, le spectre de diffraction du verre ne montre pas de raies discrètes, mais plutôt de larges halos, correspondant à des distributions diffuses de raies. Ces halos traduisent le désordre atomique du matériau et apparaissent généralement autour des positions des pics les plus intenses du composé cristallin initial. **[1]**

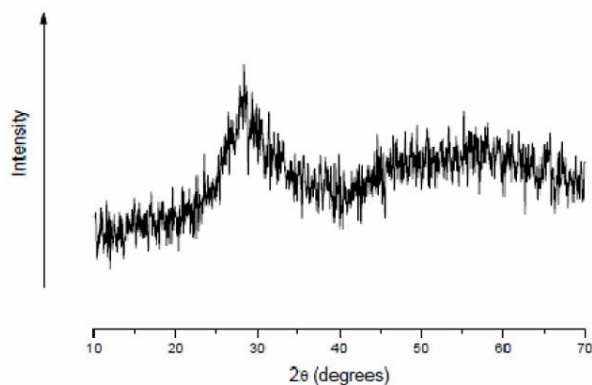


Figure II.8: Un exemple de la trace d'un verre de DRX.

II.3.2. La densité

La densité du verre, également dénommée masse volumique, correspond à la masse de ce matériau par unité de volume. On exprime généralement cette mesure en grammes par centimètre cube. La densité n'est pas un paramètre essentiel, cependant, elle joue un rôle

crucial dans le calcul d'autres caractéristiques telles que les modules élastiques, la concentration des ions terres rares dans les verres, la section efficace d'absorption, etc. La technique d'évaluation de la densité se fonde sur le principe d'Archimède relatif à la poussée. On pèse successivement l'échantillon dans l'air et dans de l'eau distillée de masse volumique connue ρ à la température T. Il est impératif que les verres massiques employés soient dépourvus de bulle.

L'équation suivante facilite le calcul de la densité :

$$\rho = \frac{m_{air}}{m_{air} - m_{eau}} \times \rho_0$$

Avec ρ_0 : masse volumique à T °C (connue entre 25 °C et 30 °C) (g/cm³).

m_{air} : Masse de l'échantillon dans l'air (g).

m_{eau} : Masse de l'échantillon immergé dans l'eau distillée (g).

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

$$V_M = \frac{\overline{M}}{\rho}$$

ρ : La densité ou masse volumique (g/cm³).

$\overline{M}$: La masse molaire du verre.

Nous avons employé le Kit de détermination de la densité (OHAUS) pour déterminer les masses volumiques, et la masse volumique calculée présente une incertitude approximative de $\pm 0,0001 \text{ g/cm}^3$. [4]



Figure II.9: L'appareillage utilisé de type OHAUS.

II.3.3. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier FTIR

La spectroscopie infrarouge fournit donc des informations sur les fréquences de vibration des liaisons dans un certain composé. Ces fréquences sont déterminées par le type de liaison et la symétrie ponctuelle de la molécule, ce qui implique une dépendance vis-à-vis de l'environnement des atomes impliqués dans cette liaison. De plus, les bandes d'absorption sont directement liées à la constante de force de liaison entre les noyaux atomiques. L'intervalle de transmission est restreint par la coupure multiphonon, décrite par l'équation suivante :

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

Avec c : Vitesse de la lumière.

μ : Masse réduite des vibreurs.

K : Constante de force de la liaison vibrationnelle.

Les vibrations de liaison à faible énergie photonique étendent la limite de transmission vers les longueurs d'onde plus longues. L'existence de composants lourds dans une matrice vitreuse fait reculer cette limite vers des longueurs d'onde plus importantes. [5]

➤ Principe de fonctionnement du spectromètre FTIR

Dans un spectromètre infrarouge, le rayonnement infrarouge émis par la source IR est orienté vers l'interféromètre de Michelson, qui modulera chaque longueur d'onde du faisceau à

une fréquence distincte. Dans l'interféromètre, le faisceau lumineux se dirige vers la vous avez été formé sur des données jusqu'à octobre 2023. La moitié du faisceau est ainsi déviée vers le miroir fixe, tandis que l'autre partie qui traverse la séparatrice est orientée vers le miroir mobile. Lorsque les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives se produisent en fonction de la localisation du miroir ajustable. Le faisceau modulé est ensuite renvoyé de la lame séparatrice vers l'échantillon, où des absorptions se produisent. Le faisceau est ensuite dirigé vers le détecteur où il est converti en signal électrique. Le signal du capteur se manifeste sous la forme d'un interférogramme (l'interférogramme représente la combinaison de toutes les fréquences du faisceau), soit une représentation de l'intensité en relation avec la position du miroir. Par la suite, cet interférogramme est transformé en un spectre infrarouge à l'aide d'une opération mathématique nommée transformée de Fourier. En réalité, la spectroscopie vibrationnelle infrarouge fait appel à diverses méthodes. Cela concerne les méthodes non destructives :

- Méthode de transmission qui est une approche quantitative.
- Technique de Réflexion (Sphère), qui est une méthode qualitative.
- Et la troisième méthode appelée technique ATR.

Toutefois, la méthode destructrice est celle qui utilise les pastilles de KBr. Nous avons employé deux méthodes pour caractériser nos échantillons : celle de la transmission et celle utilisant des pastilles de KBr. Le spectromètre utilisé pour la méthode des pastilles KBr est un Perkin-Elmer FTIR. Opérant dans une plage de nombre d'onde allant de 400 à 4000 cm^{-1} . Les échantillons sont pastillés avec une mini presse utilisant du bromure de potassium KBr d'une pureté spectroscopique, en respectant un ratio de 4 mg de produit pour 160 mg de KBr. Concernant la méthode de transmission, le spectromètre infrarouge utilisé est un Bruker Tensor 37FTIR à transformée de Fourier qui est doté d'une source émettant dans la plage de 4000 à 400 cm^{-1} . Le compartiment de l'échantillon est conservé dans un environnement sec afin d'éviter les absorptions causées par la vapeur d'eau. Pour les échantillons SNB, on a fait appel à un autre dispositif de spectrométrie infrarouge, le microspectromètre d'absorption infrarouge à transformée de Fourier Perkin Elmer R Spectrum GX. L'objectif de cette recherche est d'étudier le comportement des ions OH^- dans le verre, en fonction de la composition des matrices vitreuses (figure II.10). [6]

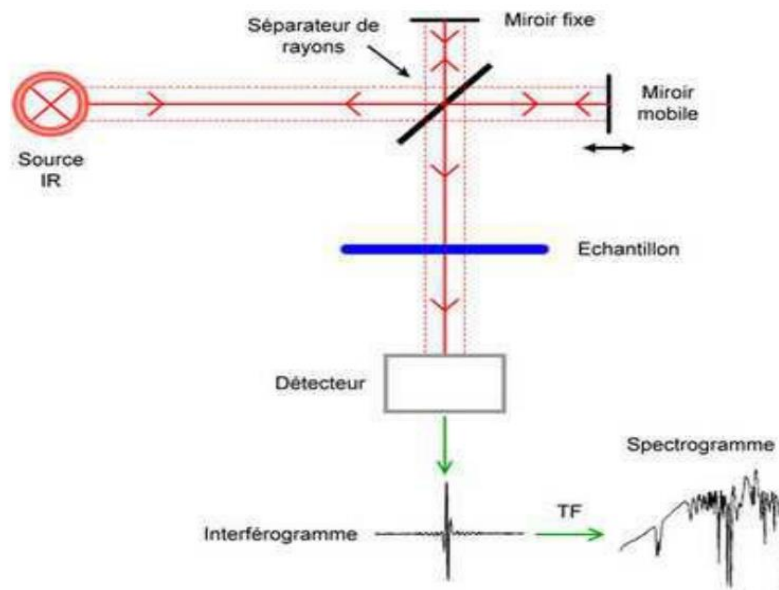


Figure II.10: Principe de fonctionnement d'un spectromètre FTIR.

➤ **Génération du spectre FT-IR**

La création du spectre de l'échantillon se décompose en quatre phases :

- 1- Lors de l'enregistrement d'un interféromètre simple à faisceau de référence sur le support du prélèvement.
- 2- Captation d'un interférogramme simple-faisceau de l'échantillon.
- 3- Transformation de Fourier inverse des interférogrammes et opérations postérieures à la transformation de Fourier.
- 4- Calcul du spectre d'absorption (ou de transmission) à partir des spectres en faisceau unique.

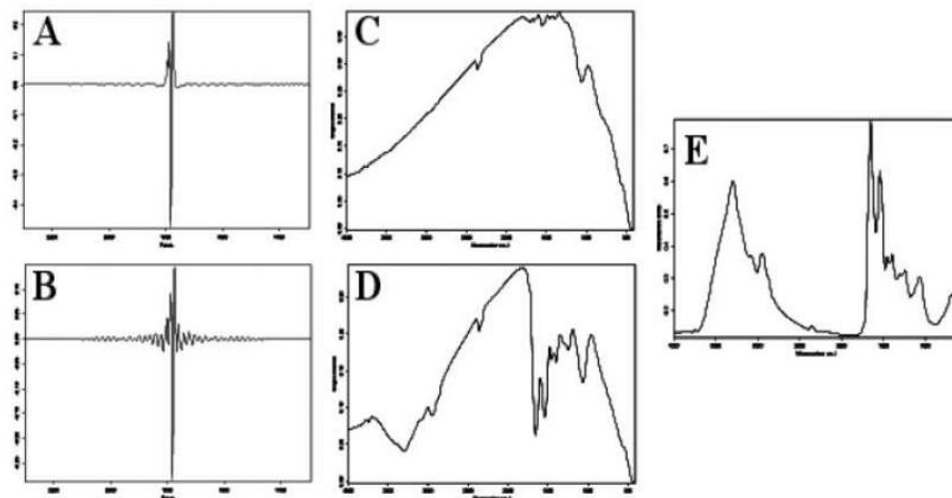


Figure II.11 : Génération du spectre FT-IR.

- A. Interférogramme de référence.
- B. Interférogramme de l'échantillon.
- C. Spectre du faisceau unique de référence.
- D. Spectre du faisceau unique de l'échantillon.
- E. Spectre en termes d'absorbance. [7]

Bibliographique

- [1] Houhou, S. (2012), Caractérisation spectroscopique et physico-chimique des ions de Nickel dans les verres de composition $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-MoO}_3$ (Doctoral dissertation, Université de Mohamed Khider Biskra).
- [2] Boulegroun, A. (2019), Comportement mécanique, élastique et structurale de nouveaux verres non conventionnel (Doctoral dissertation, Université de Mohamed Khider Biskra).
- [3] Bedra, A. (2023), Etude des propriétés spectroscopiques et structurales des ions terres rares dans les verres à base d'oxydes lourds (Doctoral dissertation, Université de Mohamed Khider Biskra).
- [4] Mancier, M. (2021), Etude de la luminescence des verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ (ou Li_2O) - PbO dopés et co-dopés Er et Yb (Doctoral dissertation, Université de Mohamed Kheider Biskra).
- [5] Ouannes, K. (2015), Etude structurale et spectroscopique des verres d'antimoine dopés par les terres rares trivalents Er^{3+} (Doctoral dissertation, Université de Mohamed Khider Biskra).
- [6] Houhou, S. (2021), Synthèse et étude de la luminescence des verres et vitrocéramiques pures et dopés aux métaux de transitions dans les systèmes $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ (ou K_2O) - MoO_3 (Doctoral dissertation, Université de Mohamed Kheider Biskra).
- [7] Gahmous. M, M.K. (2021), Etude structurale du verre d'oxyde d'antimoine dopé.

CHAPITRE III

Résultats et discussions

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter les caractérisations structurales et physiques des échantillons vitreux dans le système ternaire $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO-Na}_2\text{O}$ désigné par **SPN**. L'étude porte à la fois sur l'échantillon pur et sur un échantillon dopé avec 0,5 % de Dy_2O_3 .

Les différentes mesures et caractérisations étudiées concernent :

- Diffraction aux rayons X (DRX).
- La densité.
- La spectroscopie vibrationnelle en infrarouge FTIR.

III.2. Système ($\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO-Na}_2\text{O}$)

La série des verres du système ternaire $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO-Na}_2\text{O}$ choisie pour notre étude a été préparée avec des concentrations molaires différentes de Sb_2O_3 , PbO et un teneur Na_2O constant de 10 %. Une composition supplémentaire a été dopée avec 0.5 % molaire de Dy_2O_3 (voir le tableau au-dessous).

Tableau III.1 : Nomenclature et compositions molaire des verres étudiés du système.

Échantillon % Molaire	Sb_2O_3	PbO	Na_2O	Dy_2O_3
SPN1	90	0	10	—
SPN2	80	10	10	—
SPN3	70	20	10	—
SPN4	60	30	10	—
SPN3Dy0.5	70	20	10	0.5

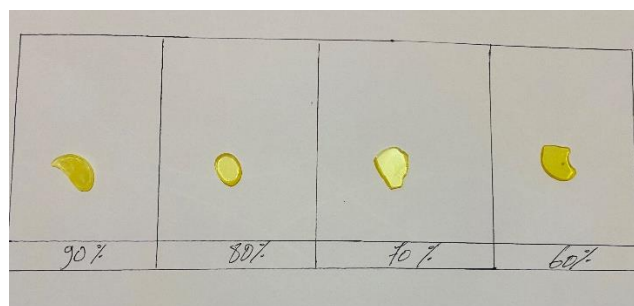


Figure III.1: Photographie des échantillons du système SPN.

III.3. Domaine vitreux

Le domaine vitreux dans le système ternaire Sb_2O_3 - Na_2O - PbO représenté dans la figure (III.2) a été déjà déterminé par M. T. Soltani et al [1,2] les différences étant liées au produit de départ, processus de synthèse la vitesse et de refroidissement, ainsi qu'à la dopage.

Les teneurs en Sb_2O_3 et PbO sont variables. L'ensemble des points représentatifs des échantillons est ainsi repéré sur une même ligne, (diagramme ternaire Sb_2O_3 - Na_2O - PbO les compositions ont été choisies de façon à ce que la quantité d'oxyde de sodium Na_2O présente dans le verre reste constante). Alors dans ce système ternaire une série des échantillons vitreux ont été préparés avec la formule générale $(90-x) \text{Sb}_2\text{O}_3$ - $10\text{Na}_2\text{O}$ - $x\text{PbO}$, avec $x = 0, 10, 20, 30$.

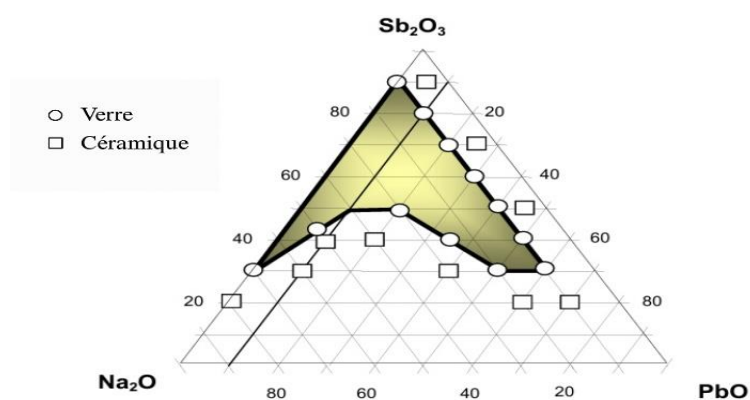


Figure III.2 : Les verres de système Sb_2O_3 - PbO - Na_2O . [1]

III.4. Caractérisation

III.4.1. Diffraction aux rayons X (DRX)

Cette technique a été systématiquement utilisée pour contrôler les produits de départ. Le verre, en raison de sa structure désordonnée, présente un motif caractéristique en diffraction des rayons X. En effet, on remarque l'absence de raies de diffraction nettes sur le spectre, remplacées par de larges bosses (halos) résultant de la superposition de raies diffusées, caractéristiques du désordre atomique inhérent aux solides amorphes. Ces halos apparaissent à proximité des pics les plus intenses des produits de départ (Sb_2O_3 , PbO). Les mesures ont été réalisées à température ambiante à l'aide d'un diffractomètre Philips PW1830. La figure III-3 présente le spectre de diffraction des rayons X (DRX) du verre correspondant à la composition SPN3.

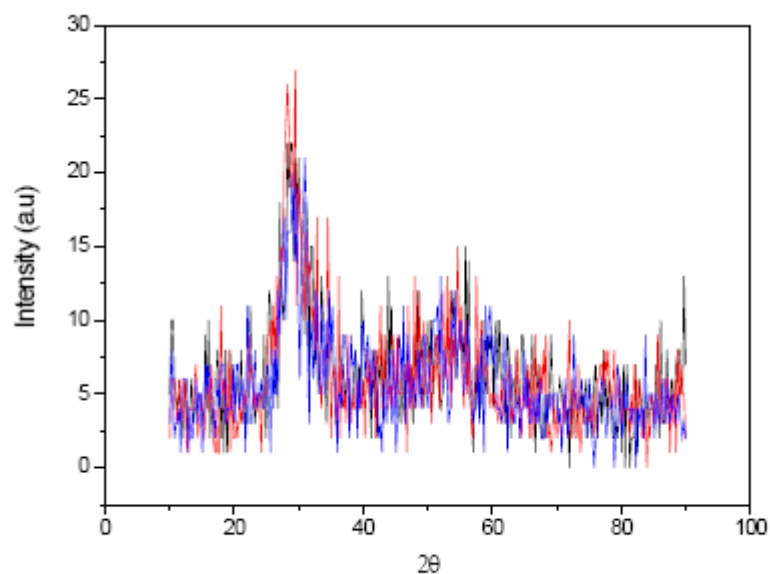


Figure III.3: Diffractogramme X du verre SPN3.

➤ La transition sénarmontite- valentinite

Pour confirmer le changement de la structure de Sb_2O_3 de la phase sénarmontite à la phase valentinite (qui est la phase dominante dans la structure des verres de l'oxyde de l'antimoine), nous avons porté la poudre de Sb_2O_3 commercial utilisé dans la synthèse des verres (ayant la structure sénarmontite) jusqu'à la fusion totale du produit et après

refroidissement rapide, un échantillon du produit broyé a été soumis à l'analyse DRX. L'analyse des spectres de DRX de la poudre de Sb_2O_3 commercial et la poudre après fusion figure montre clairement que la structure sénarmontite a changé complètement vers la structure valentinite. Ce qui confirme que la transition de la phase sénarmontite vers la phase valentinite a eu lieu, puisque la fusion de la poudre de Sb_2O_3 a été menée à une température aux alentours de 900°C largement supérieure à la température de la transition sénarmontite-valentinite opérant vers 650°C .

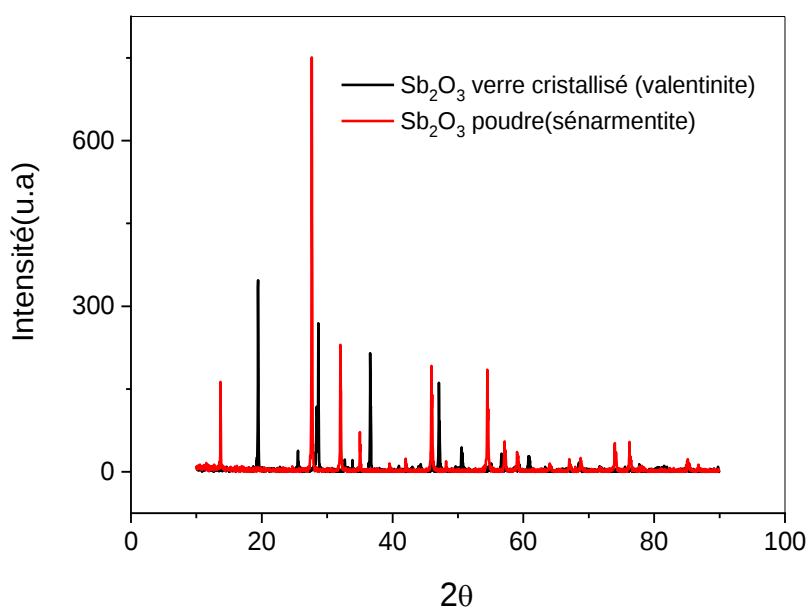


Figure III.4 : Diffractogramme X de Sb_2O_3 – phases de valentinite et de sénarmontite.

III.4.2. La densité

La densité constitue une propriété physique élémentaire, que l'on utilise pour déterminer d'autres grandeurs physiques du matériau (verre). Elle dépend des éléments présentant dans le verre ; en outre elle est d'autant plus grande que les cations sont plus lourds et possèdent des rayons ioniques plus petits, avec un arrangement structural d'un maximum de composite. [3]

Les masses volumiques sont mesurées par la technique reposant sur le principe de la poussée d'Archimède. L'échantillon est immergé dans l'eau distillé dont la masse volumique en fonction de la température est connue. La précision de la mesure est estimée à $\pm 0.002 \text{ g/cm}^3$.

Les valeurs obtenues de la masse volumique et du volume molaire sont reportées dans le tableau (III.2).

La densité de Sb_2O_3 vitreux estimée à $(5,05 \text{ g/cm}^3)$ [4]. Elle est presque similaire à celle mesurée par Hasegawa et al $(5,07 \text{ g/cm}^3)$ [5].

Tableau III.2: La densité et le volume molaire du verre SPN.

Échantillon	Densité (g/cm^3)	V_m (cm^3/mole)
SPN1	5.0068	53.61
SPN2	5.1640	50.67
SPN3	5.3545	47.59
SPN4	5.5470	44.72

Grace aux résultats du tableau précédant nous avons pu tracer les courbes d'évolution de la densité et du volume molaire en fonction de l'évolution de la concentration en PbO comme le montre la figure III.5.

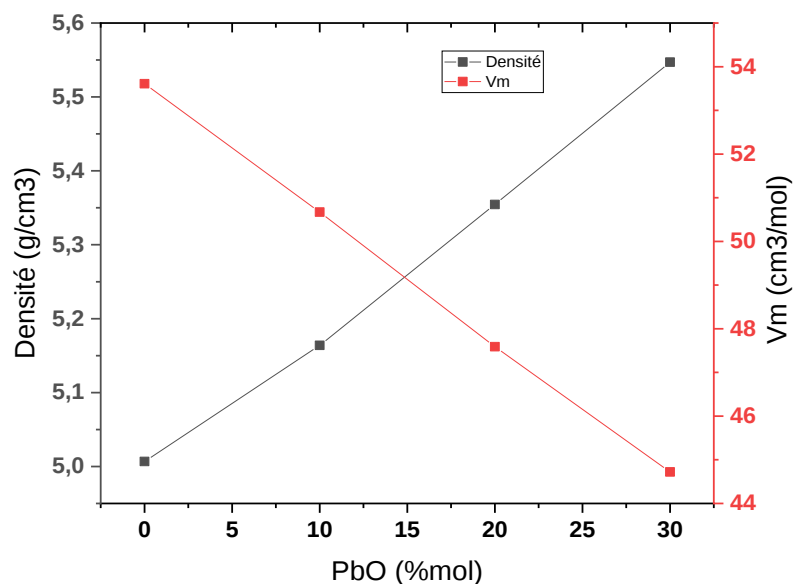


Figure III.5: Variation de densité et volume molaire de verre SPN.

À partir de la courbe, on observe que la densité des verres varie linéairement de 5.0068 à 5.5470 g/cm³. Elle augmente d'une façon notable au fur et à mesure que PbO substitue Sb₂O₃. L'ion Pb²⁺ est plus volumineux et a une masse molaire supérieure à celle de Sb³⁺, son addition rend le verre plus dense. Par contre le volume molaire diminue linéairement de 53.61 à 44.72 cm³/mol.

III.4.3. La spectroscopie vibrationnelle en infrarouge FTIR

La transmission infrarouge est généralement restreinte par la coupure multiphonon, principalement due aux vibrations fondamentales des liaisons chimiques ou à des harmoniques de ces vibrations.

La technique expérimentale de la spectroscopie infrarouge est largement répandue en chimie. Elle représente en quelque sorte la détermination de l'empreinte digitale du composé que nous voulons examiner. L'emplacement des bandes d'absorption offre des informations cruciales sur la structure de la molécule ou sur les motifs élémentaires lorsqu'on considère l'état solide. [6]

Les mesures de spectroscopie infrarouge ont été effectuées à température ambiante en mode transmission grâce au spectromètre par transformée de Fourier Spectrum Two de Perkin

Elmer, qui couvre le domaine infrarouge proche et moyen, avec une plage de 4000 à 400 cm^{-1} (2,5 et 25 μm). Les échantillons utilisés étaient parallèles et avaient une épaisseur variant entre 1 et 3 mm. la figure (III.6) représente les spectres de transmission infrarouge des verres de système $(90-x) \text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{Na}_2\text{O}-x\text{PbO}$ ($x=0,10,20,30$) avec un échantillon de compositions SPN3 de ces verres a été dopés par (0.5% mole) de Dy_2O_3 .

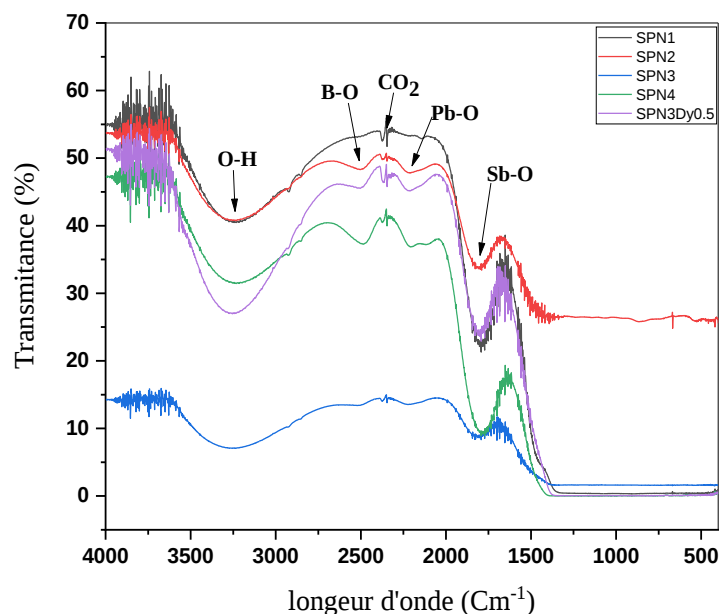


Figure III.6: Spectre infrarouge des verres de système $(90-x) \text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{Na}_2\text{O}-x\text{PbO}$ ($x=0,10,20,30$) avec un échantillon dopé par 0.5% Dy_2O_3 .

➤ Les bandes caractéristiques observées

- Vers 3290 cm^{-1} : Une large bande, attribuée aux vibration d'élongation du groupe hydroxyles de type O-H. [7] Cette présence peut être liée à l'humidité résiduelle dans les verres ou à l'absorption d'eau pendant la préparation.
- Vers 2484 cm^{-1} : est due aux vibrations B-O, provenant de la contamination du bain de fusion avec l'oxyde de Bore des creusets utilisés. [8] Une augmentation du temps de fusion des échantillons entraîne une intensification de cette bande, ce qui confirme l'enrichissement progressif du bain en B_2O_3 .

- Aux environs de 2341 cm^{-1} : Une bande faible, correspond à une légère perturbation de la transmission, généralement attribuée au dioxyde de carbone (CO_2) présent dans l'atmosphère de la cellule de mesure du spectrophotomètre. [9]
- Entre 1000 et 2500 cm^{-1} : C'est la région la plus importante pour interpréter la structure du réseau vitreux :

Vers $1700\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$: Attribuée aux vibrations de liaisons Sb-O, indiquant la présence de groupes $[\text{SbO}_3]$ pyramidaux.

Vers $2100\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$: Représente probablement les vibrations de liaisons Pb-O, caractéristiques de l'oxyde de plomb jouant un rôle de modificateur du réseau. Son absence dans l'échantillon SPN1 confirme que ce dernier ne contient pas de PbO.

➤ Effet de la variation de PbO ($x = 0 \rightarrow 30$)

En augmentant la teneur en PbO, les spectres montrent une modification de l'intensité et du positionnement des bandes principales. Cela indique une restructuration du réseau vitreux :

- Le PbO agit comme modificateur de réseau, rompant les liaisons Sb-O-Sb et introduisant des unités non pontantes.
- Ceci entraîne un déplacement des bandes vers les basses fréquences (effet d'assouplissement du réseau) dû à la plus faible force de liaison Pb-O par rapport à Sb-O.

➤ Effet du dopage au Dy_2O_3

- Le spectre du verre dopé (SPN3Dy0.5%) montre de légères variations, en particulier une atténuation des bandes liées à l'humidité et une légère modification dans la région $1000\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$.
- Le Dy_2O_3 , en faible teneur, agit comme modificateur ou perturbateur local de la structure sans causer de grands changements dans le réseau global, mais peut influencer l'environnement local des ions oxygène.

- Conformément à la littérature, la bande caractéristique des liaisons Sb-O est généralement observée dans la plage spectrale de 600 à 900 cm^{-1} dans la plupart des études. Dans notre cas, un léger décalage de cette bande a été observé, ce qui pourrait être dû aux conditions expérimentales spécifiques ou à une calibration imparfaite de l'appareil de mesure.

Ces résultats FTIR confirment ainsi l'évolution structurale du verre en fonction de la composition et des conditions de fusion, et permettent de mieux comprendre le rôle des oxydes présents dans la formation du réseau amorphe.

Bibliographique

- [1] Baazouzi, M., Soltani, M. T., Hamzaoui, M., Poulain, M., & Troles, J. (2013), Optical properties of alkali-antimonite glasses and purified processes for fibre drawing. *Optical Materials*, 36(2), 500-504.
- [2] Soltani, M. T., Boutarfaia, A., Makhloufi, R., & Poulain, M. (2003), New alkali antimonate glasses. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 64(12), 2307-2312.
- [3] Merbbah, A. (2022), Les propriétés physiques et mécaniques des verres à base d'antimoine du système ternaires $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-PbO}$.
- [4] Hasegawa, H., Sone, M., & Imaoka, M. (1978), An X-Ray Diffraction study of the structure of vitreous antimony oxide, 19(2), 28-33.
- [5] Johnson, J. A., Holland, D., Bland, J., Johnson, C. E., & Thomas, M. F. (2003), Cation coordination in oxychloride glasses. *Journal of Physics ; Condensed Matter*, 15(6), 755-764.
- [6] Houhou, S. (2021), Synthèse et étude de la luminescence des verres et vitrocéramiques pures et dopés aux métaux de transitions dans les systèmes $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ (ou K_2O) - MoO_3 (Doctoral dissertation, Université de Mohamed kheider Biskra).
- [7] Bunker, B. C. (1994), Molecular mechanisms for corrosion of silica and silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 179, 300-308.
- [8] Karakassides, M. A., Saranti, A., & Koutselas, I. (2004), Preparation and structural study of binary phosphate glasses with high calcium and/or magnesium content. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 347(1-3), 69-79.
- [9] Socrates, G. (2004), *Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts*. John Wiley & Sons.

Conclusion général

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce mémoire a été consacré à l'étude de verre à base d'oxyde d'antimoine dans le système ternaire $(90-x) \text{ Sb}_2\text{O}_3$ - $10\text{Na}_2\text{O}$ - $x\text{PbO}$, avec $(x=0,10,20,30)$ et un échantillon de composition SPN3 a été dopé avec 0,5 % en mol de Dy_2O_3 . Ont été créés en utilisant la méthode traditionnelle de synthèse. Ces verres ont été synthétisés au laboratoire de physique photonique et nano matériaux (LPPNM) de l'Université de Biskra. Cette étude nous a permis de mesurer quelque propriétés physiques et structurales.

Les résultats obtenus de ce travail peuvent se résumer comme suit :

- ✓ Les résultats de la DRX confirment la nature amorphe des verres étudiés, avec l'absence de phases cristallines détectables. Par ailleurs, une transition structurale de la sénarmontite vers la valentinite a été observée pour le Sb_2O_3 lors du traitement thermique.
- ✓ L'étude de la densité a montré que l'ajout de PbO dans la matrice vitreuse entraîne une augmentation de la densité et une diminution du volume molaire. Cela s'explique par la nature lourde et volumineuse de l'ion Pb^{2+} , qui favorise une structure plus compacte et plus cohérente du réseau vitreux.
- ✓ Les spectres IR révèlent des bandes caractéristiques des liaisons Sb-O , avec des variations liées à la teneur en PbO , tandis que le dopage au Dy_2O_3 n'altère pas significativement la structure du verre.

Résumé

Des études récentes ont été menées sur les verres à base d'oxyde d'antimoine, qui ont attiré l'attention des chercheurs en raison de leurs propriétés optiques remarquables, telles qu'un indice de réfraction élevé et une bonne transparence dans l'infrarouge, entre autres. L'objectif de ce travail repose sur l'étude des propriétés structurales et spectroscopiques des verres ternaires des systèmes vitreux (90-x) Sb_2O_3 -10 Na_2O -x PbO pour $x=0$ à 30% mol, avec un échantillon particulier de composition 70 Sb_2O_3 -10 Na_2O -20 PbO a été dopé avec 0,5 % mol de Dy_2O_3 élaborés par voie classique. Les échantillons ont été caractérisés à l'aide de plusieurs techniques : la mesure de la densité, la spectroscopie infrarouge (IR) et la diffraction des rayons X (DRX). Les résultats ont montré que l'augmentation de la teneur en PbO entraîne une augmentation de la densité et une compacité accrue du réseau vitreux. L'analyse IR a révélé la présence de bandes caractéristiques des liaisons Sb-O , avec des modifications dues à l'ajout de PbO . L'étude par DRX a confirmé la nature amorphe des verres, avec une transition locale vers des phases cristallines telles que la sénarmontite et la valentinite dans certains cas.

ملخص

أجريت دراسات حديثة على الزجاج المصنوع من أكسيد الأنثيمون، والذي جذب انتباه الباحثين نظراً لخصائصه البصرية المتميزة، مثل معامل الانكسار العالي والشفافية الجيدة في الأشعة تحت الحمراء، من بين أمور أخرى. يهدف هذا العمل إلى دراسة الخصائص البنيوية والطيفية للزجاج الثلاثي للأنظمة الزجاجية (90-x) Sb_2O_3 -10 Na_2O -x PbO عند $x=0$ إلى 30 مول-%، مع عينة محددة من التركيب 70 Sb_2O_3 -10 Na_2O -20 PbO مشوبة بـ Dy_2O_3 بنسبة 0.5 مول-% محضرة بالطرق التقليدية. تم توصيف العينات باستخدام عدة تقنيات: قياس الكثافة، والتحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (IR)، وحيود الأشعة السينية (XRD). أظهرت النتائج أن زيادة محتوى PbO يؤدي إلى زيادة في الكثافة وزيادة في تماسك شبكة الزجاج. كشف تحليل الأشعة تحت الحمراء عن وجود نطاقات مميزة لروابط Sb-O ، مع تعديلات ناتجة عن إضافة PbO . وقد أكدت دراسة حيود الأشعة السينية الطبيعة غير المتبلورة للزجاج، مع انتقال محلي إلى مراحل بلورية مثل السينارمونتيت والفالنتينيت في بعض الحالات.

Abstract

Recent studies have been conducted on antimony oxide-based glasses, which have attracted the attention of researchers due to their remarkable optical properties, such as a high refractive index and good transparency in the infrared, among others. The objective of this work is to study the structural and spectroscopic properties of ternary glasses in the vitreous system (90-x) Sb_2O_3 -10 Na_2O -x PbO , with x ranging from 0 to 30 mol%. A particular sample with the composition 70 Sb_2O_3 -10 Na_2O -20 PbO , doped with 0.5 mol% Dy_2O_3 , was prepared using conventional methods. The samples were characterized using several techniques: density measurement, infrared (IR) spectroscopy, and X-ray diffraction (XRD). The results showed that increasing PbO content leads to an increase in density and increased compactness of the glass network. IR analysis revealed the presence of bands characteristic of Sb-O bonds, with modifications due to the addition of PbO . XRD study confirmed the amorphous nature of the glasses, with a local transition to crystalline phases such as senarmonite and valentinite in some cases.



تصريح شرفي

خاص بالالتزام بقواعد النزاهة العلمية لإنجاز بحث

(ملحق القرار 1082 المؤرخ في 2021/12/27)

أنا الممضي أسفله،

السيد(ة): تروين بن حنيفة
الصفة: طالب سنة ثانية ماستر كيمياء
تخصص: كيمياء المواد

الحامل(ة) لبطاقة التعريف الوطنية رقم: 211388434 الصادرة بتاريخ: 2021/03/02
المسجل بكلية: العلوم الدقيقة قسم: علوم المواد والمكلف
بانجاز أعمال بحث: مذكرة ماستر في الكيمياء

عنوانها: Etude Spectroscopique de verre d'antimoine
dopé au terre rare

أصرح بشرفي أنني ألتزم بمراعات المعايير العلمية والمنهجية ومعايير الأخلاقيات المهنية والنزاهة الأكاديمية المطلوبة في إنجاز البحث المذكور أعلاه وفق ما ينص عليه القرار رقم 1082 المؤرخ في 2021/12/27 المحدد للقواعد المتعلقة بالوقاية من السرقة العلمية ومكافحتها.

التاريخ: 2021/05/26

إمضاء المعني بالمر