



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Med Khider Biskra

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

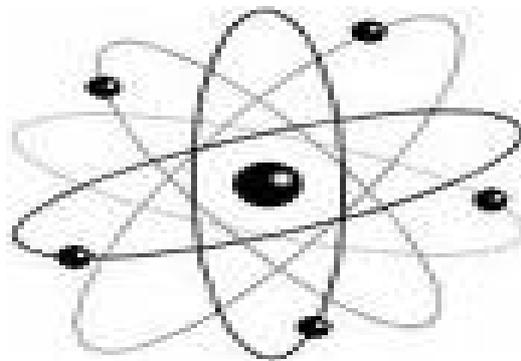


Département des Sciences de la Matière

Domaine des Sciences de la Matière

Filière de Physique

Spécialité Physique photovoltaïque



*Mémoire de fin d'étude en Master*

*Intitulé :*

***Etude des propriétés élastiques et spectroscopique du nickel dans les verres de la composition  $(90-x) Sb_2O_3-10K_2O-xMoO_3$***

Présenté par:

Saada Sara

Devant le Jury Composé par :

<i>S. Hachani</i>	<i>M.C. « A »</i>	<i>Université Med Khider- Biskra</i>	<i>Président</i>
<i>M. T. Soltani</i>	<i>Professeur</i>	<i>Université Med Khider- Biskra</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>M. Hamzaoui</i>	<i>M.C. « B »</i>	<i>Université Med Khider - Biskra</i>	<i>Examineur</i>

Année Universitaire  
2013-2014

## *Dédicaces*

*Par le soin de Allah et tout le courage et la patience qu'il m'a apporté de ces années d'étude que j'arrive aujourd'hui à voir le fruit de mon travail ce modeste mémoire.*

*Je dédie ce travail*

*A mon père qui a beaucoup souffert pour nous que la vie nous soit de mieux*

*Merci mon Père !*

*A ma mère qui a donné cher et qui a tant sacrifié pour que j'arrive au bon part*

*Merci ma Mère !*

*A ma petite et ma grande famille, mes frères (Abdelhafid, Mahdi)*

*mes sœurs (Houda, Houria, Basma et Haizia)*

*A tous mes amis surtout Sonia, Hadjer et Randa.*

*Je dédie aussi tous mes respectes et toutes mes appréciations a ceux qui ont aidé pendant toute ma carrière.*

*Vous étiez tous de grand soutien pour moi. Merci infiniment.*

*Sara Saada*

## **Remerciements**

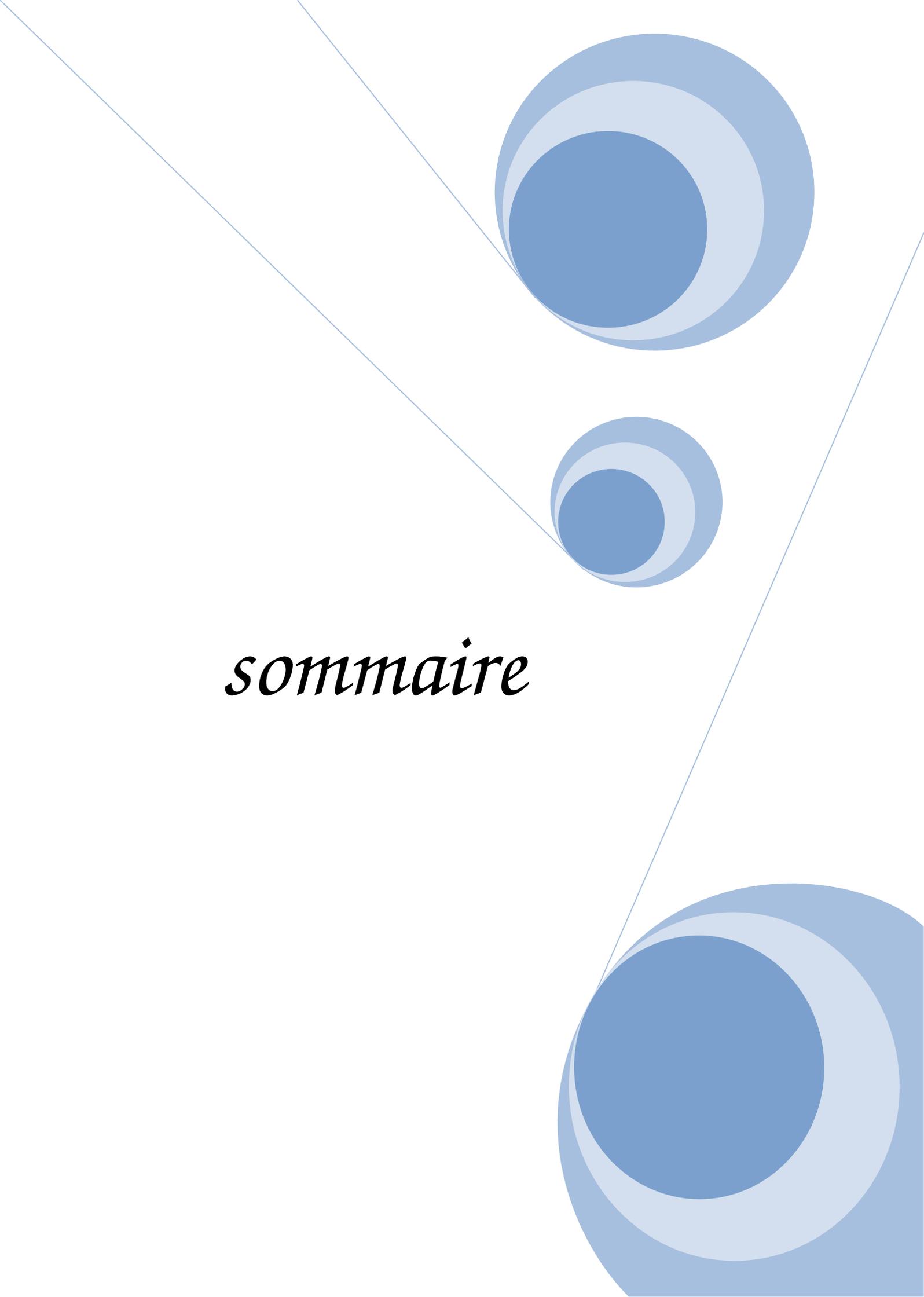
*Nous remercions notre encadreur ; Pr : **Softani Mohamed Toufik** pour l'attention qu'il nous a apporté, et le cadre de travail qu'il nous a offert. Ainsi que pour sa méthodologie et ses conseils si précieux.*

*D'abord, je tiens à remercier les Docteurs : Ouhbbeb. N, Mimoune Sourî .M et Azri. S.*

*Je suis vivement reconnaissante à l'ensemble des membres du jury: S. Hachani, à l'université de Biskra, pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant de présider le jury de cette thèse. et M. Hamzaoui, Maître de Conférences à l'université de Biskra pour l'intérêt qu'elles ont manifesté à mon travail en acceptant d'être examinateurs.*

*Enfin et surtout, mes remerciements les plus forts reviennent à mes adorables parents, mes sœurs et mes frères.*

**Merci à tous**

The page features a decorative graphic consisting of three blue circles of varying sizes, each with a gradient from dark blue to light blue. These circles are arranged vertically and are connected by thin, light blue lines that extend from the top-left and bottom-right corners of the page towards the circles. The word "sommaire" is centered in the middle of the page in a black, italicized serif font.

*sommaire*

# Sommaire

---

<i>Dédicace</i>	i
<i>Remerciement</i>	ii
<i>Sommaire</i>	iii
<i>Introduction générale</i>	02

## *Chapitre I : Généralité sur les verres*

I.1.	Introduction	05
I.2.	Définition du verre	05
I.3.	La transition vitreuse	06
I.4.	Les types des verres	07
I.4.1.	Verre d'oxyde	07
I.4.2.	Verres d'halogénures	08
I.4.3.	Verres de chalcogénures	09
I.4.4.	Verres métallique	10
I.4.5.	Verres fluores	11
I.5.	Verres de trioxydes d'antimoine	11
I.5.1.	Le verre d'oxyde d'antimoine ( $Sb_2O_3$ )	11
I.5.2.	La structure d'oxyde d'antimoine	12
I.5.3.	Propriétés physique d'oxydes d'antimoine	12
I.6.	Les métaux de transition	13
I.6.1.	Couleurs dues aux ions des métaux de transition	13
I.7.	Le nickel dans les verres	15
I.7.1.	La structure locale autour du $Ni^{2+}$ dans les verres	16
I.7.2.	Evolution de la couleur en fonction des sites occupés par $Ni^{2+}$ dans le verre	16

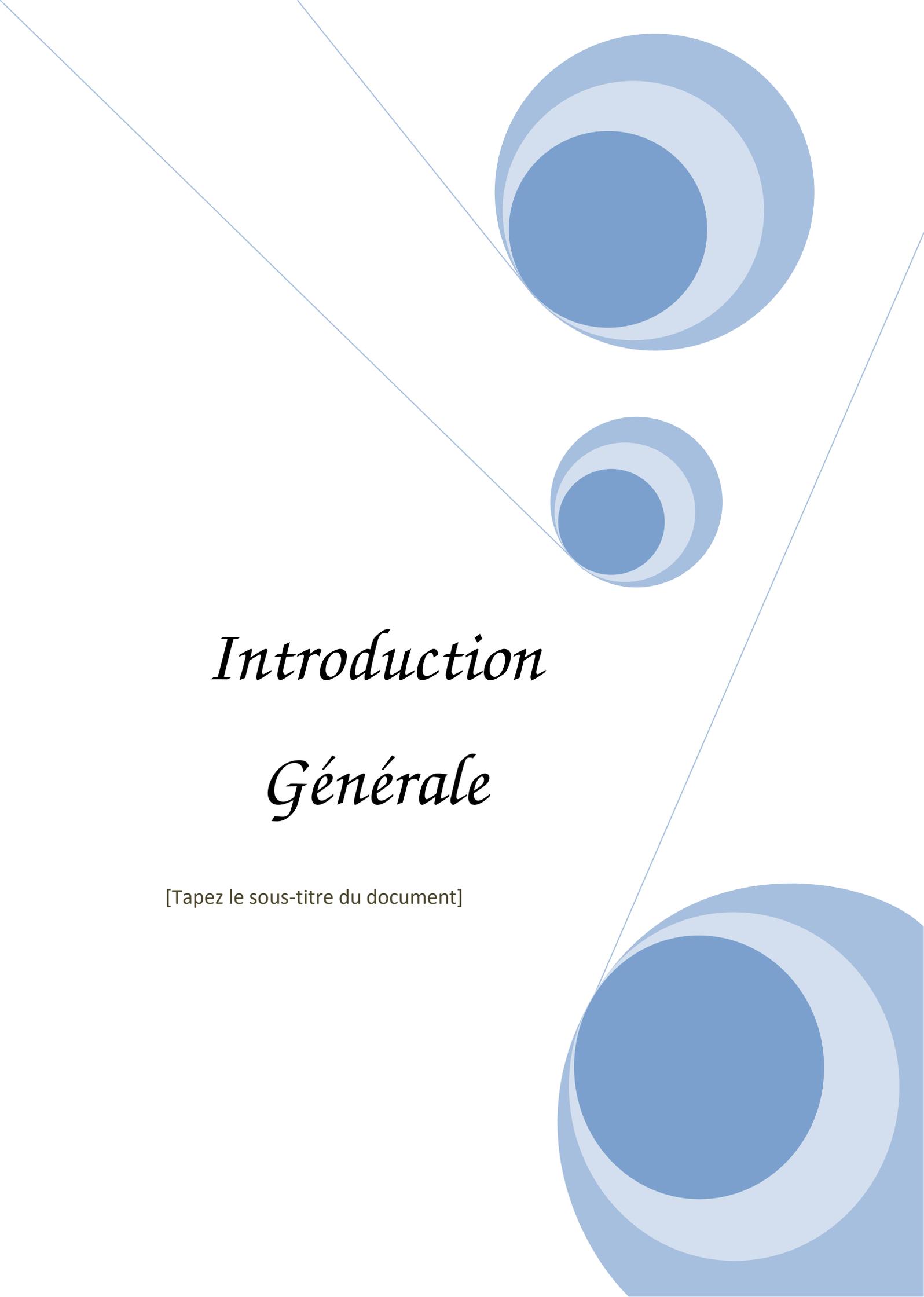
## *Chapitre II : Méthodes expérimentales*

II.1.	Procédure expérimentale	19
II.1.1.	Produits de départ	19
II.1.2.	Choix du creuset	19
II.1.3.	Synthèse des verres	20
II.1.3.1.	Synthèse du verre pur	20
II.1.3.2.	Synthèse de verre dopée (NiO)	22
II.1.4.	Méthodes des caractérisations des verres	22

## Sommaire

---

II.1.4.1.	Modules Elastiques	22
II.1.4.2.	La Micro-dureté Vickers	23
II.1.5.	Transmission (UV- visible - proche IR)	25
<b><i>Chapitre III : Résultats et discussion</i></b>		
III.1.	Introduction	29
III.2.	Synthèse des verres	29
III.2.1.	Domaine vitreux	29
III.2.2.	Les caractérisations des verres	30
III.3.	Modules élastiques	32
III.3.1.	Rappel d'élasticité	32
III.3.1.1.	Modules élastiques des verres purs	33
III.3.1.2.	Modules élastiques des verres dopés	35
III.3.1.3.	La température de Debye ( $T_D$ )	37
III.3.2.	La micro-dureté	39
III.4.	Spectroscopie UV-VIS	40
	<b><i>Conclusion générale</i></b>	44
	<b><i>Bibliographie</i></b>	46

The page features a decorative design with three blue circles of varying sizes, each composed of concentric rings in different shades of blue. Two thin blue lines intersect at the top left, forming a large 'V' shape that frames the central text. The circles are positioned in the top right, middle right, and bottom right areas of the page.

*Introduction*

*Générale*

[Tapez le sous-titre du document]

### Introduction générale

Le verre connu et utilisé depuis 5000 ans, il a fait l'objet au cours des cinquante dernières années d'un développement technologique important (semi-conducteurs amorphes, verres métalliques, etc.) lié à l'effort de recherche de la science fondamentale. Le retard qu'il pouvait y avoir il y a encore quelques années, tient en grande partie aux difficultés associées à l'étude du matériau vitreux :

- solide désorganisé, le verre ne présente pas de structure périodique se prêtant à une étude cristallographique fine.
- liquide figé, le verre est un matériau thermodynamiquement métastable qui ne doit son existence qu'à des problèmes de cinétique.

Et pourtant l'état vitreux, ou amorphe, ou encore non-cristallin, n'est pas une exception. On le retrouve dans tous les types de matériaux:

- solides minéraux: oxydes, phosphates, silicates...
- semi-conducteurs amorphes: silicium, chalcogénures...
- métaux vitreux obtenus par hypertrempe
- verres organiques: glycérol, sucre de confiserie
- polymères amorphes, verres plastiques.

Les verres à base d'oxyde antimoine transparent dans l'infrarouge notamment dans la fenêtre atmosphérique jusqu'à  $8 \mu\text{m}$ .  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  a déjà été introduit dans certaines compositions vitreuses soit comme additif à des verres d'oxydes pour améliorer leur transparence dans *IR*, soit comme formateur principal dans des verres du type  $(\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{M}_n\text{O}_n)$ . Notre approche consiste à synthétiser des matrices vitreuses à base d'oxyde antimoine et des oxydes alcalins et à déterminer certaines de leurs propriétés.

Le but recherché par ce travail est l'étude qui se base essentiellement sur l'étude des ions de nickel dans les verres à base d'oxyde d'antimoine par le biais des mesures élastiques et spectroscopiques.

Ce travail est axé sur l'étude de la caractérisation structurale des verres ternaires du type  $(90 - x) \text{Sb}_2\text{O}_3 - 10\text{K}_2\text{O} - x\text{M}_n\text{O}_3$  ( $x = 0, 10, 20, 30$ ) par le biais des mesures élastiques et mécaniques des verres purs et dopés au nickel d'une part, et d'autres part étudiés le

## Introduction générale

---

comportement spectroscopiques des verres dopés par le biais de la spectroscopie UV-Vis-Proche infrarouge.

Le mémoire est structuré en trois chapitres comme suit :

Le premier chapitre de ce mémoire renferme une présentation générale sur les verres tout en rappelant les définitions, l'état vitreux, classification, et évoque les travaux antérieurs réalisés sur les verres  $Sb_2O_3$ . Dans la fin du chapitre instructive est réservée aux métaux de transitions et particulièrement sur l'oxyde de nickel.

Le deuxième chapitre est réservé à la description des différents techniques verres dans le système ternaire  $Sb_2O_3 - K_2O - MoO_3$ , et présente une description des techniques expérimentales utilisées dans ce travail.

Le dernier chapitre regroupe les résultats de mesures de tous les propriétés mesurés ou calculés dans ce travail y compris les différentes interprétations. Pour avoir une idée sur la structure du verre, on a synthétisé des échantillons de verre dopé au nickel dans les systèmes ternaires  $(90 - x) Sb_2O_3 - 10K_2O - xMoO_3$  ( $x = 0, 10, 20, 30$ ). Il s'agit de :

- Les modules élastiques mesurés par technique des ultrasons.
- La micro-dureté.
- Les spectres de transmission dans les domaines de l'UV-visible- et l'infrarouge.

Enfin, la conclusion résume l'essentiel des résultats obtenus dans ce travail.

The background features a decorative graphic consisting of three blue circles of varying sizes, each composed of concentric rings of different shades of blue. These circles are arranged vertically on the right side of the page. Two thin, light blue lines intersect at the top left and extend diagonally across the page, framing the text and the circles.

*Chapitre I*  
*Généralité*  
*sur les verres*



## ***1.1. Introduction***

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

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

- En physique, les propriétés fondamentales des verres diffèrent des lois applicables pour les solides cristallins qui reposent sur la périodicité cristalline (théorème de Bloch, notion de phonons structure de bandes). Ces propriétés, encore insuffisamment comprises du point de vue fondamental, dépendent largement de la structure à courte distance du verre.

- En science des matériaux, dans l'industrie verrière (vitrage : bâtiments, pare-brise d'automobiles, emballages et conditionnement, fibres de renforcement et d'isolation, matériaux d'optique comme fibres optique...) ou dans les arts (vitraux, vases...), les verres présentent des propriétés intéressantes aussi bien par leur formage et leur formulation que par leurs propriétés d'usage (coloration, isolation, résistance mécanique, expansion thermique, propriétés de surface...). Le contrôle de ces propriétés nécessite une bonne connaissance de la structure microscopique.

- En Science de la terre, la possibilité d'une analogie verre-liquide permet l'étude structure de système silicatés à hautes températures, représentatifs des liquides magmatiques, qui sont difficilement à étudier in situ. Les verres géologiques (verre volcaniques ou d'impact météoritiques) ou les inclusions vitreuses sont également largement étudiés.

## ***1.2. Définition du verre***

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

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

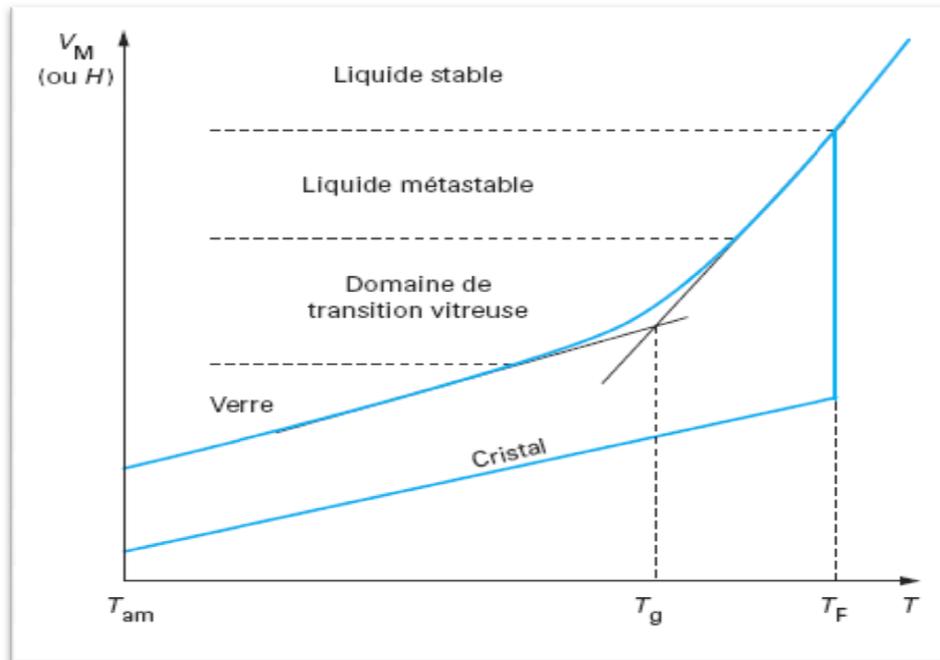
Deux définitions sont souvent employées pour caractériser l'état vitreux, une opérationnelle : 'Le verre est un solide non cristallin'. La première définition impose la fabrication d'un verre par tremp d'un liquide, alors qu'on sait qu'il existe d'autres moyens d'obtenir un verre (sol-gel,

actions mécaniques.....) et la deuxième définition implique l'absence d'ordre à longue distance et ne fait pas de différence entre un verre et un solide amorphe.

Pour définir l'état vitreux, il faut ajouter deux points : tout d'abord le verre est un état métastable, il contient un excès d'énergie, ensuite le verre présente une température vitreuse. Zarzycki propose alors cette définition en 1982 : Le verre est un solide non cristallin, métastable présentant le phénomène de transition vitreuse [1].

### ***1.3. La transition vitreuse***

Lors du refroidissement, un liquide peut se trouver à une température inférieure à la température de fusion  $T_f$  dans un état métastable de surfusion. Pour certains d'entre eux, cet état de surfusion peut s'établir sur un grand intervalle de température. On parle alors de liquide verrogène. La figure (I.1) permet de comprendre la formation d'un verre. Partant de la phase liquide haute température, le volume molaire  $V_m$  (ou l'enthalpie  $H$ ) décroît avec la température, à une température inférieure à la température de fusion, pour un traitement de durée infinie, le liquide sera transformé en un cristal dont le volume molaire (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 transition. Le passage continu du liquide surfondu au verre est appelé domaine de transition. La température de transition vitreuse  $T_g$  est définie comme l'intersection des courbes extrapolées à partir du liquide et du verre. Ce domaine s'étend sur un intervalle de température dépendant de la nature du verre et de la vitesse de refroidissement. Plus la vitesse de refroidissement est élevée et plus la transformation s'effectue à haute température. L'inverse est vrai pour un refroidissement lent. La variation du volume molaire du verre en fonction de la température est continue et pratiquement linéaire. Ainsi, le coefficient de dilatation thermique linéique est quasiment constant. C'est là une des propriétés du verre. A température ambiante,  $T_{am}$  (figure I.1), le verre présente un volume molaire supérieur à celui du cristal correspondant. Sa structure ouverte facilite la diffusion des espèces chimiques de faible taille.



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

## ***1.4. Les types des verres***

### ***1.4.1. Verre d'oxyde***

Les verres domaines historiquement les plus anciens, et industriellement les plus exploités. Les compositions typiques et domaines d'application des verres industriels utilisés aujourd'hui sont représentés au (Tableau I.1). Ils sont tous presque des verres de silice ou alumino-borosilicaté contenant une variété d'oxydes monovalents. Ceux qui ne contiennent plus de silice. Ils sont généralement d'un volume limité en termes de consommations, et utilisés seulement dans des applications spéciales [2]. Les compositions données ne prennent pas en compte les oxydes en quantité mineure.

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

Tableau I.1 : Compositions de quelques verres exprimées en pourcentages massiques.

### 1.4.2. Verres d'halogénures

Les verres d'halogénures (fluorures et chlorures) forment une autre famille de verres inorganiques. La famille des verres constitués à partir de BeF<sub>2</sub> est connue depuis fort longtemps. BeF<sub>2</sub> est un composé qui, à l'état liquide, peu être trempé pour former un verre. Les fluoroberylates ne présentent pas d'intérêt industriel en raison de leur forte réactivité vis-à-vis de l'eau atmosphérique. Les fluorures étant fortement ioniques, la cristallisation lors du refroidissement de la fonte est souvent inévitable. Dans ce cas, le liquide ne peut être transformé en un verre. Cependant, l'effet de désordre structural occasionné par un mélange adéquat de divers fluorures entraîne une compétition entre les espèces cristallines pouvant apparaître lors du refroidissement. Cette compétition peut être mise à profit pour interdire la transformation verre-cristal. La mise en forme, et en particulier le fibrage en continu des verres de fluorures, nécessite une optimisation des compositions. Les composés ZrF<sub>4</sub>, AlF<sub>3</sub> et GaF<sub>3</sub> se sont révélés être

essentiels à l'obtention de verre lorsqu'ils sont mélangés à d'autres fluorures. Dans les verres à base de  $ZrF_4$ , on constate que l'ion zirconium est entouré d'un nombre variable d'ions  $F^-$  (6,7 et 8) [3]. Cette disparité entre les polyèdres et le fait que les distances Zr-F soient très variables occasionnent un désordre analogue à la mixité des liaisons (liaison partiellement ionique et covalent). Ces derniers verres de fluorure à base d'atomes lourds transparents dans le visible transmettent aussi dans l'infrarouge (IR), au moins jusqu'à  $8\mu m$ . Leurs principales applications résident dans l'optique IR (fenêtre spectrale de l'atmosphère 3-5  $\mu m$ ) et dans l'amplification optique pour les fibres optiques utilisés dans les télécommunications. Le verre de fluorure commercialisé est le ZBLAN qui est issu d'un mélange de fluorures de zirconium, baryum, lanthane, aluminium et sodium. Les chlorures de métaux de transition peuvent, pour certaines compositions et vitesses de trempe, donner lieu à des verres dont l'intérêt est essentiellement scientifique.

### *1.4.3. Verres de chalcogénures*

Les éléments chalcogénures tels que le soufre, le sélénium ou le tellure, associés à des éléments des groupes IV et V sont à la base des verres de chalcogénures. Le soufre comme le sélénium forment des verres. Les verres usuels sont formés à partir des associations d'éléments IV-VI ou IV-V. Dans le ternaire Ge-As-Se le domaine de vitrification est très étendu. Les verres de chalcogénures sont, pour la plupart, opaques dans le domaine visible et transparents dans l'infrarouge. La coupure dans l'infrarouge est supérieure à  $10\mu m$  (Tableau I.2). Elle est repoussée vers les grandes longueurs d'onde lorsque la masse atomique des éléments formant le verre augmente. Leur indice de réfraction est élevé et est la cause d'une transmission relativement faible en raison des pertes par réflexion ce sont des matériaux de choix pour l'optique associés à la fenêtre spectrale de l'atmosphère (8-12 $\mu m$ ) et pour le laser  $CO_2$  dont la longueur d'onde d'émission est située à  $10,6\mu m$ .

Verre	N	$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	T
As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	2.35	1.5~12	180
As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>		1~15	194
As <sub>12</sub> Ge <sub>33</sub> Se <sub>55</sub>	2.49	1~16	474
As <sub>20</sub> S <sub>20</sub> Se <sub>60</sub>	2.53	1~13	218
As <sub>50</sub> Te <sub>10</sub> S <sub>20</sub> Se <sub>20</sub>	2.51	1~13	195
As <sub>8</sub> Se <sub>92</sub>	2.48	1~19	70
Ge <sub>40</sub> S <sub>60</sub>	2.30	0.9~12	420
Ge <sub>28</sub> Sb <sub>12</sub> Se <sub>60</sub>	2.62	1~5	326

**Tableau I.2 :** Propriétés de quelques verres de chalcogénures.

#### ***1.4.4. Verres métalliques***

La découverte des verres métalliques fut un sous-résultat du développement des méthodes de la trempe rapide (RQ rapid quenching) [4]. RQ est utilisé pour améliorer les propriétés des alliages particulièrement pour augmenter la concentration de soluté dans l'alliage. Les verres métalliques fait l'objet de nombreuses recherches en raison de leur caractère légèrement ductile qui les différencie des verres usuels qui présentent un comportement fragile. De plus, au voisinage de la transition vitreuse, ces verres présentent une certaine plasticité. Extrêmement difficiles à élaborer, les seules mises en forme possibles sont les fils et des bandes continues de 10cm de large au maximum. Les critères d'obtention de ces verres peuvent être formulés simplement. On doit rechercher des compositions correspondant à des « eutectiques profonds », c'est-à-dire des compositions pour lesquelles le liquide reste dans son état stable à la plus basse température possible. De ce fait, le liquide présente déjà une viscosité relativement élevée. La présence de plusieurs éléments de taille et d'électronégativité très différente est favorable à la formation du verre. Enfin, si la différence d'enthalpie libre entre le liquide surfondu métastable et le cristal, la tendance à la cristallisation est diminuée [5]. Plusieurs séries de verres métalliques ont pu être élaborés à partir de métaux de transition : éléments de début et fin de transition (Cu – Zn, Cu – Ti, Ni – Ti), et éléments de transition-métalloïde [ $x(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}) - (1 - x)(\text{P}, \text{B}, \text{Si}, \text{C})$ ]. Pour la production industrielle, famille méta-métalloïde avec  $x=0.2$ , l'alliage

liquide est forcé sous pression au travers orifice. Le jet de liquide est généralement refroidi sur un tambour tournant à grande.

#### *1.4.5. Verres fluores*

Depuis 1975 [6], un nombre considérable de nouveaux verres fluorés ont été découvertes et développés : fluorozirconate, fluoroaluminates, verres dérivés de  $\text{ThF}_4$ ,  $\text{UF}_4$ ,  $\text{ZnF}_2$ ,  $\text{MnF}_2$ ,  $\text{ScF}_2$ ,  $\text{ScF}_3$ ,  $\text{LiF}$ , etc...Le verre fluoré présente des caractéristiques mécaniques et chimiques convenables et une transparence optique jusqu'à  $10\mu\text{m}$  ; mais tous les problèmes de pureté de fluorures. On les utilise comme verres d'optique pour leur bonne transmission dans l'infrarouge [7]. Signalons d'autres verres fluorés à base de fluorure d'aluminium [8], ou de fluorure d'indium [9].

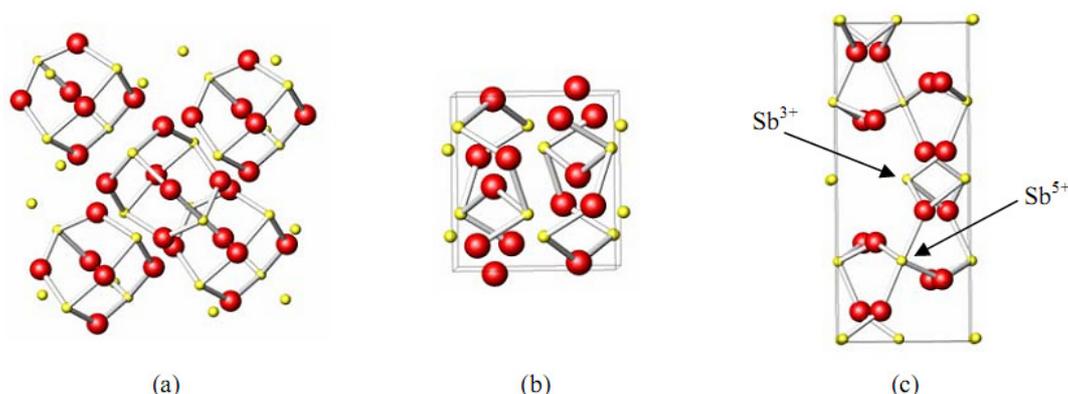
### *1.5. Verres de trioxydes d'antimoine*

#### *1.5.1. Le verre d'oxyde d'antimoine ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ )*

L'oxyde d'antimoine  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  a été considéré comme formateur de verre d'après Zachariassen en 1928 [10]. En 1939 Kordes rapporte qu'il a obtenu un verre pur  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  sous certaines conditions : fusion en nacelle scellée et hypertrempe [11]. Hedden et Kinde en 1956 [12] ont obtenu des systèmes ternaires  $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{R}_2\text{O}$  ( $\text{R} = \text{Na}, \text{K}$ ), les systèmes ternaires virent les jours avec l'utilisation de 5% (mol) de bore tels que  $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{R}_2\text{O}$  ( $\text{R} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) [13]. Verres d'antimoine se caractérisent par une large fenêtre de transmission dans l'infrarouge comme ont démontré les verres  $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{Tl}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{Cs}_2\text{O}_3$  [14]. En 1984, Dubois et al [14], sont, sans doute, les premiers à s'intéresser de très près aux systèmes vitreux à base d'oxyde d'antimoine. Un grand nombre de compositions vitreuses à base d'oxyde d'antimoine et d'halogénures ont été mis en évidence. L'ensemble des résultats obtenus par Dubois et al. ont fait l'objet d'un brevet [15]. Ahmed et Holland ont obtenu des systèmes  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbCl}_2\text{-ZnCl}_2$  [15]. M.Glémot présente les verres  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbCl}_2\text{-NaCl}_2$  et  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbCl}_2\text{-MCl}_2$  (avec  $\text{M}=\text{Sr}, \text{Ba}, \text{In}, \text{BiO}$ ) [16]. Auparavant Pr. Marcel Poulain et Michel Poulain avaient synthétisé des verres  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  par différentes méthodes tels que :  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-CuI-Pb}$  ( $\text{Cl}, \text{Br}$  ou  $\text{I}$ ) [17]. Les verres d'antimoine se caractérisent par une large fenêtre de transmission dans l'infrarouge jusqu'à  $8\mu\text{m}$  et présentent des indices de réfraction supérieures à deux, une stabilité thermique élevée. Ces verres sont caractérisés par de faibles duretés ( $<300\text{Kg/mm}^2$ ) en comparaison avec celles des verres silicatés ( $500\text{-}700\text{Kg/mm}^2$ ) ou boratés ( $300\text{-}500\text{Kg/mm}^2$ ) [18]. La température de synthèse ces verres est au alentour de  $700\text{-}900^\circ\text{C}$  suffisamment basse comparativement aux verres d'oxyde de silice ( $1700^\circ\text{C}$ ) [19].

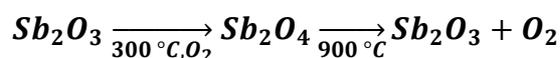
### 1.5.2. La structure d'oxyde d'antimoine

Les études cristallographiques ont montré que l'oxyde d'antimoine  $Sb_2O_3$ , existe sous deux variétés cristallines : la sénarmontite, variété cubique qui est stable jusqu'à  $570^\circ C$  ; et la valentinite, variété orthorhombique, qui est la phase de haute température avec un point de fusion de  $650^\circ C$  [20]. Ces deux structures sont schématisées sur la figure (I.2)



**Figure I.2:** Structures de (a) sénarmontite, (b) valentinite, (c) cervantine [21].

La variété cubique cristallise sous forme d'octaèdre comme dans le cas de l'arsenic, le réseau est analogue à celui du diamant dans lequel les groupes,  $Sb_4O_6$  occupent les positions habituelles des atomes de carbones [16]. La variété orthorhombique possède une structure en chaînes formées alternativement d'un atome d'antimoine et d'un atome d'oxygène. Ces chaînes sont pontées entre elles par des atomes d'oxygènes, situés entre deux atomes d'antimoine. Par chauffage à l'air, l'oxyde d'antimoine  $Sb_2O_3$ , est partiellement oxydé en donnant un oxyde mixte  $Sb_2O_4$  qui peut être considéré comme un composé classique d'inter valence Sb (III, V) [21].  $Sb_2O_4$  se décompose au-delà de  $900^\circ C$  en redonnant  $Sb_2O_3$  plus de l'oxyde. Cet oxygène sert d'agitateur gazeux permettant d'éliminer les bulles présentes dans le bain fondu.



### 1.5.3. Propriétés physique d'oxydes d'antimoine

Le trioxyde d'antimoine  $Sb_2O_3$  se présente sous la forme d'une poudre blanche très fine sans odeur. Le produit commercial contient comme impuretés des traces d'arsenic (moins de 1 %, pouvant être ramené à moins de 0,1 % dans certaines qualités). Le trioxyde d'antimoine est insoluble dans les solvants organiques et très faiblement solubles dans l'eau (0,014 g/l à  $30^\circ C$ ). Il se dissout dans les solutions acides et les bases fortes. Ses principales caractéristiques physiques sont les suivantes :

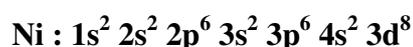
- Masse molaire : 291,52 g/mol.
- Point de fusion :  $656^\circ C$  (en l'absence d'oxygène).

- Point d'ébullition : 1 425 °C (la substance se sublime partiellement avant d'atteindre cette température).
- Densité : 5,2 g/cm<sup>3</sup> (cubique) ; 5,67 g/cm<sup>3</sup> (orthorhombique).

### ***1.6. Les métaux de transition***

On appelle métal de transition un élément chimique du bloc d du tableau périodique qui n'est ni un lanthanide ni un actinide

Il existe plusieurs éléments de métaux de transition par exemple Ni, Cr, Co, Cu..... Dans ce mémoire nous sommes intéressés à l'étude des verres à base d'oxyde d'antimoine dopé par le nickel. Le nickel a la configuration électronique suivante :



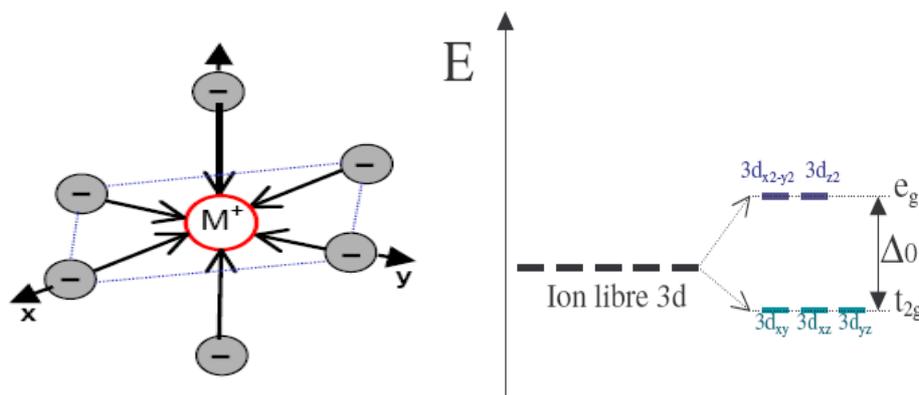
Les métaux de transition possèdent quelques propriétés physiques et chimiques communes:

- Ce sont de bons conducteurs de l'électricité et de la chaleur.
- Ils forment des alliages importants se combinant entre eux ou avec d'autres métaux.
- La taille des atomes des métaux de transition est pratiquement semblable.

#### ***1.6.1. Couleurs dues aux ions des métaux de transition***

Si le cation métallique est placé au centre d'un environnement octaédrique, il y a six ligands autour du cation qui vont créer un champ électrostatique dont l'influence sur les cinq orbitales d du cation dépendra de leur orientation. Les cinq orbitales d ne sont donc plus équivalentes : il y a levée de dégénérescence.

- Les orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  et  $d_{xz}$  sont stabilisées car elles pointent entre les ligands. Un électron occupant une de ces orbitales subit une répulsion moindre par les ligands donc l'énergie de ces orbitales est abaissée. Elles sont appelées  $t_{2g}$ .
- Les orbitales  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{z^2}$  sont déstabilisées, elles sont dirigées directement vers les ligands. Un électron occupant une de ces orbitales subit une répulsion plus forte des ligands donc l'énergie de ces orbitales est augmentée. Elles sont appelées  $e_g$ .

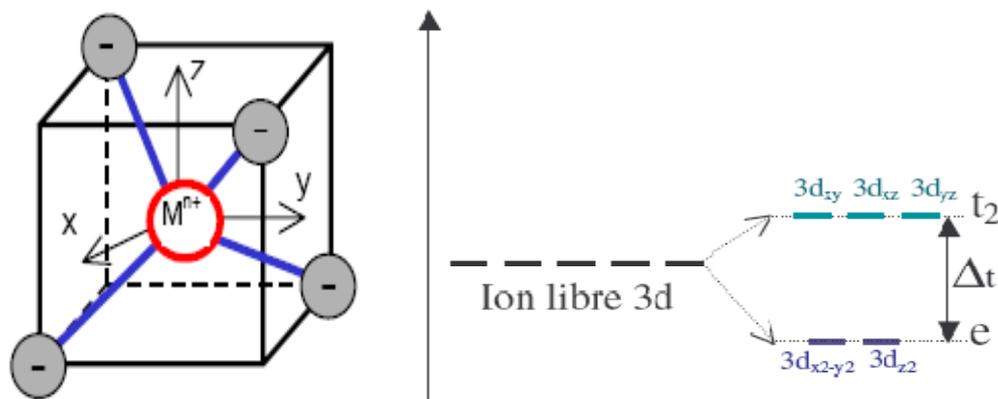


**Figure I.3 :** Levée de dégénérescence des orbitales 3d sous l'effet des ligands en géométrie octaédrique.

Si le cation métallique est placé au centre d'un environnement tétraédrique, les niveaux d'énergie des orbitales d éclatent à nouveau en 2 niveaux d'énergie  $e$  et  $t_2$ . Cette coordination est liée de près à la géométrie cubique. Dans cette disposition tétraédrique, les ligands ne s'approchent directement d'aucune des orbitales d du métal, mais ils viennent plus près des orbitales dirigées vers le milieu des arêtes du cube ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  et  $d_{xz}$ ) que celles qui sont dirigées vers le centre des faces ( $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{z^2}$ ).

- Les orbitales déstabilisées sont donc  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  appelées orbitales  $t_2$  et les orbitales stabilisées sont  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{z^2}$  appelées orbitales  $e$ .

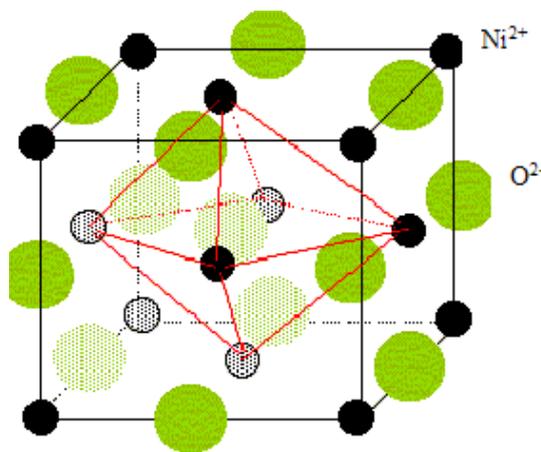
Le dédoublement  $\Delta t$  dû au champ cristallin tétraédrique est intrinsèquement plus faible que celui du champ octaédrique, parce qu'il n'y a que  $2/3$  des ligands et que leur effet sur les orbitales est moins direct ( $\Delta t = 4/9\Delta o$  environ).



**Figure I.4 :** Levée de dégénérescence des orbitales 3d sous l'effet des ligands en géométrie tétraédrique.

### I.7. Le nickel dans les verres

L'oxyde de nickel est un composé chimique de formule NiO. Cristallise dans la structure type NaCl, figure (I.5) ou les ions  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{O}^{2-}$  occupent des sites octaédriques. Il est obtenu par la pyrolyse de composés du nickel divalent comme par exemple  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  ou  $\text{NiCO}_3$ . Comme c'est le cas pour de nombreux oxydes de métaux divalent, NiO est très fréquemment non-stœchiométrique (le rapport Ni/O est légèrement différent de 1).



**Figure I.5:** L'oxyde de nickel cristallise dans une structure type NaCl.

Le nickel, un élément de transition, a fait l'objet de nombreuses études dans des domaines variés comme les sciences de la terre ou les minéraux [22]. L'ion nickel divalent est un ion paramagnétique intéressant comme sonde structurale dans les verres. Il peut se trouver occupant deux sites : tétraédrique ou octaédrique dans la matrices du verre. Un certain nombre des études récentes sur plusieurs systèmes de verres inorganique contenant l'ion  $\text{Ni}^{2+}$  sont disponibles dans la littérature [23-24], pour étudier la luminescence de ces ions dans des applications de matériaux laser. Certains systèmes vitreux présentent de fortes bandes d'absorption dans le visible et le proche infrarouge pouvant être de bonnes sources de pompage pour le laser. Les ions  $\text{Ni}^{2+}$  en position octaédrique dans des matériaux à faible énergie de phonon (comme le cas des verres d'antimoine), sont souhaitables pour produire des émissions laser à sécurité oculaire à la longueur d'onde 1,56 à même à température ambiante. La concentration des ions présents en position tétraédrique dépend des propriétés quantitatives des modificateurs et des formateurs du verre, la taille de l'ion dans la structure du verre, leur mobilité et l'intensité du champ du cation modificateur etc..... En outre la recherche sur la chimie de coordinance des ions  $\text{Ni}^{2+}$  dans les réseaux du verre est d'intérêt en soi, parce que ces ions sont susceptibles d'influencer sur les propriétés physiques des verres dans une large mesure. La coloration d'un verre peint de la nature de l'élément de transition présent dans sa

composition, ainsi l'étude de la structure locale autour de  $\text{Ni}^{2+}$  présente également intérêt dans le domaine des matériaux.

### *1.7.1. La structure locale autour du $\text{Ni}^{2+}$ dans les verres*

Les informations sur la structure locale des ions  $\text{Ni}^{2+}$  dans les verres peuvent être étudiés avec l'apport des techniques spectroscopiques (spectroscopie d'absorption dans l'UV-Vis-PIR ou la spectroscopie d'absorption des rayons X). Etant donné les propriétés et l'utilisation du nickel en tant qu'agent colorant, la spectroscopie d'absorption optique est une technique naturelle d'étude des verres dopés au nickel. Elle permet de faire le lien entre la structure (locale) et une propriété d'intérêt majeur, la couleur, qui dépend fortement de la composition du verre et de la coordinance de l'ion  $\text{Ni}^{2+}$  dans le verre. La théorie du champ cristallin est un élément clé de son interprétation.

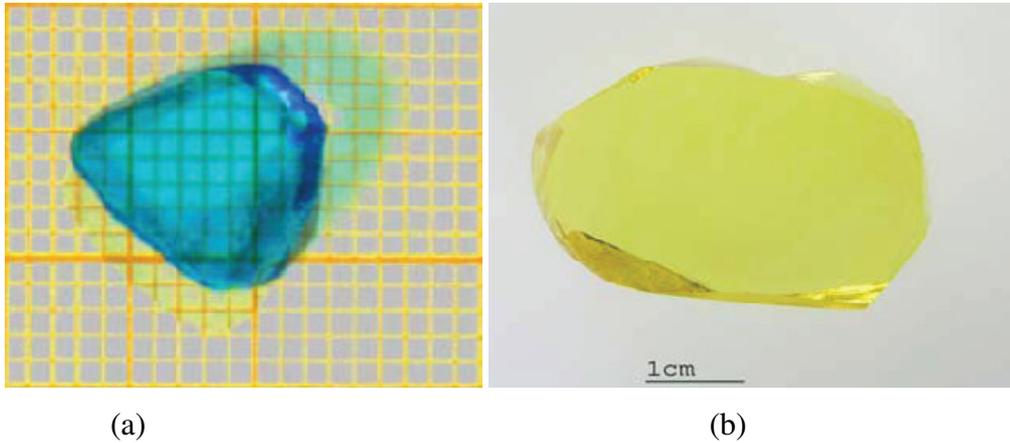
### *1.7.2. Evolution de la couleur en fonction des sites occupés par $\text{Ni}^{2+}$ dans le verre*

La couleur des verres borosilicatés dépend des différents sites occupés par  $\text{Ni}^{2+}$  dans le verre [25] : en coordinance 4 pure, le verre est bleu-violet, en coordinance 5, le verre est marron, en coordinance 6, le verre est jaune, alors que le verre est vert dans le cas d'une coordinance 6 régulière. Le nickel peut évidemment se trouver dans un mélange de sites dans le verre, entraînant alors une couleur intermédiaire entre les teintes précédentes. La couleur orange, inhabituelle pour des composés du nickel, provient d'un mélange des coordinances 4, 5 et 6 du nickel. L'observation, pour la première fois, de ces 3 sites dans un même verre provient de la structure particulière des verres borosilicatés. La figure (I.6), montrent clairement que sur les compositions considérées, la couleur des verres évolue de façon spectaculaire en fonction de leur composition. Même si la teneur en  $\text{Ni}^{2+}$  des verres est faible, les borosilicates présentent la particularité, avec de faibles variations de composition, de montrer une quantité importante de teintes : bleu-violet, violet, marron, orange, jaune, vert.

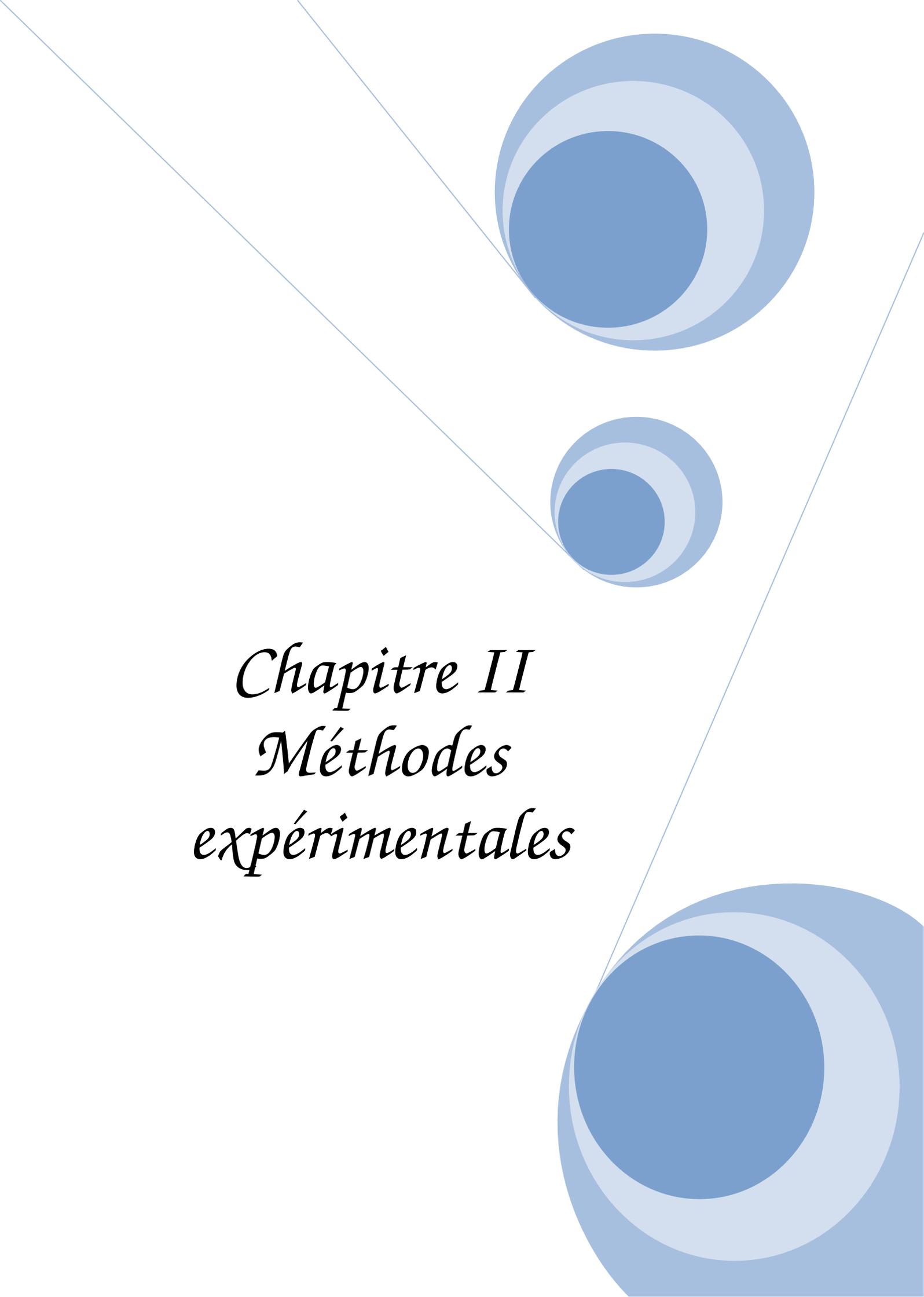


**Figure I.6 :** Couleur des verres borosilicates dopés au nickel.

L. Gacem [26], fait une étude sur le Le diphosphate monocristallin  $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$  et Le diphosphate verre  $\text{Na}_2\text{OZnOP}_2\text{O}_5$  dopée au nickel et il note un changement de couleur quand on passe du cristal (couleur bleue) au verre (couleur jaune). Cette modification manifeste vraisemblablement d'un changement de coordination de l'ion  $\text{Ni}^{2+}$  du cristal au verre, le nickel passe d'une coordination tétraédrique à octaédrique (Figure I.7).



**Figure I.7 :** Couleur dans le  $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$  : (a) cristal et (b) verre.

The background features a decorative graphic consisting of three overlapping circles in shades of blue, arranged vertically. Two thin, light blue lines intersect at the top left and extend diagonally across the page, framing the central text. The circles are positioned in the top right, middle right, and bottom right areas of the page.

*Chapitre II*  
*Méthodes*  
*expérimentales*

Ce chapitre, dans la première partie, on présente une description générale de la préparation du verre pur et dopé au Nickel dans notre laboratoire. Tandis que, dans la deuxième partie, on présente une généralité sur les techniques expérimentales utilisées pendant toute la durée du travail :

## II.1 : Procédure expérimentale

### II.1.1. Produits de départ

Les produits de départ utilisés sont des produits commerciaux en poudre, l'oxyde d'antimoine  $Sb_2O_3$  est de type sénarmontite, l'oxyde de molybdène  $MoO_3$ , et les carbonates de potassium  $K_2CO_3$ , et pour les verres dopées en ajoutes l'oxyde de nickel.

Produit	Masse molaire	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	T <sub>f</sub> (°C)	Origine	Pureté
$Sb_2O_3$	291.5	5.67 (Valentinite) 5.2 (sénarmontite)	656	ACROS	~ 99,6 %
$K_2CO_3$	138.21	2.428	891	WWR-Merck	~ 99 %
$MoO_3$	143.94	4.692	795		
$NiO$	74.69	8.902	1455		

**Tableau II.1** : Caractéristiques physicochimique des produits de départ.

### II.1.2. Choix du creuset

Le choix de creuset dépend de plusieurs paramètres et particulièrement de la nature des composés utilisés et de leur température de fusion. La synthèse des verres à base d'oxyde d'antimoine est effectuée dans plusieurs types de creuset notamment :

- Tube en silice : Si la fusion du mélange n'est pas atteinte on fera recoure aux creusets de silice, qui peuvent résistés à température de fusion supérieure à 1200 C°.
- Tubes de carbone vitreux : Pour des mesures optiques, la synthèse des verres est effectuée dans des creusets de carbone vitreux.
- Tubes en alumine.

- Tubes de verre sodocalcique : Ces creusets sont utilisés généralement dans l'étape d'exploration de nouveaux domaines vitreux.

Dans tous les cas, le creuset utilisé doit avoir une bonne tenue chimique.

### *II.1.3. Synthèse des verres*

#### *II.1.3. Synthèse du verre pur*

Avant la synthèse, les poudres de réactifs sont séchées au four pendant plusieurs heures, afin de les déshydrater. Les températures de séchage ( $70^{\circ}\text{C}$  pour tous les réactifs). La quantité de matière de chaque réactif est en effet choisie par pesée après l'opération de séchage. L'étape suivante c'est l'oxyde d'antimoine et les autres oxydes sont pesés selon les compositions choisies (figure II.1) et mixés dans des creusets de verre sodocalcique. Un mélange de 3g est effectué dans la plupart de synthèse verres., les composés alcalins ajoutés (oxyde de potassium  $K_2O$ ) sont sous forme de carbonate ( $K_2CO_3$ ) qui donne lieu à des composés oxydes par libération de  $CO_2$  lors de la fusion du produits.



**Figure II.1 :** Balance Mettler Toledo.

**La fusion :** Le creuset est porté à une hauteur à proximité d'une flamme d'un bec benzène à une température voisinant  $900^{\circ}\text{C}$  (mesurée par thermocouple). Lors de la synthèse, le dégagement de  $CO_2$  est parfois brusque lorsque le mélange contient de fortes proportions de composés carbonatés ce qui oblige à manier avec précaution. Le temps de chauffe de trois (03) minutes est compté dès que la fusion du bain est visible à travers le creuset, cela permet l'homogénéisation du fondu et la disparition des bulles d'air visibles (causées certainement par le dégagement du  $CO_2$ ).

**Le coulage :** Le fondu est ensuite coulé sur une plaque de laiton. Un temps d'homogénéisation supérieur à 3 minutes risque de provoquer la vaporisation de  $Sb_2O_3$  [27]. L'obtention des verres dépend de la vitesse de trempe du bain fondu. Le fondu est coulé sur une plaque de laiton préalablement chauffée à température voisinant la température ( $T_g-10^\circ C$ ). Pour effectuer des mesures physiques, le verre massif de différentes formes est coulé dans des moules appropriés et assiégré à la température de trempe dans un four de recuit pendant plusieurs heures. Le verre d'une épaisseur de quelques millimètres à plusieurs dizaines de millimètres est obtenu.

- **Recuit des verres**

Le traitement thermique qui permet l'élimination des contraintes résiduelles est le recuit. La méthode consiste à réchauffer le verre à une température uniforme dans un domaine de température inférieure à la température de transition vitreuse-ou domaine de recuit pendant un temps suffisant pour permettre l'élimination des contraintes initialement présentes. Le verre est ensuite refroidi dans le four coupé. La durée et la température de recuit sont choisies en fonction de la composition de base du mélange de départ.



**Figure II.2:** Four Nabertherm 30-3000 ° C controllers B170.

- **Polissage des verres**

Le pré-polissage est réalisé à l'aide d'une redresseuse (polisseuse) (figure 2.3) : on plaque (manuellement) l'échantillon sur un disque horizontal en rotation. Un jet d'eau permet traditionnellement de refroidir l'ensemble et d'évacuer la poudre de verre. Des disques de différentes granulométries sont utilisés successivement (« 240 », « 400 », « 800 », « 1200 » et « 2400 », du plus grossier au plus fin). Le polissage consiste à placer l'échantillon sur un disque en rotation horizontale, cette fois recouvert d'un « drap », imbibé d'alumine. la solution d'alumine

est déposée sur le drap de taille contrôlé. On polit avec des cristaux de plus en plus fins (0.1 -0.3  $\mu\text{m}$ ).



**Figure II.3 :** Polisseuse minitech 233.

### ***II.1.3.2. Synthèse de verre dopée (NiO)***

Le Ni est introduit en tant qu'oxyde  $NiO$  sous forme de poudre verte de grain très fin. L'oxyde de Ni est mélangé en quantité adéquate avec les autres oxydes ( $Sb_2O_3 \cdot K_2CO_2 \cdot MoO_3$ ) afin d'atteindre la concentration désirée (généralement 0,1 % molaire). Ainsi on suit les étapes précédentes pour obtenir un verre dopé au Ni avec différentes couleurs. Le Nickel possède une température de fusion élevée et alors dans certains cas le  $NiO$  ne fond pas complètement dans le verre. Alors que dans d'autres cas, des traces de  $NiO$  sur les bords du creuset après la synthèse ont indiqué une dissolution incomplète au cours de celle-ci. (la limite de  $NiO$  est généralement supérieure ou égale à 0,1 %, mais toujours inférieure à 2%). La faible durée des temps de fusion des verres, lors du dopage au Ni, est en particulier susceptible d'entraîner un tel manque d'homogénéité.

### ***II.1.4. Méthodes des caractérisations des verres***

#### ***II.1.4.1. Modules Elastiques***

Les mesures des modules élastiques ont été effectuées par échographie ultrasonore. C'est une méthode non destructive, basée sur la détermination des vitesses de propagation longitudinale  $V_L$  et transversale  $V_T$  d'une onde ultrasonore du matériau. Les ondes ultrasonores sont des vibrations mécaniques de fréquence situées entre 10 KHz et quelques centaines de Mhz. Dans les milieux homogènes supposés comme infinis (la longueur d'onde est faible comparativement aux

dimensions latérales du milieu) et isotropes, on a deux types d'ondes qui peuvent se propager avec des vitesses différentes.

- les ondes longitudinales (ondes de traction - compression) correspondent à un déplacement des particules parallèlement à la direction de propagation de l'onde.

- les ondes transversales (ondes de cisaillement) correspondent à un déplacement des particules perpendiculairement à la propagation de l'onde.

Les modules élastiques  $E$ ,  $G$ ,  $K$ ,  $\nu$  sont déduits des vitesses de propagation longitudinales  $V_L$  et transversales  $V_T$  d'après les expressions suivantes [28].

- Module de Young: 
$$E = \frac{\rho V_T^2 (3V_L^2 - 4V_T^2)}{V_L^2 - V_T^2}$$

- Module de cisaillement : 
$$G = \rho V_T^2$$

- Module volumique: 
$$K = \rho(3V_L^2 - 4V_T^2) / 3$$

- Coefficient de Poisson: 
$$\nu = \frac{V_L^2 - 2V_T^2}{2(V_L^2 - V_T^2)}$$

Où

$V_L$  est vitesse de propagation longitudinale.

$V_T$  est vitesse de propagation transversale.

$\rho$  est Masse volumique.

Le montage de mesure est composé de:

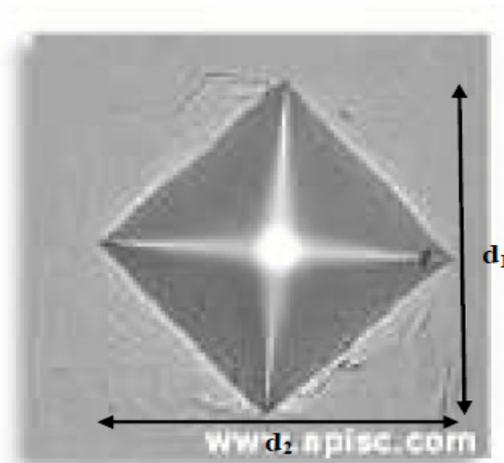
- Générateur d'impulsions électriques modèle Olympus NDT 5900PR pulser-receiver opérant dans l'intervalle 1Kh-35MHz.
- Un Oscilloscope (Lecroy, Wave Runner 104 MXi 1GHz, USA).
- Transducteurs longitudinale et transversale en quartz opérant à 10 MHz.
- Résines de couplant pour les deux modes de propagation.

#### **III.1.4.2. Micro dureté Vickers**

##### ***A/ Présentation***

La dureté d'un matériau est la résistance qu'il oppose à la pénétration d'un autre corps plus dur que lui, c'est-à-dire sa résistance à la déformation. Cette notion intuitive de la dureté est bien connue mais sa transformation en une grandeur mesurable est plus délicate. D'une manière générale, la dureté d'un matériau se définit comme la pression qu'exerce une charge sur la

surface du matériau et se mesure par le rapport de cette charge sur l'aire de contact formée entre l'indenteur et la surface indentée du matériau. Dans notre cas, la dureté des verres a été évaluée par la méthode Vickers [29]. La dureté Vickers notée  $H_v$  dite Microdureté s'est imposée dans la détermination de la dureté des verres pour sa simplicité d'exécution et la rapidité d'acquisition des résultats. Cette méthode comporte l'application sur une surface polie et plane une charge constante à l'aide d'un pénétrateur (indenteur) qui consiste en une pointe en diamant sous forme pyramidale à base carré avec un angle au sommet de  $136^\circ$ . Le pénétrateur exerce une pression perpendiculairement à la surface de l'échantillon durant un temps  $t$  (temps de charge) sous l'action de la charge  $P$  en imprimant sur cette surface une empreinte qui demeure après décharge. Les dimensions de l'empreinte caractérisées par les diagonales  $d_1$  et  $d_2$  permettent de déterminer la valeur de la dureté (figure II.4). Il faut impérativement mesurer les diagonales immédiatement après décharge car l'empreinte devient plus petite avec le temps, même à température ambiante. Ce phénomène est appelé déformation résiduelle [29].



**Figure II.4 :** Exemple d'une empreinte Vickers montrant la surface carrée projetée à la surface des matériaux.

### ***B/ Principe***

L'appareil utilisé dans ce mémoire un microduromètre (figure II.5) à lecture directe. Les essais de micro dureté ont été réalisés sous très faible charge ( $m = 25g$ ) pour une durée  $t = 10$  s. Les dimensions de l'empreinte ainsi que celles des fissures obtenues après mise en charge sont mesurées à l'aide du microscope dont est équipé le microduromètre. Cet appareil permet une étude sur une zone localisée de la surface. Une dizaine de mesures sont réalisées pour chaque échantillon, en moyennant les valeurs obtenues. Pour accéder à la dureté Vickers, il faut mesurer la longueur  $d$  de la diagonale de la base carrée de l'empreinte. En pratique, la valeur moyenne des longueurs  $d_1$  et  $d_2$  des deux diagonales (figure II.4) est mesurée et permet à l'appareil de calculer directement la dureté selon l'équation (II.1) :

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

Où

$P$  est charge d'indentation (N).

$S$  est surface de l'empreinte (mm<sup>2</sup>).

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

$\theta$  est valeur de l'angle au sommet du diamant (136°)

$H_V$  est dureté Vickers est exprimée en kg/mm<sup>2</sup>.



**Figure II.5 :** Un microduromètre.

Plusieurs facteurs (surface mal polie, humidité, température du milieu) peuvent affecter les mesures. A titre d'exemple, un verre sodocalcique possède une dureté Vickers d'environ 550 Kg/mm<sup>2</sup> alors que pour les verres de tellure d'environ 286 Kg/mm<sup>2</sup>, les verres de phosphate est égal 302 Kg/mm<sup>2</sup> et les verres de chalcogénures,  $H_V$  est de l'ordre de 130 à 200 Kg/mm<sup>2</sup>.

### ***II.1.5. Transmission (UV+visible + proche IR)***

La spectroscopie d'absorption optique consiste en la mesure du spectre d'absorption d'un échantillon dans le domaine optique, c'est-à-dire dans le domaine du visible (entre 400 et 800 nm, soit un nombre d'onde compris entre 12500 et 25000 cm<sup>-1</sup> ou une énergie comprise entre 1,55 et 3,11 eV) et dans les domaines voisins du proche infrarouge (PIR) et du proche ultraviolet (UV). La spectroscopie d'absorption optique traduit sous la forme d'un spectre, les pertes du rayonnement électromagnétique traversant un échantillon, en relation avec d'une part les transitions électroniques associées à l'élément de transition présent, et d'autre part avec les phénomènes physique de surface et de masse Un spectre présente donc des bandes due à

l'absorption de l'échantillon, dont les deux principales caractéristiques sont la position et l'intensité. Ces spectres sont enregistrés ici en transmission, mode où l'on compare l'intensité entrante  $I_0$  dans l'échantillon, à l'intensité sortante  $I$ , selon la loi (de type Beer Lambert) :

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \xi l c \quad (\text{II.2})$$

$l$  est représentée la distance parcourue dans l'échantillon par la lumière,

$\xi$  est le coefficient d'extinction molaire (exprimé en  $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ).

$c$  est la concentration de l'élément de transition considéré dans l'échantillon.

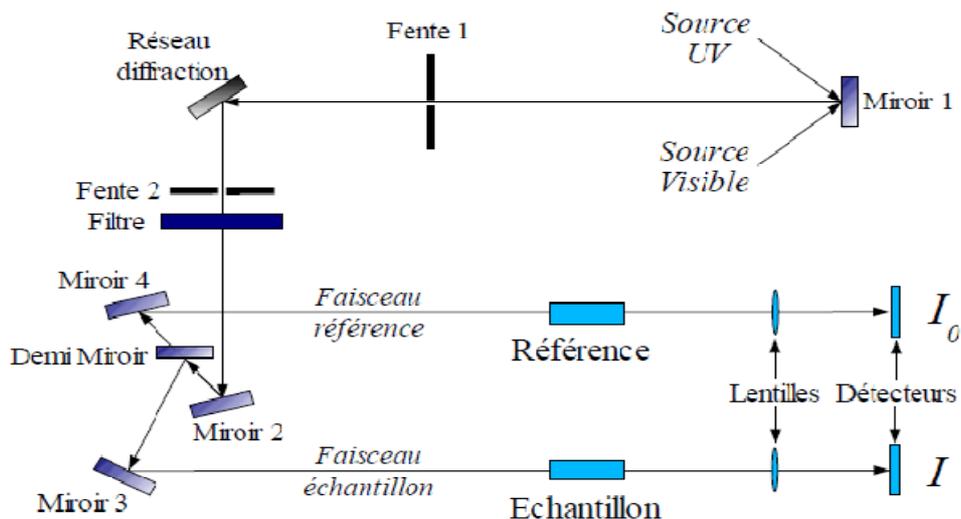
- **La loi de « Beer-Lambert »**

« Il faut rendre à César ce qui appartient à César, et à Dieu ce qui est à Dieu. » La loi dite de Beer-Lambert, qu'il vaudrait mieux en réalité appeler loi de Bouguer-Beer (Johnston 2001), donne une formulation de l'absorbance en fonction de l'épaisseur  $l$  traversée par le faisceau et de la concentration  $c$  en élément colorant de l'échantillon. Elle vaut, (pour une longueur d'onde  $\lambda$  donnée) :

$$A = \varepsilon_{\lambda} c l \quad (\text{II.3})$$

Si Bouguer a montré que l'absorbance est proportionnelle à l'épaisseur et si Beer a montré (en 1852) qu'elle était proportionnelle à la concentration, Lambert a indiqué (vers 1760) que la quantité de lumière reçue était proportionnelle au cosinus de l'angle d'incidence avec la surface illuminée.

Les spectres d'absorptions ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau Cary500 de VARIAN entre 350 nm et 2500 nm à la température ambiante. Le schéma simplifié d'un spectrophotomètre UV-Visible-proche infrarouge est présenté sur la (figure II.6).



**Figure II.6:** Schéma synthétique du principe du spectromètre d'absorption optique.

Trois sources lumineuses sont utilisées, chacune d'entre elle ayant une efficacité optimale selon la longueur d'onde considérée. Le faisceau initial, issu de ces sources est ensuite séparé en deux faisceaux identiques à l'aide d'un demi-miroir de façon à comparer le faisceau traversant l'échantillon étudié à une référence. De la même façon que pour les sources lumineuses, deux types de détecteurs sont utilisés, dont l'efficacité varie en fonction de la longueur d'onde balayée. Les spectres optiques présentés sont normalisés par rapport à l'épaisseur de l'échantillon et par rapport à la concentration en  $\text{Ni}^{2+}$  dans l'échantillon, permettant de comparer les spectres des différents échantillons (qui possèdent une concentration en Ni et une épaisseur différentes) aisément. Un spectre d'absorption optique présente donc des bandes, dont la position, la largeur et l'intensité sont caractéristiques de l'environnement dans lequel se situe l'élément de transition considéré. Ces bandes correspondent à des transitions électroniques, possibles si l'énergie du rayonnement correspond à la séparation entre les niveaux électroniques. Les paramètres intervenant sur cette séparation sont les suivants : les interactions entre électrons (plus d'un électron sur la couche d), et l'action du champ cristallin.

The background features a decorative graphic consisting of three overlapping circles in shades of blue, arranged vertically. The top circle is the largest, the middle one is the smallest, and the bottom one is the largest. Two thin, light blue lines intersect at the top left and extend diagonally across the page, framing the central text.

*Chapitre III*  
*Résultats et*  
*discussions*

### III.1. Introduction

Ce chapitre concerne l'étude de nouvelles matrices vitreuses à base d'oxyde d'antimoine, nous avons choisi pour cela, un oxyde jouant un double rôle formateur ou modificateur tel que l'oxyde de molybdène  $MoO_3$  et un oxyde modificateur tel que le carbonate de potassium  $K_2CO_3$ . L'introduction de l'oxyde de nickel comme dopant permet de sonder la structure du verre. Les verres étudiés ont été élaborés dans le système ternaire  $Sb_2O_3 - K_2O - MoO_3$ . Une série de verres dans la composition  $(90 - x)Sb_2O_3 - 10K_2O - xMoO_3$  ont été choisis à l'étude dans ce mémoire. Les différentes mesures et caractérisations étudiées concernent :

- Mesures des propriétés élastiques par la méthode de pulse-écho.
- Mesure la micro-dureté.
- Mesures spectroscopiques notamment pour les verres dopés nickel ont été effectuées dans le domaine UV-Vis-IR.

### III.2. Synthèse des verres

#### III.2.1. Domaine vitreux

Le domaine vitreux dans le système ternaire  $Sb_2O_3 - K_2O - MoO_3$  représenté dans la figure (III.1). Dans ce travail ont a également montré qu'il était possible d'introduire d'un élément de transition tel que le Nickel dans certaines compositions de ce système, et faire quelque mesure sur cette composition. D'abord on a synthétisé des verres massifs purs et dopées au NiO. Les compositions ont été choisies de façon à ce que la quantité d'oxyde de potassium  $K_2O$  présente dans le verre soit constante (10% mol). Les teneurs en  $Sb_2O_3$  et  $MoO_3$  sont variables. L'ensemble des points représentatifs des échantillons est ainsi repéré sur une même ligne, (diagramme ternaire  $Sb_2O_3 - K_2O - MoO_3$  figure III.1). Une série des échantillons vitreux ont été préparés avec la formule générale compositions de ces verres ont été dopées par 0.1 (% mol) de NiO pour l'étude structurale.

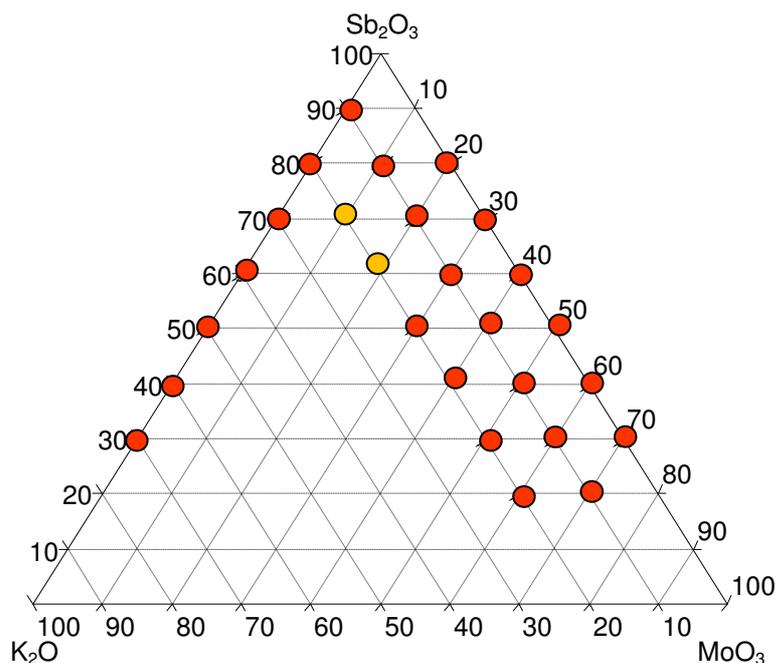
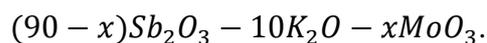


Figure III.1 : Domaine vitreux du système ternaire  $Sb_2O_3 - K_2O - MoO_3$ .

(● : verre, ● : verre trempé).

Composition vitreuse (en % molaire)	$T_g$ (°C)	$T_x$ (°C)	$T_P$ (°C)	$T_x - T_g$ (°C)
80 $Sb_2O_3$ -10 $K_2O$ -10 $MoO_3$	259	382	411	123
70 $Sb_2O_3$ -10 $K_2O$ -20 $MoO_3$	260	410	458	150
60 $Sb_2O_3$ -10 $K_2O$ -30 $MoO_3$	260	403	445	143

Figure.III.1 : Températures caractéristiques dans le système



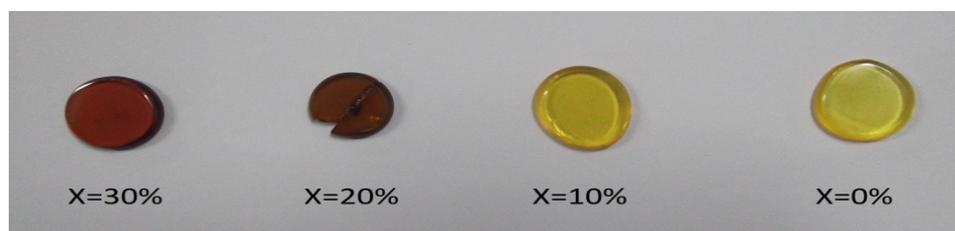
### III.2.2. Les caractérisations des verres

Le tableau (III.2) ci-dessous présente les compositions molaires et les nomenclatures des échantillons de verres non-dopés et dopés étudiés tout au long de notre travail. La nomenclature choisie représente  $Sb_2O_3$  par  $S$ ,  $K_2O$  par  $K$  et  $MoO_3$  par  $M$ . Le nickel dans les verres dopés est

désigné par N. Les verres dopés et non dopés massifs élaborés sont illustrés sur les photos des figures (III.2) et (III.3).

Nom	% molaire en $Sb_2O_3$	% molaire en $K_2O$	% molaire en $MoO_3$	% molaire en $NiO$
<i>SKM</i>	90	10	0	
<i>SKM</i>	80	10	10	
<i>SKM</i>	70	10	20	
<i>SKM</i>	60	10	30	
<i>SKMN</i>	90	10	0	0.1
<i>SKMN</i>	80	10	10	0.1
<i>SKMN</i>	70	10	20	0.1
<i>SKMN</i>	60	10	30	0.1

**Tableau.III.2 :** Compositions des échantillons purs et dopés.



**Figure III.2 :** Photographie des verres purs du système  $(90 - x)Sb_2O_3 - 10K_2O - xMoO_3$ .



**Figure III.3 :** Photographie des verres dopés du système  $(90 - x)Sb_2O_3 - 10K_2O - xMoO_3$ .

Tous les verres préparés sont transparents et ne présentent aucune anomalies vues au microscope optique. Leur couleur change graduellement avec l'augmentation de la quantité de l'oxyde de molybdène. Initialement, le verre de base (*SKM*) est de couleur jaune, puis donne

une couleur rouge, puis de plus en plus foncée. Les verres dopés au nickel ont des couleurs presque similaires aux verres non dopés dans une même composition. Donc l'effet de la couleur induite par le dopage au nickel n'est pas observable à l'œil sachant que le nickel donnera une couleur bleu ou marron selon l'environnement tétraédrique ou octaédrique qu'occupent les ions du nickel. Il n'y a pas de couleur bleu (synonymes de sites tétraédriques pour l'ion  $\text{Ni}^{2+}$ ) tandis que la couleur marron est la même couleur du verre non dopé. Tous les verres obtenus sont stables envers l'atmosphère ambiante. L'oxyde de nickel fait partie des oxydes des métaux de transitions qui ont la particularité de remplissage de la sous couche d. Ce qui laisse ces oxydes lorsqu'ils sont soumis à une radiation lumineuse dans le domaine spectral  $UV - VIS$  ou proche infrarouge, d'absorber certaines radiations dans ces domaines. L'origine de la couleur est due principalement aux transitions électroniques des électrons de la sous couche d ayant des énergies se trouvant dans le domaine du visible.

### III.3. Modules élastiques

#### III.3.1. Rappel d'élasticité

Les ondes élastiques sont des ondes de matière résultante des déplacements de particules, elles n'existent que dans les milieux fluides ou solides [30]. Le passage d'une onde acoustique dans un matériau provoque des déformations dans le milieu. Ces déformations sont élastiques (c.à.d. réversible). De plus si le milieu est un solide isotrope (matériau amorphe), le déplacement apparaît comme la somme d'un vecteur sans divergence et d'un vecteur irrotationnel. Ces vecteurs donnent lieu à une décomposition de l'équation de propagation en deux parties indépendantes :

- L'une décrit une onde transversale (mouvement de cisaillement).
- L'autre décrit une onde longitudinale (suite de compressions et d'allongements).

Les modules élastiques  $L, G, K, E$ , et  $\nu$  sont déduits des vitesses de propagation longitudinales  $V_L$  et transversales  $V_t$  d'après et la masse volumique  $\rho$  [31].

$$L = \rho V_L^2 \quad (\text{III.1})$$

$$G = \rho V_t^2 \quad (\text{III.2})$$

$$K = L - (4/3)G \quad (\text{III.3})$$

$$E = (1 + \sigma)2G \quad (\text{III.4})$$

$$\nu = (L - 2G)/2(L + G) \quad (\text{III.5})$$

$\nu$  est sans dimension, alors que toutes les autres grandeurs élastiques sont exprimées en GPa.

### III.3.1.1. Modules élastiques des verres purs

#### ✓ Résultats expérimentaux

Les mesures des vitesses de propagation longitudinales et transversales permettent de calculer les grandeurs élastiques des verres purs du système  $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O} - \text{MoO}_3$ . sont rassemblées dans les tableaux (III.2), (III.3).

Verre	D (mm)	$\rho$ ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	$T_L$ ( $\mu\text{s}$ )	$T_T$ ( $\mu\text{s}$ )	$V_l$ ( $\text{ms}^{-1}$ )	$V_t$ ( $\text{ms}^{-1}$ )	M ( $\text{g. mol}^{-1}$ )
SKM0	2.54	4.961	1.96	3.27	2645.833	1582.554	271.698
SKM10	2.29	4.782	1.65	2.83	2775.757	1618.374	256.95
SKM20	1.79	4.701	1.3	2.25	2804.481	1633.965	242.202
SKM30	2.3	4.572	1.55	2.73	2967.741	1684.981	227.454

Tableau III.2 : Vitesses de propagation des ondes ultrasonores dans les verres non dopés.

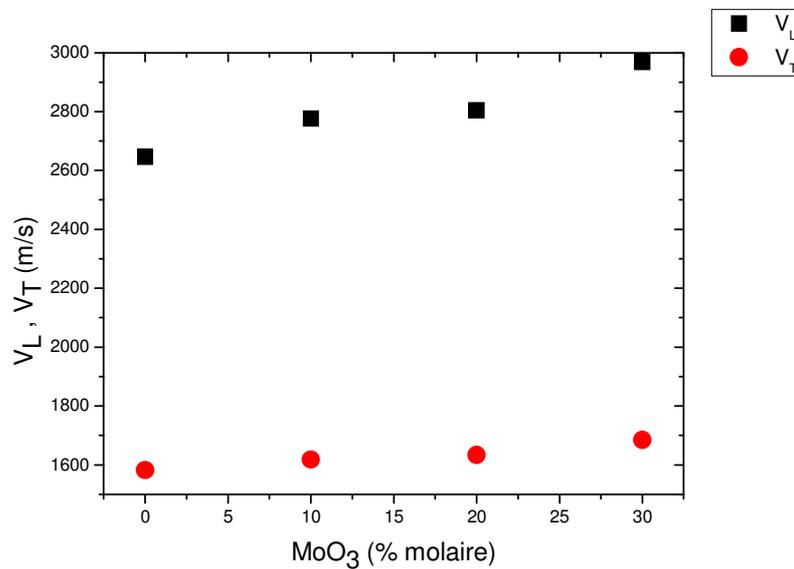
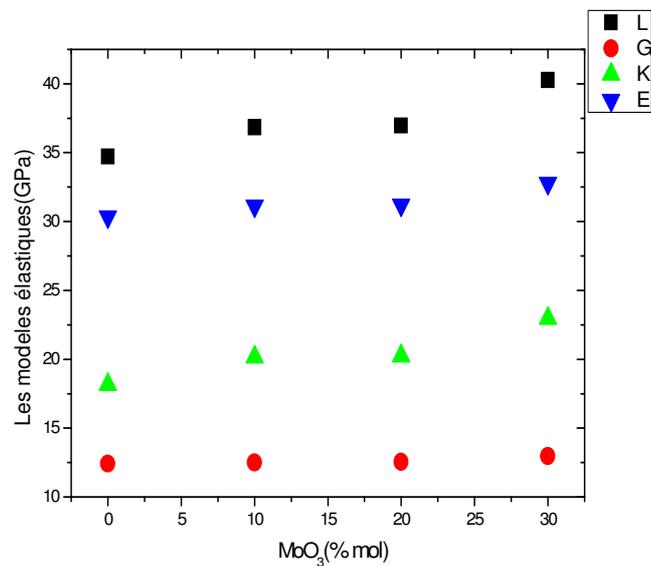


Figure III.4 : Vitesses longitudinale  $V_L$ , transversales  $V_T$  des verres non dopés.

Verre	L (GPa)	G (GPa)	K (GPa)	E (GPa)	$\nu$
SKM0	34.730	12.425	18.163	30.354	0.221
SKM10	36.848	12.526	20.147	31.127	0.242
SKM20	36.973	12.550	20.239	31.202	0.243
SKM30	40.267	12.980	22.960	32.767	0.262

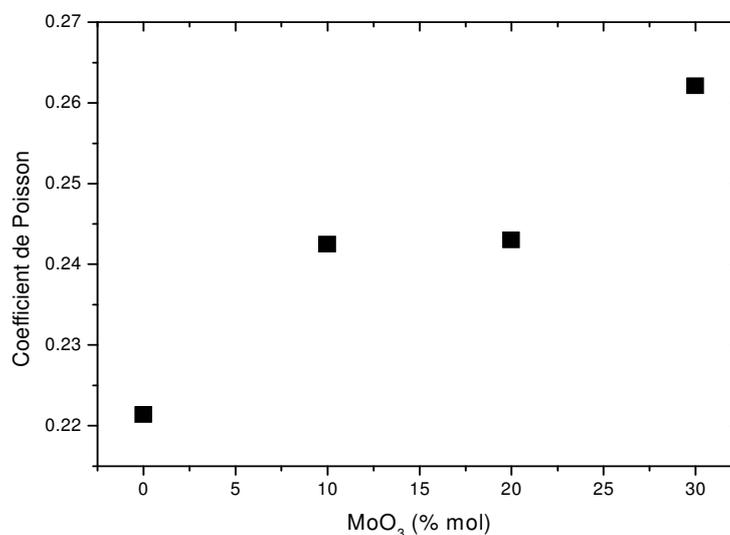
**Tableau III.3 :** Paramètres élastiques dans les verres non dopés.

Tous les modules élastiques E, L, G et K restent pratiquement invariants lorsque la concentration molaire de MoO<sub>3</sub> augmente dans les verres (90-x)Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10 K<sub>2</sub>O-xMoO<sub>3</sub>. Cette évolution est bien montrée dans la figure (III.5).



**Figure III.5 :** Modules élastiques E, G, L et K des verres non dopés.

## ✓ Le coefficient de poisson



**Figure III.6 :** Le coefficient de Poisson des verres non dopés.

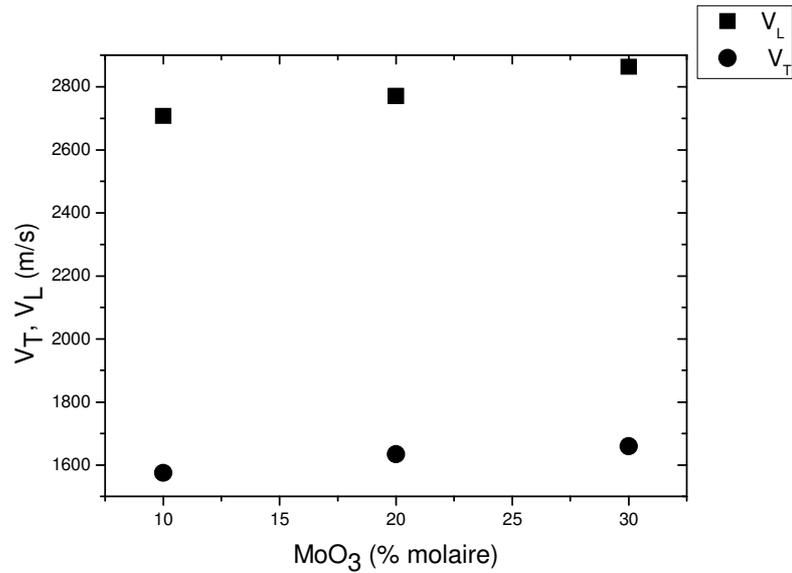
### III.3.1.2. Modules élastiques des verres dopés

#### ✓ Résultats expérimentaux

Les mesures des vitesses de propagation longitudinales et transversales permettent de calculer les grandeurs élastiques des verres dopés au nickel du système  $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O} - \text{MoO}_3$ . sont rassemblées dans les tableaux (III.4), (III.5).

Verre	D (mm)	$\rho$ ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	$T_l$ ( $\mu\text{s}$ )	$T_t$ ( $\mu\text{s}$ )	$V_l$ ( $\text{ms}^{-1}$ )	$V_t$ ( $\text{ms}^{-1}$ )	M ( $\text{g. mol}^{-1}$ )
SKM10N	2.22	4.782	1.64	2.82	2707.317	1574.468	256.95
SKM20N	2.41	4.701	1.74	2.95	2770.114	1633.898	242.202
SKM30N	2.09	4.572	1.46	2.52	286.013	1658.730	227.454

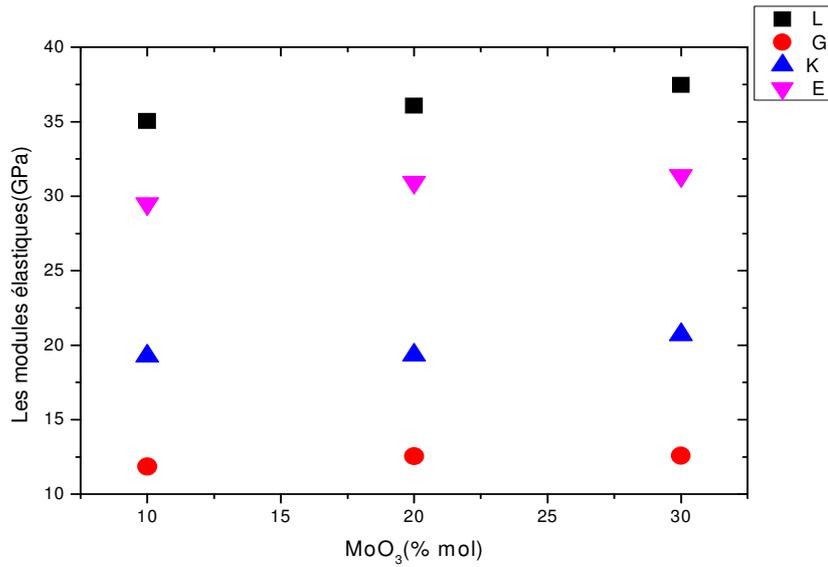
**Tableau III.4 :** Vitesses de propagation des ondes ultrasonores dans les verres dopés.



**Figure III.7:** Vitesses longitudinale  $V_L$ , transversales  $V_T$  des verres dopés.

Verre	L (GPa)	G (GPa)	K (GPa)	E (GPa)	$\nu$
SKM10	35.053	11.855	19.246	29.507	0.244
SKM20	36.073	12.549	19.340	30.954	0.233
SKM30	37.476	12.579	20.703	31.382	0.247

**Tableau III.5 :** Paramètres élastiques dans les verres dopés.



**Figure III.8:** Modules élastiques E, G, L et K des verres dopés.

### III.3.1.3. La température de Debye ( $\theta_D$ )

La température de Debye  $\theta_D$  est donnée par la relation suivante :

$$\theta_D = \frac{h}{k} (3pNa/4\pi Va)^{1/3} V_s \text{ (°K)} \quad (\text{III.6})$$

Ou  $h$  est la constante de Planck,  $k$ : constante de Boltzmann,  $p$ : Nombre d'atomes de la composition chimique,  $N_a$ : Nombre d'Avogadro,  $V_a$ : Volume molaire,  $M$ : Masse moléculaire de la composition chimique,  $V_s$  représente la vitesse moyenne de propagation des ondes sonores dans un matériau. Elle est calculée selon la formule :

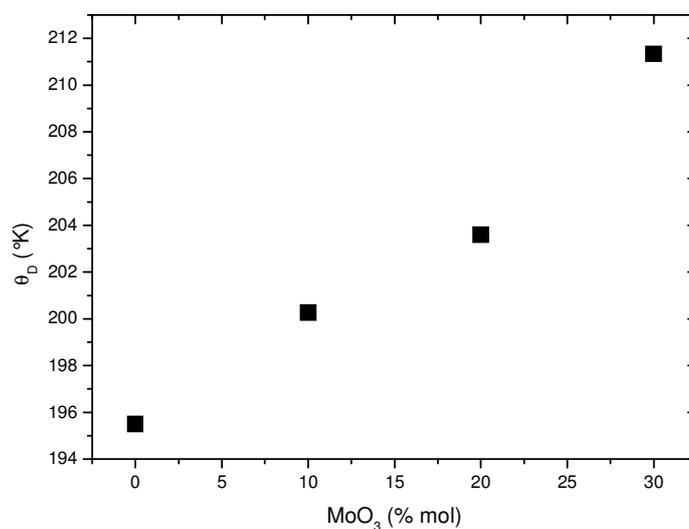
$$V_s = \left( \frac{1}{3} \left( \frac{2}{V_T^2} + \frac{1}{V_L^3} \right) \right)^{-1/3} \text{ (m/s)} \quad (\text{III.7})$$

#### ✓ Résultats expérimentaux

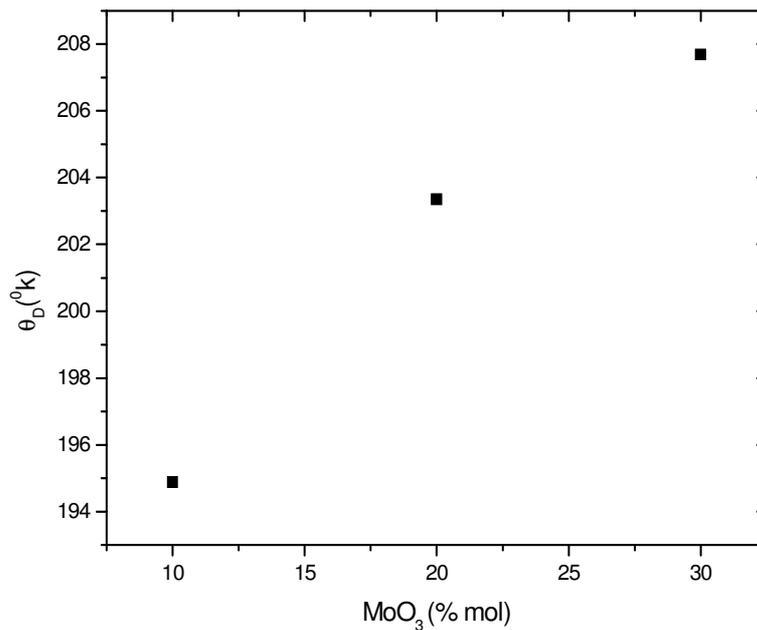
Le tableau (III.6) rassemble les valeurs de la température de Debye des verres purs et dopés.

Verre	P	Va (cm <sup>3</sup> )	Vs (m/s)	$\theta_D$ (°K)
SKM0	4.8	54.766	1.7512	195.495
SKM10	4.7	53.732	1.7951	200.265
SKM20	4.6	51.521	1.8125	203.594
SKM30	4.5	49.749	1.8733	211.338
SKM10N	4.7	53.732	1.7468	194.876
SKM20N	4.6	51.521	1.8104	203.357
SKM30N	4.5	49.749	108409	207.683

**Tableau III.6:** Paramètres de la température de Debye des verres purs et dopés.



**Figure III.9 :** Température de Debye des verres non dopés.



**Figure III.10:** Température de Debye des verres dopés.

Compte tenu, des courbes illustrées dans les figures (III. 9 et III.10) et qui représentent les variations de  $\theta_D$  en fonction de la composition du verre pur et dopée dans le système  $Sb_2O_3 - K_2O - MoO_3$ , la température de Debye suit d'une façon adéquate l'évolution des valeurs du module d'Young. L'accroissement du module de Young dans les verres contenant  $MoO_3$  induit une hausse de la température de Debye et par conséquent, la rigidité du verre est nettement améliorée.

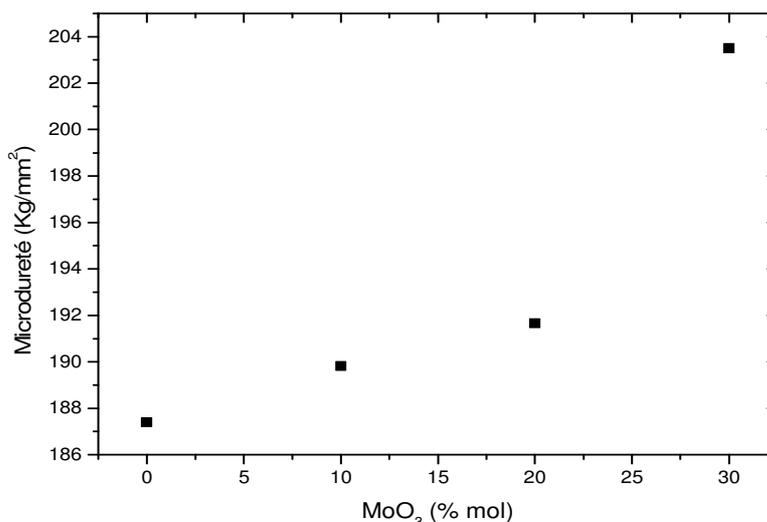
### III.3.2. La micro-dureté

#### ✓ Résultats expérimentaux

Le tableau (III.7) rassemble les valeurs de la micro-dureté.

Verre	SKM0	SKM10	SKM20	SKM30
<b>H<sub>V</sub> (Kg/mm)</b>	187.4	189.82	191.66	203.5

**Tableau III.7.** Paramètres de la micro-dureté dans les verres non dopés.



**Figure III.11 :** Evolution de la micro dureté Vickers en fonction de la concentration molaire de MoO<sub>3</sub> des verres non dopés dans le système (90- x) Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 10 K<sub>2</sub>O- xMoO<sub>3</sub>.

La figure (III.11) montre une augmentation linéaire de Hv en fonction de MoO<sub>3</sub>. Cette évolution peut être attribuée à une augmentation de la rigidité du réseau, cet effet est cohérent avec la réticulation du réseau et l'accroissement des forces de liaisons au sein de la matrice vitreuse. Donc l'oxyde MoO<sub>3</sub> joue un rôle de renforcement de la structure vitreuse des verres d'antimoine.

### III.3.5. Spectroscopie UV-VIS

#### ✓ Résultats expérimentaux

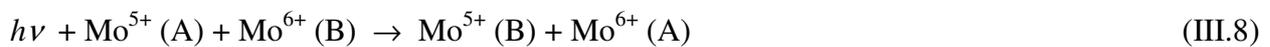
Les spectres d'absorption ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau Cary500 de VARIAN entre 350 nm et 2500 nm à la température ambiante. La figure (III-12 et III-13), représente les spectres d'absorption entre 400 et 2500 nm des verres purs les verres dopés respectivement. Les spectres présentent un léger déplacement vertical des courbes à 860 nm, qui correspondent au changement de la lampe du spectrophotomètre dans la région visible-infrarouge.

#### - Spectres des échantillons vitreux purs

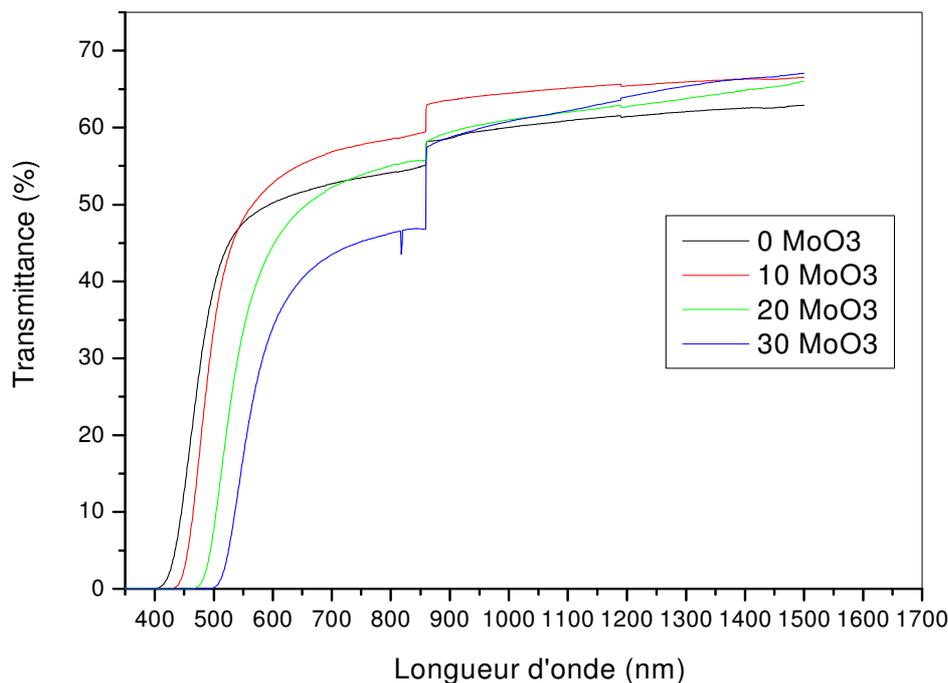
Les frontières d'absorption dans le domaine UV des courbes de transmissions des verres binaires d'antimoine sont situées dans l'intervalle [385-420 nm], donc ces verres sont opaques au rayonnement ultraviolet et à expliquer la couleur jaunâtre des échantillons transparents. Les frontières d'absorption des verres ternaires d'antimoine sont situées dans l'intervalle

[430-520nm] ce qui explique le changement de couleur de l'orange vers le marron avec l'augmentation de taux de  $\text{MoO}_3$  (Figure III-12)

Ce déplacement de la frontière de coupure dans la région UV-Vis pourra être dû à un transfert de charge entre les ions  $\text{Mo}^{6+}$  et  $\text{Mo}^{5+}$ . Dans le cas de nos verres, le molybdène 6+ est de configuration  $5d^0$  alors que le molybdène 5+ possède une configuration  $5d^1$ . Une absorption dans le visible de ces verres serait donc liée à la présence d'atomes de molybdène à un degré d'oxydation inférieur à 6. Plus particulièrement, elle est due à la transition de polarons entre deux sites non équivalents. Dans  $\text{MoO}_3$ , les électrons localisés polarisent le réseau et forment donc des polarons qui absorbent les photons incidents et sautent alors d'un site à un autre. Les centres entre lesquels les polarons sautent sont  $\text{Mo}^{6+}$  et  $\text{Mo}^{5+}$ . Les transitions correspondantes peuvent être décrites par l'expression suivante :



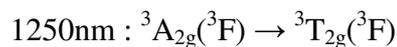
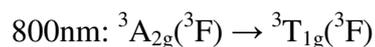
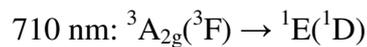
On (A): ion A , (B): ion B



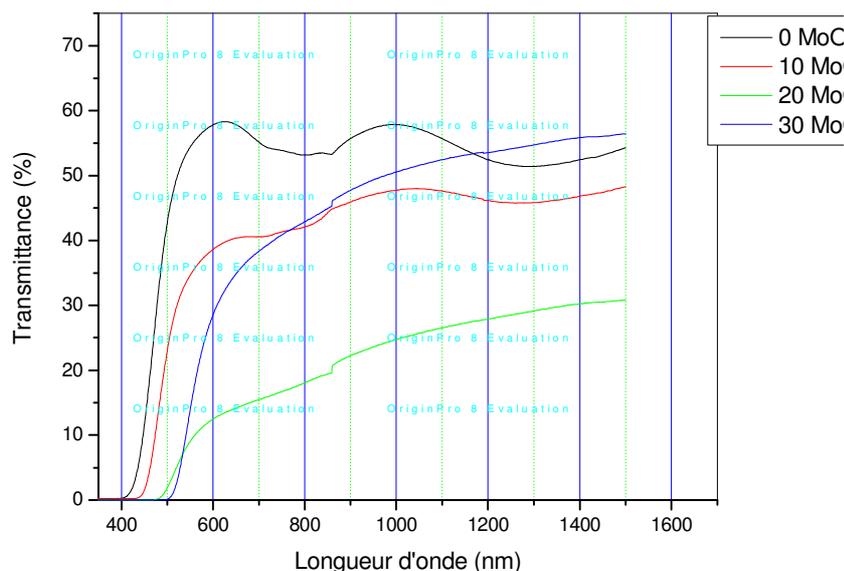
**Figure III.12:** Spectre de transmittance des verres non dopés.

### - Spectres des échantillons vitreux dopés

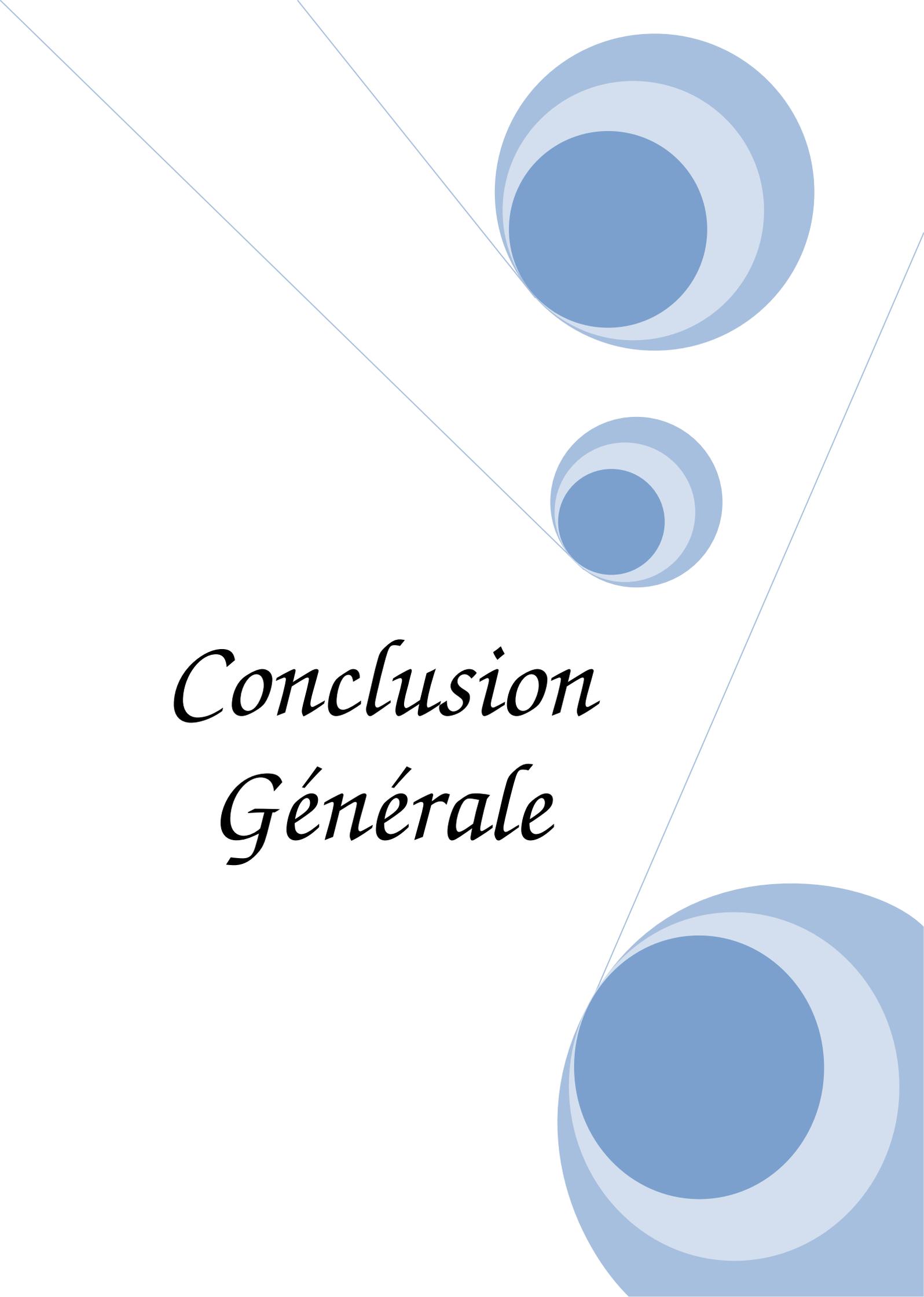
Sur les spectres de la figure (III.13), on distingue plusieurs bandes d'absorption dans les verres dopés au nickel. Ces bandes correspondent à l'absorption de photons des ions  $\text{Ni}^{2+}$  dont la longueur d'onde coïncide avec les écarts énergétiques entre le niveau fondamental et les différents niveaux de la configuration 3d de l'ion nickel. On remarque aussi que les raies des bandes d'absorption sont larges qui est due essentiellement à la nature vitreuse du matériau dopé. Les verres contenant 0 et 10 (% mol.) de  $\text{MoO}_3$ , présentent quatre bandes d'absorptions situées à 710, 800, 830 et 1250 nm. Alors que les verres contenant 20 et 30 (% mol.) de  $\text{MoO}_3$ . Ont des transmittances assez faible ce qui a laissé inobservable les bandes d'absorption dues au nickel. L'interprétation de différentes bandes observées, a été faite par l'utilisation de la théorie de ligand des métaux de transition comportant des transitions électroniques d-d. Les pics d'absorption observés peuvent être assignés aux transitions d-d de  $\text{Ni}^{2+}$  dans les sites octaédriques selon le diagramme  $d^8$  de Tannabe-Sugano: [32,33].



La bande située à 710 nm est une bande très faible (épaulement) est la seule qui absorbe dans le visible. Ce qu'explique le léger changement de couleur après dopage au  $\text{NiO}$ . Par ailleurs la bande située à 830 nm pourra être liés à la présence de nickel  $\text{Ni}^{3+}$  dans des sites octaédriques. La présence des ions  $\text{Ni}^{3+}$  pourra être l'effet d'un transfert de charge du couple  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ .



**Figure III.13:** Spectre de transmittance des verres dopés (0. 1%) Nickel.

The background features a decorative graphic consisting of three blue circles of varying sizes, each composed of concentric rings of different shades of blue. These circles are arranged in a triangular pattern. Two thin, light blue lines intersect at the top left, forming a large 'V' shape that frames the central text.

*Conclusion  
Générale*

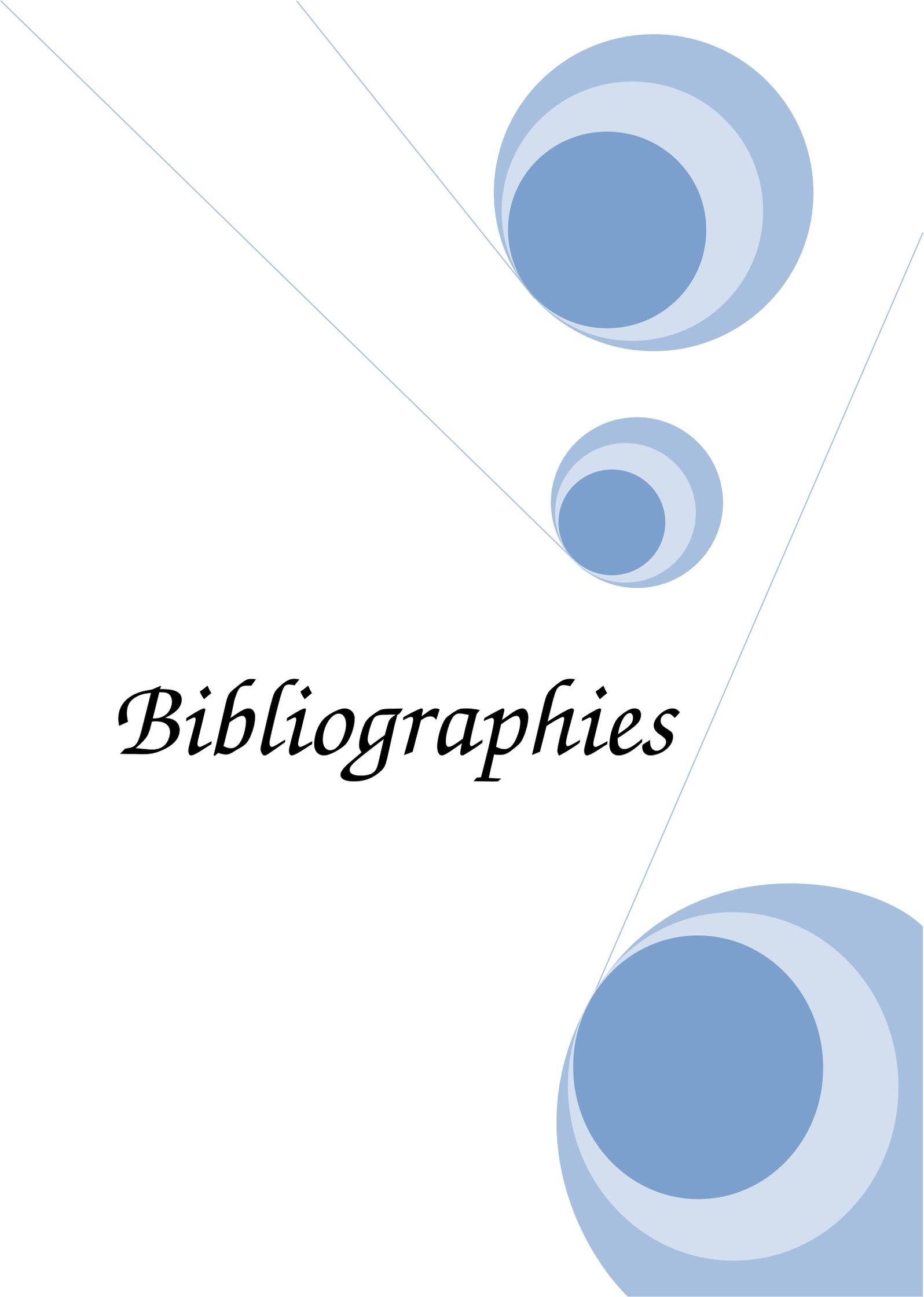
### Conclusion Générale

Le but recherché dans ce travail est d'une part, la préparation de verre à base d'oxyde d'antimoine ( $Sb_2O_3$ ) et d'autre part de mesurer certaines propriétés physiques du verre élaboré. Le travail a été consacré à l'étude de verre à base d'oxyde d'antimoine dans le système ternaire  $Sb_2O_3 - K_2O - MoO_3$ . Nous avons élaboré des échantillons dans la ligne qui contient 10% mole de  $K_2O$  et nous avons fait le changement entre l'oxyde d'antimoine et l'oxyde de molybdène. L'étude qu'on a effectuée concerne les propriétés physiques des verres de la composition  $(90 - x)Sb_2O_3 - 10 K_2O - xMoO_3$ . Les résultats des modules élastiques supposent une légère variation de la structure des verres d'oxyde d'antimoine et confirment le classement des verres d'antimoine comme étant des verres tendres. Tous les modules élastiques augmentent au fur et à mesure que le taux de  $MoO_3$  augmente.

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

- Les modules élastiques dans les verres de système  $(90 - x)Sb_2O_3 - 10 K_2O - xMoO_3$  augmentent avec l'augmentation de taux de  $MoO_3$ .
- La détermination de la micro-dureté et la température de Debye dans le verre du système  $(90 - x)Sb_2O_3 - 10 K_2O - xMoO_3$ , ( $x=0, 10, 20, 30$ ).

La spectroscopie UV-Vis-Proche IR montre un déplacement de la coupure vers les grandes longueurs d'onde avec l'augmentation de taux de  $MoO_3$  dans les verres purs ou dopés. La présence de bandes d'absorption des verres dopés situées vers 710, 800, et 1250 nm, suggère leur assignement aux ions de nickel  $Ni^{2+}$  dans un environnement octaédrique. Par contre un petit épaulement observé vers 830 nm pourra être dû à la présence des ions de nickel  $Ni^{3+}$  dans un environnement octaédrique.

The background features a white page with three blue circular elements. Each circle is composed of three concentric rings: a dark blue inner circle, a light blue middle ring, and a medium blue outer ring. Two thin, light blue lines intersect at a point in the upper left, forming a V-shape that frames the top two circles. A third thin, light blue line extends from the bottom left towards the top right, passing behind the circles. The word "Bibliographies" is centered in a black, italicized serif font.

# *Bibliographies*

### Bibliographie

- [1] F. Williams, Luminescence of Inorganic Solids, Editor: D. Di. Bartolo. Plenum. Press, New York, (1978).
- [2] SUN (K.H.). – J. Amer. Ceram. Soc., 30 (1947) 277-281.
- [3] E. Cordes, Z. Phys. Chem, B 43 (1939) 173-190.
- [4] W. A. Hedden et B. W. King, J.Am.Ceram. Soc, 39 (1956) 218.
- [5] A. M. Bishay et P. Askalani, VII Inter. Glaskongre β, Brusel (1965)
- [6] A. Winter, Verres Refract., 36. (1982), 353. Brevet Français n° 1544060 (1967).
- [7] B. Dubois et al., Mat. Res. Bull., Vol; 19, pp. 1317-1323, (1984).
- [8] B. Dubois et J. Portier, Brevet Français n° 8400724 (1984).
- [9] M. M. Ahmed et D. Holland, Glass Techn, 28 (1987) 141.
- [10] M. P. Glimot, Thèse de l'université de Rennes, (1999).
- [11] M. Poulain, XI Internat. Symposium on Non Oxide and New optical glasses, Sheffield, (1998).
- [12] Scholze, "Le verre -Nature, structure et propriétés" Institut du Vere, Paris, P.36, 179 et 290 (1974).
- [13] Soltani. M. T. Thèse, Université de Biskra, (2005).
- [14] S.A. Jones, J. Fenerty and J. Pearce, Thermochim. Acta 114, 61-66, (1987)
- [15] Robin. G. O, Thèse, the university of Warwick. (2005)
- [16] M. P. Glémot, Thèse de l'université de Rennes, (1999).
- [17] W. T. Carnall, P. R. Fields, K. Rajnak, J. Chem. Phys, 49. 4412(1968).
- [18] W. T. Carnall, Handbook of phys. Chem. Rare. Earths, North-Holland, (1979).
- [19] M. Legouera, Thèse de l'Université d'Annaba, (2004).
- [20] C. K. Jayasnkar, E. Rukmini,Physica B 240. 273(1997).
- [21] M. Poulain, M. Poulain, J.Lucas et P.Brun : Mat. Res.Bull. 10,243-246 (1975).
- [22] M. Poulain, Glass systems and structures, A Comyns ed, Wiley Sons (1989) 11-48.
- [23] J J. Videau, J. portier, B. Piriou, Revue de Chimie Minérale, t16 (1979) 393.
- [24] J.M. Dance, J. Portier, J. J. Videau, B. Dubois, Revue de Chimie Minérale, (1986)
- [25] G. Poirier, M. Poulain and M. Poulain, J. Non-Cryst. Solids., 284 (2001)117.
- [26] L. Galois, G. Calas, C. Laurent, B. Valérie, J. Non-Cryst. Solids. 293-295, (2001)
- [27] Y. Tiabi, Thèse de doctorat d'état de l'Université de Annaba, (2010).
- [28] H. Scholze, "Le verre nature, structure et propriétés", Institut du Verre (Paris), (1974)

## Bibliographie

---

- [29] S. F. Johnston, A History of Light and Colour Measurement, Science in the Shadows.
- [30] R. Lebullenger, Thèse de l'université de Rennes1 (1994) 29.
- [31] R. Sosman, "The properties of silica", Chemical Catalog Company, Reinhold Publishing
- [32] Takenobu Suzuki\_, Ganapathy Senthil Murugan, Yasutake Ohishi Journal of Luminescence 113 (2005) 265–270
- [33] G. Poirier, Thèse de l'université de Rennes (2003)..

## Résumé

Cette étude s'inscrit dans la recherche des verres nouveaux. En utilisant le procédé classique d'élaboration. Plusieurs mesures physiques des verres  $(90 - x)Sb_2O_3 - 10K_2O - xMoO_3$ , ( $x = 0,10,20,30$ ) (Purs et dopés au nickel  $NiO$ ). La mesure des modules élastiques et la micro-dureté des verres purs et dopés ont révélée une dépendance avec la concentration de  $MoO_3$  présente dans le verre. Les spectres d'absorption dans l'UV-Vis-IR des verres dopés au nickel présentent trois bandes d'absorption confirmant la présence des ions  $Ni^{+2}$  dans un environnement octaédrique.

Les résultats qui ouvrent la voie à plusieurs applications de ce type de verre notamment dans l'amplification optique.

**Mots-clefs** : verres d'oxydes d'antimoine, les propriétés physiques, module élastiques, la micro-dureté,  $NiO$  dopage.

## ملخص

هذه الدراسة هي جزء من البحث عن زجاجيات جديدة , تم الحصول على أنظمة زجاج -  $Sb_2O_3 - K_2O - MoO_3$  باتباع الطرق المعروفة سابقا. وقد تم تعيين الكثير من الخواص الفيزيائية للزجاج - 90  $(90 - x)Sb_2O_3 - 10K_2O - xMoO_3$  ( $x = 0, 10, 20, 30$ ) (غير المطعم والمطعم بالنيكل  $NiO$ ) والمتمثلة في معاملات المرونة وذلك بملاحظة تأثير تغيرات تركيز  $MoO_3$  على الخصائص الفيزيائية الذي بدوره يرتبط بعلاقة تناسبية مع الصلادة التي تزداد بزيادة عدد بواسن. امتصاص الطيف من الإشعاع UV-Vis-IR يبين نطاقات امتصاص وهذا يؤكد وجود أيونات  $Ni^{+2}$  في مصفوفة الزجاج. هذه النتائج تفتح آفاق أوسع لتطبيقات هذا النوع من الزجاج.

الكلمات المفتاحية: زجاج أكسيد الانتيموان , الخصائص الفيزيائية , معاملات المرونة , الصلادة , النيكل المضاف.