



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

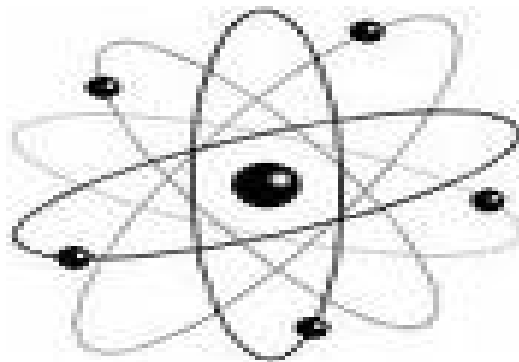


Département des Sciences de la Matière

Domaine des Sciences de la Matière

Filière de Physique

Spécialité Physique des Matériaux



Mémoire de fin d'étude en Master

Intitulé :

*Etude et caractérisation de nouveaux verres à base
d'oxydes d'antimoine*

Présenté par:

Samiha Mellaoui

Dirigé par:

Malika Nouadji

Devant le Jury Composé par :

Ghania Benchane

Présidente

M.C. « B »

Université Med Khider- Biskra

Malika Nouadji

Rapporteur

M.C. « B »

Université Med Khider- Biskra

Majda Hamzaoui

Examinatrice

M.C. « B »

Université Med Khider- Biskra

Année Universitaire
2013-2014

Remerciements

*Nous remercions Dieu le tout puissant pour ce qu'il nous a tant donné
comme volonté, santé et surtout patience, pour pouvoir, durant toutes ces
longues années d'études d'arriver là où nous sommes aujourd'hui et de
concrétiser tous nos efforts par ce modeste travail.*

*Toutes nos reconnaissances à “ **Malika Nouadji** “, notre encadreur
de mémoire, il a guidé efficacement nos travaux.*

*Nous le remercions pour sa disponibilité et pour les conversations
régulières que nous avons eues sur ce travail, ses conseils scientifiques et
techniques qui ont guidés très efficacement ce travail.*

*Ça serait inconcevable de ne pas remercier nos enseignants du
département des sciences de la matière pour les efforts consacrés et la
formation qui nous ont donnés durant notre cycle d'études.*

DEDICACE

**Je dédie ce modeste travail
À ma mère, Que dieu le
protège, À mes frères (Mouloud
Samir ,Toufik) et sœurs
(Halima, Nabila, Chahra) et mon
fiancé Hassan À toute ma
famille
À tous mes amis (Hayette
,Houda Amina, Souad, Fatima et
Afaf et mes collègues de promos
physiques 2014.**

Liste de figures

Figure	Le titre	Numéro de page
Figure (I-1)	Variation thermique du volume spécifique $V(H)$ en fonction de la température T Définition des températures caractéristiques	7
Figure (I-2)	Structure de (a) sénarmontite, (b) valentinite, (c) cervantine	13
Figure II.3	a) Diffractomètre à rayons X de type Bruker D8ADVANCE, b) Zoom autour du détecteur.	21
Figure II-4	(a) ; DSC TA Instrument I (b) ;Schéma simplifié d'une cellule DSC	22
Figure II-5	Courbe DSC du verre	24
Figure II.6	Analyseur thermomécanique TMA 2940(TA Instruments)	26
Figure-II-6	Courbe dilatométrique d'un matériau vitreux avec ses températures caractéristiques	27
Figure (II-7)	Pycnomètre à hélium micromeritics Accupyc 1330	28
Figure II.8	Microduromètre Matsuzawa MXT	29
Figure (II-9)	(a), Schéma de l'indentera pyramidal à base carrée Vickers (b) : Micrographie d'une déformation d'un verre après indentation Vickers. Technique ultrasonore par réflexion.	29
Figure II-10		31
Figure III.1	Photographie des échantillons de verres polis du système	36
Figure III.2	Variation des facteurs de stabilité thermique (T_p - T_g) dans les deux systèmes	39
Figure III. 3	Variation du coefficient de dilatation thermique dans les deux systèmes	39
Figure III. 4	Variation du volume molaire dans les deux systèmes	40
Figure III.5	Variation de module d'Young dans les deux systèmes	41

Liste de Tableaux

lesTableaux	Le titre	Numéro de page
Tableau II-1	Fournisseur et pureté des produits de départ.	18
Tableau II.2	Températures de fusion des produits chimique de départ.	20
Tableau II.3	Températures caractéristiques des verres (100-x)Sb ₂ O ₃ -x PbO	24
Tableau II.4	Températures caractéristiques des verres Sb ₂ O ₃ -pbO-ZnO.	25
TableauIII.1	Compositions des échantillons analysées	35
Tableau III.2	Paramètre physico-chimiques des verres étudié (a) et (b).	38

Sommaire

Remerciements	I
Dédicace	II
Liste de figures.....	III
Liste de Tableaux.....	V
Introduction générale.....	2

Chapitre I Généralité sur le verre

I.1.Introduction.....	5
I.2 Généralité sur les verres et l'état vitreux.....	5
I.2.1 Histoire.....	5
I.2.2 Définition du verre.....	6
I.2.3 Définition de l'état vitreux.....	6
I.3 Classification du verre.....	7
I.3.1 Verre naturel.....	7
I.3.2 Verre artificiel.....	8
I.3.2.1 Verre d'oxyde.....	8
A. Verre de silice.....	8
B. Verre sodocalcique.....	8
C. Verres de borates.....	9
D. Verre de phosphate.....	9
E. Verres de Germinâtes.....	9
I.3.2.2 Verre d'oxydes lourds.....	10
I.3.2.3 Verre de Chalcogénures.....	10
I.3.2.4 Verre d'Halogénures.....	10
I.3.2.5 Verres de Fluorures.....	11
I.3.2.6 Verre Organiques.....	11
I.3.2.7 Verre métallique.....	11
I.4 L'oxyde d'antimoine et les systèmes vitreux.....	12
I.4.1 Structure d'oxyde d'antimoine.....	12
I.4.2 La transition sénarmontite-valentinite.....	12

I.4.3 L'oxydation.....	13
I.4.4 Les propriétés physiques de Sb_2O_3	13
I.4.5 Propriétés chimiques.....	14
I.4.5 Propriétés chimiques.....	14
I.5 Rappel historique sur les verres d'oxyde d'antimoine.....	15
I-6 L'intérêts de verre d'oxyde d'antimoine.....	16
<i>Chapitre II Synthèse et techniques expérimentaux</i>	
II.1 Introduction.....	18
II.2.Procédure expérimentale.....	18
II.2.1 Produits de départ.....	18
II.2.2 Choix de creuset	18
II.2.3 Synthèse.....	19
II.3 Méthodes expérimentales utilisées.....	20
II.3.1 Diffraction aux rayons X (DRX)	20
II.3.2 Propriétés thermique.....	22
II.3.3 Principe expérimental de mesure de T_g , T_x , T_p , T_f	23
II.3.2.1 Système binaire : Sb_2O_3 -PbO.....	24
II.3.2.2 Systèmes ternaire Sb_2O_3 -PbO-ZnO	25
II.3.4 Coefficient de dilatation thermique (TMA)	25
II .3.4.1 Présentation.....	25
II .3.4.2 principe TMA.....	26
II.4 La densité.....	27
II.4.1 La micro dureté.....	28
II.5 Modules Elastiques.....	29
II.5.1 Définition.....	29
II.5.2 Principe expérimental.....	30
a. Calcul des modules élastiques.....	31
II.6 Conclusion.....	32

Chapitre III Propriétés physiques des verres dans les systèmes Sb_2O_3 - PbO - ZnO (OUZnS)

III.1 Introduction.....	34
III.2 Etude expérimentale.....	35
III.2.1 Préparation des verres	35
III.2.2 Microanalyse chimique	37
III.2.3 Analyse thermique	37
III.2.4 Analyse mécanique.....	40
➤ Densité et volume molaire.....	40
➤ Micro dureté.....	41
III.3 Discussion.....	42
III.4 Conclusion	44
Conclusion Générale	45
Bibliographie.....	47

Introduction générale

Introduction générale

Les verres d'oxydes métalliques lourds (HMOG, Heavy Metal Oxide Glasses) forment un groupe important de verres spéciaux qui, spécifiquement, sont libres de vitrificateurs classiques tels que les oxydes de bore, de silicium et du phosphore [1]. Bien que cette définition conduise à une grande variété de familles HMOG fondées sur le V_2O_5 [2-5], Ga_2O_3 [1], MoO_3 [2-4], WO_3 [3], Bi_2O_3 [6], TeO_2 [7-9] et Sb_2O_3 [10-15] en tant que créateurs de verre principal, la recherche générique se concentre plutôt sur les tellurites et antimonites. Les verres de germanates -en particulier les germanates de plomb- ont été développés il ya longtemps et se situent à la frontière entre silicates et HMOG [16]. Par comparaison avec les verres d'oxydes courants, les caractéristiques générales des HMOG comprennent faible température de fusion, basse énergie des phonons, large étendue de transmission IR, indice de réfraction élevé et grande non linéarité optique [8, 11,17].

Les verres d'antimonites basés sur Sb_2O_3 ont fait l'objet de diverses études, principalement les antimonites alcalins [10,18]. De plus nombreuses études ont été consacrées aux verres d'oxyhalogénure. Les verres d'antimonites présentent de grandes analogies avec les verres de tellurites qui ont été plus largement étudiés. Des chlorures et halogénures métalliques peuvent être intégrés dans les HMOG pour constituer une sous-famille très large [19].

Malheureusement, les verres contenant des halogénures présentent généralement des propriétés mécaniques et une stabilité thermique de plus faible niveau que les verres d'oxyde. Ces derniers présentent donc un avantage réel à cet égard. Mais les verres d'oxydes classiques (borates, silicates, phosphates) ont une énergie de phonon assez grande qui limite les rendements d'émission de certaines transitions de terres rares [20]. C'est ce qui a stimulé les études et le développement de verres d'oxydes lourds dopés avec des terres rares, en particulier les antimonites [21-24].

Les verres d'oxydes de métaux lourds ou HMOG (Heavy Metal Oxide Glasses) ouvrent des perspectives prometteuses par rapports aux verres classiques de silice, ces verres se caractérise par une faible énergie de phonon, un indice de réfraction plus élevé .Ils possèdent également des propriétés optiques non linéaire pour être utilisés comme matériaux pour l'optique active.

Introduction générale

Plus récemment, les recherches se sont orientées vers l'étude des verres à base d'oxyde d'antimoine. Ces verres se distinguent par des propriétés de photosensibilités et de transparence dans l'infrarouge jusqu'à $8\mu\text{m}$. Sb_2O_3 a déjà été introduit comme additif à des verres d'oxyde pour améliorer son transparence dans l'infrarouge.

Les verres ternaires du type $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO-ZnO}$ ont été initialement mis en évidence au laboratoire des matériaux photoniques de l'université de Rennes 1. Ces verres se caractérisent par leur grande résistance à dévitrification et leur faible coefficient de dilatation linéaire. Ce qui ouvre la voie à plusieurs applications comme matériaux laser. De ce fait nous avons synthétisé des échantillons des verres dans le système $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO-ZnO}$ et nous avons déterminés certaines de leur propriétés.

Le mémoire s'articule autour de 3 chapitres :

Dans un premier temps nous présentons un aperçu général sur le verre en rappelant les définitions, les méthodes d'élaboration et les classifications.

Dans un second chapitre, nous présentons la description des conditions expérimentales de synthèse des verres et du système ternaire $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO-ZnO}$ ainsi qu'une description détaillée des techniques expérimentales utilisées dans ce travail.

Le troisième chapitre rassemble les résultats obtenus sur les mesures des propriétés thermiques et physiques des verres tels que les températures caractéristiques, critère de stabilité thermique, la densité, le volume molaire et la micro dureté, les mesures des propriétés élastiques et des verres élaborés tels que : module d'Young, Pour avoir une idée sur la structure de ce verre, les systèmes ternaires $70\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-(30-x)PbO-xZnO}$ (ou S) dont nous avons étudié l'évolution des propriétés en corrélation avec la composition vitreuse et en particulier suivant la concentration en oxyde de zinc et le sulfure de zinc.

Chapitre I

Généralité sur le verre

I.1 Introduction

Depuis longtemps, le verre signifie une partie importante dans la vie à cause de leur application multiple. En évolution constante, elles sont favorisées par une immense palette de propriétés physiques ajustables en raison de la grande flexibilité de compositions qu'autorise le matériau verre.

On va présenter dans ce chapitre quelques conceptions sur les verres : définition, élaboration, proration... Ensuite, une représentation de l'oxyde d'antimoine Sb_2O_3 et le verre de Sb_2O_3 , leur intérêt. Enfin une description générale sur l'utilisation des transitions dans les verres et certaines notions sur les verres.

I.2 Généralité sur les verres et l'état vitreux

I.2.1 Histoire :

Le verre a été l'un des premiers matériaux utilisés par les hommes préhistoriques pour réaliser des outils tranchants : l'obsidienne, verre d'origine volcanique est composé à environ 80 pour cent de silice. La première fabrication de verre par l'homme date de

12000 ans avant J.-C. : il s'agit d'émaux décorant les céramiques. Puis vient l'élaboration de flacons par la technique du noyau (sorte de moulage) 1500 avant J.-C., et le soufflage au premier siècle. Enfin, la fabrication du verre plat par coulée sur une table métallique fut découverte en France au XVII^{ème} siècle. Ce procédé, modernisé et optimisé (laminage, polissage,...) fut utilisé jusqu'à l'invention de la technique dite « float », qui consiste à couler le verre sur un bain d'étain. Cette technique rend inutile le laminage et le polissage. Dans le domaine scientifique, jusqu'au XX^{ème} siècle, la recherche a porté essentiellement sur la composition du verre. En particulier, l'invention d'instruments d'optique a fortement contribué à l'avancée de connaissances sur le verre (ajout d'oxyde de plomb pour augmenter l'indice de réfraction, diversification des compositions des verres d'optique par ajout d'oxyde de bore et de phosphore). L'intérêt pour la structure du verre n'a pris son essor, en revanche, que dans la seconde moitié du XX^{ème} siècle, fortement stimulée par l'apparition de technologies modernes mettant en œuvre des verres (télécommunications par fibres optiques, xérographie, par exemple).

I.2.2 Définition du verre:

A la connaissance des gens, le verre est un matériau fragile et transparent, de côté scientifique sa porte il semble plus difficile à définir avec précision mais généralement on peut dire que le verre est un solide non cristallin, amorphe au rayon x c'est -à-dire comme celle d'un liquide figé, il possède une structure désorganisée dépourvue d'ordre à longue distance et n'y a pas aucune périodicité dans l'arrangement des atomes.

Pour mieux comprendre le verre il faut passer à la définition de l'état vitreux comme nous verrons plus tard.

I.2.3 Définition de l'état vitreux:

La manière classique de produire un verre consiste à refroidir un liquide suffisamment rapidement pour que la cristallisation n'ait pas le temps de se produire. Pour étudier et comprendre ce processus avec plus de précision on peut suivre l'évolution d'un variable thermodynamique tel que par exemple le volume spécifique V en fonction de la température T (Figure I-1) [19]. En partant d'un liquide aux températures élevées, lors de refroidissement le volume V décroît; lorsqu'on atteint le point de solidification (T_F) deux phénomènes peuvent se produire: pour un traitement de durée infinie le liquide sera cristallisé dont le volume spécifique V se contracte (une discontinuité survient) et devient plus faible que celle de liquide surfondu cet état décrit par la pente de la courbe étant toute fois inférieure à celle de liquide initiale (environ 1/3).

Dans le deuxième cas si le refroidissement est continu et rapide le liquide peut se trouver dans un état de surfusion thermodynamiquement métastable dans un domaine de température inférieure à la température de fusion ce cas est indiqué par une portion de courbe prolongeant celle du liquide. Après le passage de ce domaine le liquide va progressivement se figer pour donner naissance d'un verre à température ambiante cet état correspond à une coude de la courbe de refroidissement qui correspond à la température de transition vitreuse ; cette coude diminue pour devenir voisine de celle du solide cristallin correspondant.

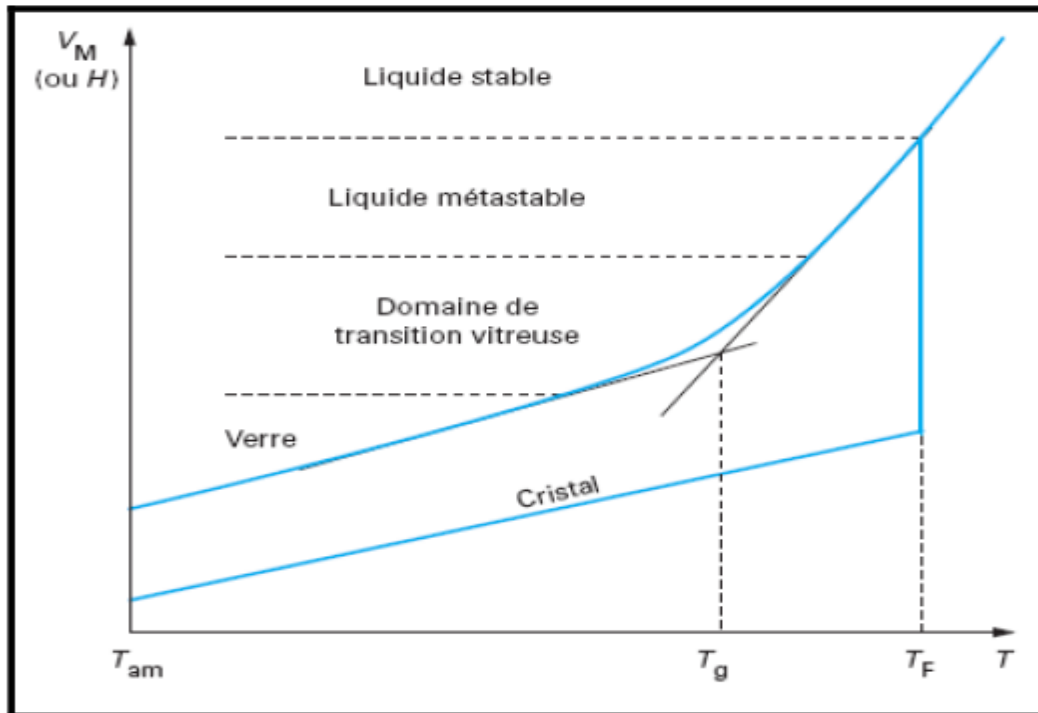


Figure (I.1): Variation thermique du volume spécifique $V(H)$ en fonction de la température T

Définition des températures caractéristiques.

- T_g : température de transition vitreuse.
- T_F : température de fusion.

A chaque étape du refroidissement le liquide atteint un état d'équilibre interne suivant les variations de température cependant; quand la température s'abaisse la viscosité du liquide s'accroît jusqu'à la température de transition vitreuse voisine de 10^{13} , pour le verre silicaté. Donc selon Zarzycki on peut redéfinir le verre comme un solide non cristallin présentant un phénomène de transition vitreuse.

I.3 Classification du verre

I.3.1 Verre naturel:

Des substances à l'état vitreux existent rarement dans la nature ce sont essentiellement les verres volcaniques ou la vitrification survient lorsque la lave fondu arrive à la surface de la croûte terrestre et y subit une brusque refroidissement. Parmi ces verres on peut citer par exemple les Obsidiennes et les Pechstein [19].

I.3.2 Verre artificiel:

Bien que des substances très variées puissent former des verres, seul un nombre restreint de ceux-ci ont acquis une importance pratique.

Dans ce qui suit, nous citons les principaux types de verres, leurs caractérisations principales et leurs domaines d'utilisation

I.3.2.1 Verre d'oxyde:

Les verres d'oxyde sont historiquement les plus anciens et industriellement les plus exploités. La plupart de verres sont constitués par des oxydes ou des mélanges d'oxydes tel que: SiO_2 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 .

A. Verre de silice:

Les verres de silice sont le plus important et représentent plus de 9.5% de tonnage des verres produits industriellement. Ils sont des matériaux transparents composé de sable de silice (SiO_2) fondant à une température très élevée ($1750\text{-}2000^\circ\text{C}$), constitué par un assemblage désordonné de tétraèdre (SiO_4). Ce matériau possède une excellente transparence dans le domaine ultraviolet. De ce fait, il est très utilisé dans les lampes à vapeur de mercure. En revanche, dans le domaine d'IR, il absorbe certaines bandes puis est totalement opaque à partir de 5.10^{-6}m . Les verres de silices possèdent aussi une bonne isolation thermique. Ainsi le coefficient de dilatation est de l'ordre de $10^{-7}(\text{K}^{-1})$ qui lui confère une très bonne tenue au choc thermique.

Les qualités optiques de la silice, le rend susceptible de réaliser des dispositifs sous forme de guides d'onde ou de constituants de cœur de fibre optique pour les télécommunications. De nombreuses utilisations pour les synthèses chimiques: vaisselle, creusets, tubes,...

B. Verre sodo-calcique:

C'est un des matériaux de base de l'industrie moderne, il se compose de 70%mol de SiO_2 , 20%mol de Na_2O et de 10 (% mol) de CaO . Il possède une bonne stabilité chimique et un coefficient de dilatation très élevé. Il est utilisé comme un verre plat et creux (des ampoules électrique et en bouteillerie).

C. Verres de borates:

Les verres de borate sont constitués de l'anhydride borique B_2O_3 qu'il est passant systématiquement à l'état vitreux au refroidissement. A cause de son hygroscopicité (le verre de B_2O_3 est très soluble dans l'eau), le verre de borate n'est jamais utilisé seul dans la pratique mais entre la composition de nombreuses verres industriels. Les verres de borates ont fait l'objet de nombreux travaux à cause de leur température d'élaboration moins élevée que celle des silicates. Les boroaluminates du système $CaO-B_2O_3-Al_2O_3$ possèdent une isolation électrique élevée qu'ils trouvent lieu dans les applications électrotechnique. La famille de borosilicate du système $80SiO_2-15B_2O_3-5Na_2O$ est la plus adoptée dans les verres de Pyrex, Simax ou Vycor. Ces verres sont utilisés essentiellement en chimie pour la verrerie de laboratoires à cause de leur faible coefficient de dilatation thermique (voisin de $3.10^{-6}K^{-1}$) et leur bonne résistance chimique.

D. Verre de phosphate :

Les verres phosphatés se singularisent des silicates par leur faible température de fusion, leur grande transparence dans l'UV et leur faible transparence dans l'IR. Les verres phosphates sont très performants surtout lorsqu'ils sont dopés aux ions de terres rares tels que l' Er^{3+} . Ils s'avèrent être d'excellents candidats pour les applications à gain élevé (amplificateurs optiques compacts) [20]. Cependant, les verres phosphates s'accompagnent d'une faible durabilité chimique. Pour palier cet inconvénient, il est possible de stabiliser la matrice phosphatée en modifiant sa composition. Des séries de verre phosphaté ont été développées tel que le verre boro-phosphaté qui se trouve dans des applications majeures (scellement, revêtement) ainsi que le verre silico-phosphaté qui a été développé pour la technologie de conducteurs optiques (photonique).

E. Verres de Germinâtes :

L'oxyde de germanium GeO_2 forme un verre iso-structural de la silice à base de tétraèdres GeO_4 . Du fait de son prix qui est très élevé, sa faible réfractivité et sa moindre résistance aux agents corrosifs, il est rarement utilisé dans les compositions verrières [21].

Cependant son importance est surtout d'ordre fondamental lorsqu' on l'ajoute comme dopant dans le verre de silice pour augmenter l'indice de réfraction, ce qui en fait un élément de choix pour la réalisation du cœur des fibres optique pour la télécommunication à longue distance.

I.3.2.2 Verre d'oxydes lourds:

Les verres d'oxydes lourds se composent essentiellement des oxydes: PbO , WO_3 , Sb_2O_3 , As_2O_3 , GeO_2 , TeO_3 . Ils forment des verres avec des indices de réfractons plus élevé et une transmission dans l'infrarouge plus étendue jusqu'à $8\mu\text{m}$. Ils sont utilisés dans la mise en œuvre des instruments optiques de précision (lentilles objectifs), ils jouent aussi le rôle de filtre (verre de protection) ou guide d'onde pour la transmission des signaux.

I.3.2.3 Verre de Chalcogénures:

On appelle un calogène les éléments S, Se, Te. Ils peuvent former de verre eux-mêmes à eux tout seul

ou avec l'association d'autres éléments du groupe IV (Ge, Si, Sn) et le groupe V (Sb, As) [22]. Ils forment des verres binaires tel que As_2S_3 , As_2Se_3 , GeS_2 ou ternaires tel que $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Ag}_2\text{S}$, $\text{Sb}_2\text{S-Ag}_2\text{S}$, $\text{B}_2\text{S}_3\text{-Li}_2\text{S}$ [23]. Dans un domaine de vitrification plus étendu. La plupart des verres chalcogénures sont opaques dans le domaine de visible et transparents dans l'infrarouge (jusqu'à $30\mu\text{m}$). Ils possèdent également une température de ramollissement entre $100\text{-}300\text{C}^\circ$ et une faible résistance chimique. De ce fait ils sont utilisés principalement au domaine d'optique infrarouge (lentilles, capteurs infrarouge, xérographie,...).

I.3.2.4 Verre d'Halogénures:

C'est une grande famille de verres composée essentiellement des éléments halogènes tels que le chlore, le bromure, l'iodure ou le fluor. On connaît les verres chlorés comme:

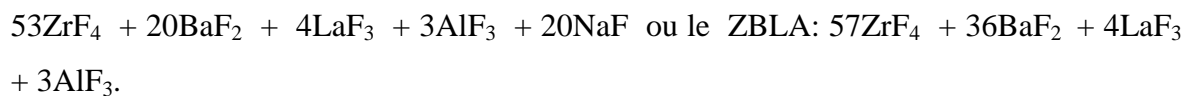
ZnCl_2 , BiCl_3 , CdCl_3 , ou d'autres verres halogénés comme: ZnBr_2 , PbI_2 . Tous ces verres sont transparents dans l'infrarouge alors que leur application reste hypothétique [24].

I.3.2.5 Verres de Fluorures:

Les fluorures comme les oxydes peuvent former des verres en raison de leur rayon ionique de l'ion F⁻ très voisin de l'ion O⁻² (RF⁻ = 1,285; RO⁻² = 1,35). Les verres de BeF₂ et les fluoroberyllates forment des verres iso-structuraux de silicates. Par la suite les verres dits ABF (Aluminium Béryllium Fluor) issu du système BaF₂-CaF₂-AlF₃-BeF₂ ont été proposés.

La révolution de verres fluorés fut enclenchée depuis 1975 par la découverte de nouvelles séries de verres fluorés par les frères Michel et Marcel Poulain. Parmi ces verres on obtient essentiellement les fluorozirconates, les fluoroaluminates ou les fluoroindates ainsi que les verres dérivés de ThF₄ UF₄ MnF₂ ScF₃. La plupart de ces verres possèdent une bonne transmission dans le visible jusqu'à 1 μm dans l'infrarouge. Ces caractéristiques placent ces verres en tête de liste comme des sérieux candidats pour l'optique et la réalisation de matériaux pour les fibres optiques. Ils se trouvent aussi des applications dans la chimie de dérivés fluorés.

Les verres fluorés typiques les plus connus sous le nom commerciales : Le ZBLAN:



Ces verres se caractérisent par leur grande fenêtre optique (200-10000 nm).

I.3.2.6 Verre Organiques:

Il existe des polymères vitreux comme les poly méthacrylates qui forment des verres sous l'appellation commerciale "Plexiglas" "Altuglas". Il y a des nombreux composants organiques qui conduisent à des verres tels que : le Salol et le Glycérol.

Les verres organiques ont l'avantage de présenter un bon facteur de mérite au dessus de 2 μm. En revanche ils sont à exclure pour des applications dans le domaine de télécommunications (1,5 μ m) du fait de leur absorption résiduelle et à leur basse température de transition vitreuse.

I.3.2.7 Verre métallique:

Les premiers alliages métalliques amorphes furent obtenus en couches minces, mais le premier verre métallique obtenu par une hypertrempe de liquide fut décrite en 1960 et c'est un alliage Or-Silicium. Les verres métalliques se partagent en deux classes principales:

a) *Alliage métal-métalloïde, où le métal est métal de transition*: Au, Pd, Pt, Fe, Ni, Mn et le métalloïde: Si, Ge, P, B. On trouve par exemple $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ et $\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$ et le verre commercial $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$.

b) *Alliage métal-métal*: On a $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{35}$, $\text{Au}_{55}\text{Cu}_{45}$, $\text{Sn}_{90}\text{Cu}_{10}$, $\text{Zr}_{72}\text{Co}_{28}$, $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{50}$, $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$. On a également $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{30}\text{P}_{20}$. Les verres métalliques ont fait l'objet de nombreuses recherches en raison de leurs propriétés mécaniques remarquables. L'une de ces propriétés la plus intéressante est leur haute résistance à la corrosion; C'est pour quoi ils peuvent être utilisés comme revêtement anticorrosion.

I.4 L'oxyde d'antimoine et les systèmes vitreux

I.4.1 Structure d'oxyde d'antimoine:

L'oxyde d'antimoine existe sous plusieurs formes incluant: le trioxyde d'antimoine Sb_2O_3 , le tétraoxyde d'antimoine Sb_2O_4 et le pentoxyde d'antimoine Sb_2O_5 .

L'étude cristallographique montre que l'oxyde d'antimoine apparaît soit sous forme cubique ou bien orthorhombique, lesquels on appelle respectivement sénarmontite et valentinite. Tandis que Sb_2O_4 peut être monoclinique (clinocervantite) ou souvent orthorhombique (cervantite); le tétraoxyde d'antimoine est un mélange de composants d'enter-valence contenant les ions: Sb^{+3} , Sb^{+5} dans son réseau cristallin, il est stable jusqu'à 1000 °C [25].

La variété cubique cristallise sous forme d'octaèdre comme dans le cas de l'arsenic, le réseau est analogue à celui du diamant dans le quel les groupes Sb_4O_6 occupant les positions habituelles des atomes de carbones. La variété orthorhombique possède une structure en chaînes formées alternativement d'un atome d'antimoine et d'un atome d'oxygène. Ces bi- chaînes sont pontées entre elle par des atomes d'oxygène situés entre deux atomes d'antimoine [26]. Ces deux structures sont schématisées sur la (Figure I-2).

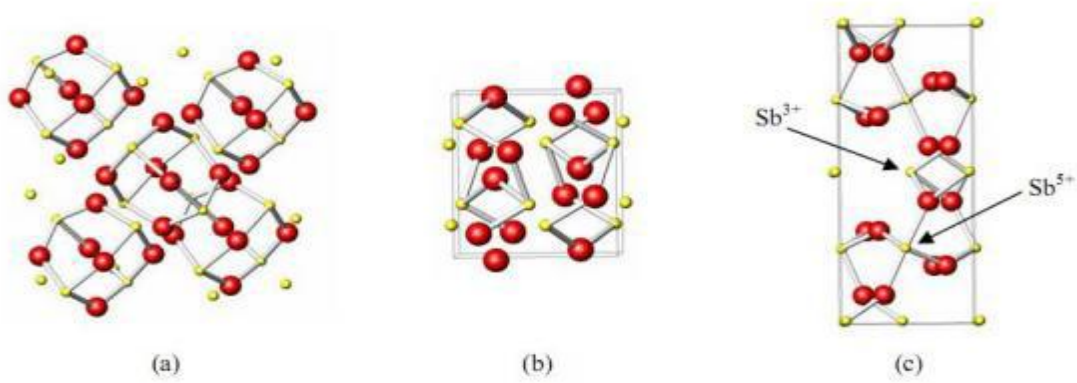


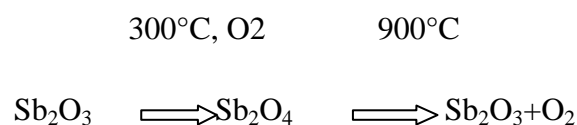
Figure (I.2): Structure de (a) sénarmontite, (b) valentinite, (c) cervantine [25].

I.4.2 La transition sénarmontite-valentinite:

Malgré que la valentinite orthorhombique est généralement considéré comme la plus stable polymorphe du trioxyde d'antimoine à haute température, la température de transition solide-solide d'une forme cubique "sénarmontite" (la forme plus stable à basse température a été le sujet de plusieurs recherches. Jöns et al ont calculé une valeur de $T=650^{\circ}\text{C}$ à partir des données thermodynamiques et ont confirmé empiriquement que la transition a été remarquée à ou avant ce point et que le chauffage de valentinite au dessus de 600°C peut donner la sénarmontite[25].

I.4.3 L'oxydation :

Par chauffage a l'air, l'oxyde d'antimoine Sb_2O_3 est partiellement oxydé on donnant un oxyde mixte Sb_2O_4 qui peut être considéré comme un composé classique d'inter valence Sb^{+3} , Sb^{+5} . Sb_2O_4 se décompose au delà de 900°C en redonnant Sb_2O_3 plus de l'oxygène. Cet oxygène sert d'agitation gazeuse permettant d'éliminer les bulles présentes dans le bain fondu[24].



I.4.4 Les propriétés physiques de Sb_2O_3 :

Le trioxyde d'antimoine se présente sous forme d'une poudre blanche très fine sans odeur, qui, lorsqu'on la chauffe prend une couleur jaune mais redevient blanche en se refroidissement. L'oxyde d'antimoine est vénéneux surtout à l'état de vapeurs [27]. Le produit commercial contient des traces d'arsenic comme des impuretés (moins de 1%, pouvant être ramené à moins de 0,1% dans certaines poudres) [27].

L'oxyde d'antimoine est insoluble dans les solvants organiques et très faiblement solubles dans l'eau; il se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique, l'acide tartrique et les alcalis caustiques [28].

Ces principales caractéristiques physiques sont les suivants :

1. *Point de fusion* [25]:

Le point de fusion est situé après la transition de phase sénarmonite valentinite. Dans la littérature a été estimé de la valeur (655 ± 2) °C. Cependant Golemski et al ont rapporté une température de (643 ± 2) °C dans leur travail, tandis que d'autres auteurs ont mentionné que la fusion peut s'effectuer entre 640°C et 655°C en dépendance avec le taux de chauffage.

2. *Masse molaire*: 291.52g/mol

3. *Point d'ébullition*: 1425 °C (il se sublime partiellement avant d'atteindre cette température).

4. *Densité*: 5,2(cubique); 5,67(orthorhombique).

5. *Tension de vapeur*: 133Pa à 574 °C.

6. *Densité de vapeur* (air=1): 19,8 à 1560C°. [24]

I.4.5 Propriétés chimiques:

Le trioxyde d'antimoine est amphotère; dans les solutions acides il se dissout en donnant des acides poly-antimoniates complexes, dans les solutions basiques il se dissout avec la formation d'antimoniates. Il est cependant facilement réductible en antimoine et en tri-hydrure d'antimoine SbH_3 , gaz trop toxique [28].

Les verres d'oxyde d'antimoine s'altère au contact d'une solution aqueuse. L'altération dépend de la composition des verres et de la solution alternante. Ce mécanisme est lent à température ambiante [24].

I.5 Rappel historique sur les verres d'oxyde d'antimoine

L'oxyde d'antimoine a été connu depuis longtemps comme un agent de finition et de coloration dans les verres de silice et borosilicates pour améliorer leurs transparences dans l'infrarouge [29], comme un retardateur de flamme et catalyseur dans les usines de polyptères et de matières plastiques et également comme un opacifiant dans la céramique et l'émail [28].

En 1928, Zachariasen a prédit que cet oxyde est un formateur de verre [24]. Kordes en 1939 fut le premier qui a obtenu des fragments des verres de Sb_2O_3 , par usage d'une hypertrempe d'un bain rapidement amené à la fusion [23]. Depuis, plusieurs tentatives de vitrification d'oxyde d'antimoine pur effectuées par plusieurs auteurs avaient abouti sans l'ajout de formateur classique de verre principalement la silice. On cite par exemple les travaux de Masuda et al qui ont échoué d'obtenir aucun verre de Sb_2O_3 pure [26].

Brogen et Kigh. Moe en 1956 on pu former un verre Sb_2O_3 pure, mais aucune explication sur la méthode de préparation; sauf que le verre est formé par la coulée d'oxyde liquide sur l'eau. Cody et al ultérieurement n'ont pas abouti à reproduire la procédure. La vitrification avait pu être causée par la présence de certains polluants préalablement dans l'eau [21]. Hedden et Kind [23] ont obtenu des systèmes ternaires $Sb_2O_3-Al_2O_3-R_2O$ avec ($R=Na, K$).

D'autres systèmes ternaires virent le jour avec l'utilisation de 5% mol de bore tels que

$Sb_2O_3-B_2O_3-R_2O$ ($R=Na, K, Li$). Des binaires tels que $Sb_2O_3-Tl_2O_3$, $Sb_2O_3-Cs_2O_3$ ont démontré leur qualité dans l'optique infrarouge.

Depuis 1984, les verres d'oxyde d'antimoine halogénés furent attribués à Dubois avec la mise en œuvre des systèmes binaires $Sb_2O_3-R_mX_n$ (avec R: cation monovalent ou divalent, X: F, Cl, Br ou I); dont le verre $Sb_2O_3-PbCl_2$ possède des qualités meilleures. Simultanément Ahmed et Holland présentèrent les verres $Sb_2O_3-PbCl_2-ZnCl_2$. Quand à la contribution du laboratoire des matériaux photoniques dirigé par le Pr. Marcel Poulain plusieurs compositions de verres d'oxyde d'antimoine ont été mises en évidence. Ainsi,

Michel Poulain pour sa part à mis en évidence Sb_2O_3 -CuI- PbCl_2 (ou PbBr_2 , ou PbI_2), ou d'autres combinaisons d'oxyde d'antimoine et les halogènes incluant PbCl_2 et d'autres chlorures, les phosphates de sodium et d'antimoine.

Des recherches ont été aussi menés sur la combinaison TeO_2 - Sb_2O_3 qui ont mis en évidence les performances de ces verres dans l'optique non linéaire et l'amplification optique [30].

Récemment M.T Soltani a présenté et étudié de nouveaux verres à base d'oxyde d'antimoine avec l'addition d'oxydes alcalins ou les oxydes alcalino-terreux et un troisième oxyde comme (ZnO , CdO , WO_3 , MoO_3 , ou PbO). [30] D'autres systèmes alkali-antimoniate comme Sb_2O_3 - V_2O_5 - K_2O a été exploré pour l'optique infrarouge et présente une bonne stabilité thermique. A raison de leur bonne solubilité aux terres rares, des investigations sur le dopage des verres d'antimoine ont été mené pour la possibilité d'utiliser ces verres dans les amplificateurs optique [31].

I-6 L'intérêts de verre d'oxyde d'antimoine:

Les verres d'oxyde d'antimoine se caractérisent généralement par:

- Large transparence dans l'infrarouge jusqu'à 8 μm .
- Présentent des indices de réfraction supérieure à 2.
- Une bonne stabilité thermique.
- La température de synthèse de verre est au alentour de 800°C suffisamment basse

Comparativement au verre de silice (1700°C) [23].

Chapitre II

*Synthèse et techniques
expérimentaux*

II.1 Introduction

La structure du verre et ses différentes propriétés sur la nature de ces constituants et comment placés les atomes entre eux, et pour cela nous allons examiner dans ce chapitre quelques-unes des techniques utilisées pour fabriquer des échantillons de verre et les différentes caractérisations utilisés : la densité, la température de fusion de chaque élément, ainsi que les méthodes utilisées pour étudier ces échantillons et les dispositifs utilisés pour cette étude :

- la diffraction aux rayons X pour la détermination des différentes phases cristallisées
- la DSC (analyse thermique différentielle) qui permet de donner les caractérisations thermique des verres, la détermination des principaux paramètres
- L'analyse thermomécanique (TMA) avec en particulier le dilatomètre.
- L'analyse mécanique (ACCUPYC 1330) avec en particulier la densité.

II.2.Procédure expérimentale

II.2.1 Produits de départ

Les produits chimiques de départ utilisés pour la synthèse de nos verres sont, pour l'essentiel, des produits commerciaux en poudre. Le tableau II-1 rassemble la liste des fournisseurs ainsi que la pureté de produits de base.

Produit	Origine	Qualité
Sb ₂ O ₃	Acros	99.6%
PbO	Alfa Aesar	≈99%
ZnO	Sigma Aldrich	99%
ZnS	Sigma Aldrich	99%

Tableau II-1: Fournisseur et pureté des produits de départ.

II.2.2 Choix de creuset

Le choix du creuset approprié dépend de plusieurs paramètres et particulièrement la température de fusion des différents composés du verre. Dans notre cas, tous les produits de départ utilisés sont formés d'oxydes ou de sulfure et l'absence de composés fluorés a rendu possible l'utilisation de creuset de verre sodo-calcique: Ce type des creusets

sont utilisés pour des proportions d'oxyde alcalin inférieur à 40% (mol) dans la composition de verre. Ils sont déformés lors de synthèse de verre. La température de ramollissement de ces creusets est voisine de 800°C.

Mais pour d'autres compositions entrant dans l'élaboration de verre d'oxyde d'antimoine pour des caractérisations optiques ; on fera recours à d'autres creusets tels que :

- **Creuset en silice:** Si la fusion du mélange n'est pas atteinte, on fera recours aux creusets de silice, qui peuvent résister à température de fusion supérieure à 1200°C.
- **Creuset en carbone vitreux:** Ce type de creusets est utilisé pour les mesures optiques.

II.2.3 Synthèse:

La pesée des produits de départ a été fixée à 3g. Le mélange est ensuite mis dans des creusets de pyrex, qui peuvent résister à des températures de fusion supérieure. Dans tous les cas, le creuset de pyrex ne présente aucune dégradation chimique. Pour ensuite procéder à la synthèse du verre.

La fusion du mélange de poudre s'effectue à une température voisinant 1000°C sur une durée de chauffe est environ de 4-5 minutes compté dès la fusion totale du bain - visible à travers le creuset et avec actionnement de liquide dans le creuset permet l'homogénéisation du fondu et la disparition des bulles d'air visibles et dissolution de toute la poudre collées sur les bords du creuset L'obtention des verres dépend de la vitesse de trempe du bain fondu .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 .

Le polissage est une opération nécessaire pour pouvoir mesurer différentes propriétés physiques du verre .Ce processus se déroule dans un appareil de polissage de type Presi Mecapol P 260.

Les températures de fusion des produits chimiques utilisés pour la synthèse

Produits	Température de fusion (°C)
Sb ₂ O ₃	656
PbO	888
ZnO	1975
ZnS	1700

Tableau II.2: Températures de fusion des produits chimique de départ.

II.3 Méthodes expérimentales utilisées

II.3.1 Diffraction aux rayons X (DRX)

La diffractométrie de rayons X (DRX, on utilise aussi souvent l'abréviation anglaise XRD pour X-ray diffraction) est une technique d'analyse fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière. La diffraction n'ayant lieu que sur la matière cristalline, on parle aussi de radiocristallographie. Pour les matériaux non-cristallins, on parle de diffusion. La diffraction fait partie des méthodes de diffusion élastique. La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques angströms), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire très faible ; ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction des rayons X [32]. Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées « pics de diffraction », peuvent être déterminées très simplement par la formule suivante, dite loi de Bragg :

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad \text{II-1}$$

Avec :

- d = distance inter réticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques.
- θ = demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur).

- n = ordre de réflexion (nombre entier).
- λ = longueur d'onde des rayons X.

On prépare l'échantillon sous la forme d'une poudre aplanie ou massive dans une coupelle, ou bien sous la forme d'une plaquette solide plate. On envoie des rayons X sur cet échantillon, et un détecteur fait le tour de l'échantillon pour mesurer l'intensité des rayons X selon la direction. Pour des raisons pratiques, on fait tourner l'échantillon en même temps, ou éventuellement on fait tourner le tube produisant les rayons X [33]. Comme les plans cristallographiques peuvent être repérés par les indices de Miller

$\{h\ k\ l\}$, on peut indexer les pics de diffraction selon ces indices.

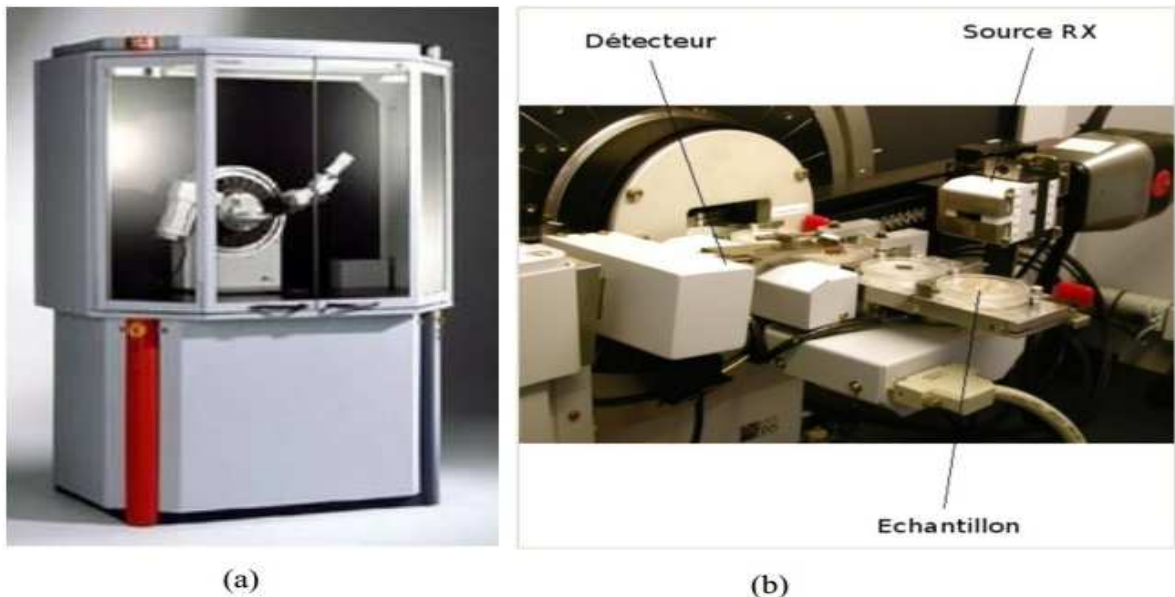


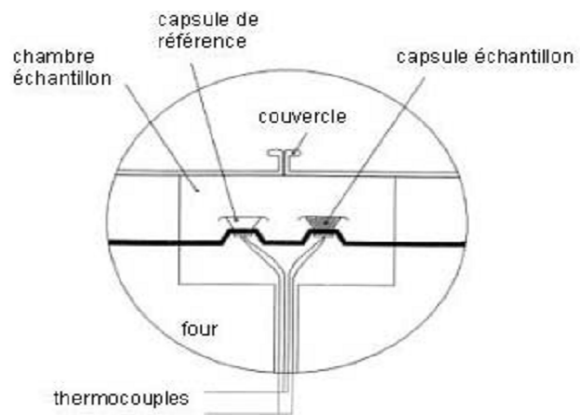
Figure II.3 :a) Diffractomètre à rayons X de type Bruker D8 ADVANCE,

b) Zoom autour du détecteur.

II.3.2 Propriétés thermique :



(a)



(b)

Figure II-4: (a) ; DSC TA Instrument INC (b) ; Schéma simplifié d'une cellule DSC

La Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC) permet de tracer l'histoire complète d'un échantillon sous influence de la température. En effet, l'échantillon et un corps inerte (référence) sont placés dans deux capsules identiques scellées mises en contact avec des thermocouples dans la cellule de l'appareil (voir figure II-4). Les deux capsules sont chauffées selon un profil analogue avec une vitesse de montée en température régulière sous une atmosphère contrôlée. Le moindre écart de chaleur détecté entre la référence et l'échantillon est enregistré et neutralisé par un système de compensation de puissance qui permet de maintenir les deux capsules à la même température. Cet écart de chaleur représente l'enthalpie associée à un changement physique ou chimique (accident thermique) que subit l'échantillon. Un flux thermique se traduisant par un dégagement ou une absorption de chaleur correspond respectivement à un phénomène exothermique ou endothermique. Les analyses sont réalisées sous balayage d'un gaz inerte (par exemple, l'azote ou l'argon) pour éviter toute réaction du matériau à étudier avec l'atmosphère du four. Les données quantitatives de cette technique peuvent être seulement obtenues si l'appareil est proprement calibré. Nous avons utilisé cette technique pour l'analyse thermique de nos échantillons vitreux.

II.3.3 Principe expérimental de mesure de T_g , T_x , T_p , T_f :

L'échantillon vitreux est placé dans la capsule scellée, les deux introduits dans la cellule DSC puis chauffés avec une vitesse de montée en température régulière. On enregistre alors le flux thermique dégagé ou absorbé par l'échantillon. Au début du chauffage, l'échantillon et la référence ne subissent aucune transformation et absorbent la chaleur du four d'une manière continue (fonction de son C_p). Comme il n'y a aucun flux thermique, le thermogramme présente un palier appelé ligne de base. A une certaine température, on remarque une déviation de la ligne de base qui se fait sur une plage de température. Cette déviation qui traduit un changement de capacité calorifique (passage du C_p du solide au C_p du liquide) correspond à la "transition vitreuse". L'échantillon vitreux au passage de cette température T_g dite "température de transition vitreuse", se comporte comme un matériau mou et sa viscosité devient plus faible. La mobilité ionique est alors notable. A mesure que la température croît, différents éléments pourront migrer à l'intérieur de cette phase liquide pour donner naissance à une ou plusieurs phases cristallisées plus stables ; un réarrangement de la structure est alors possible. La recristallisation du verre est un phénomène exothermique qui se traduit par un pic sur la courbe d'analyse calorimétrique. Deux températures marquent cette étape, la température de début de cristallisation T_x (on set) et la température de cristallisation totale T_p au sommet du pic. Après le pic de cristallisation, la matière se trouve de nouveau à l'état solide et le thermogramme présente un palier correspondant au C_p de l'état cristallisé. A une température plus élevée, le cristal fond à son tour et le thermogramme présente alors un pic endothermique car cette fusion nécessite une absorption de chaleur. On note alors T_f la température de fusion au début de ce pic de fusion. Il faut préciser par ailleurs que les températures T_g , T_x , et T_f sont déterminées par l'intersection de la ligne de base avec la tangente au point d'inflexion de la courbe (figure II-3). Le thermogramme obtenu pour le verre est représenté sur la

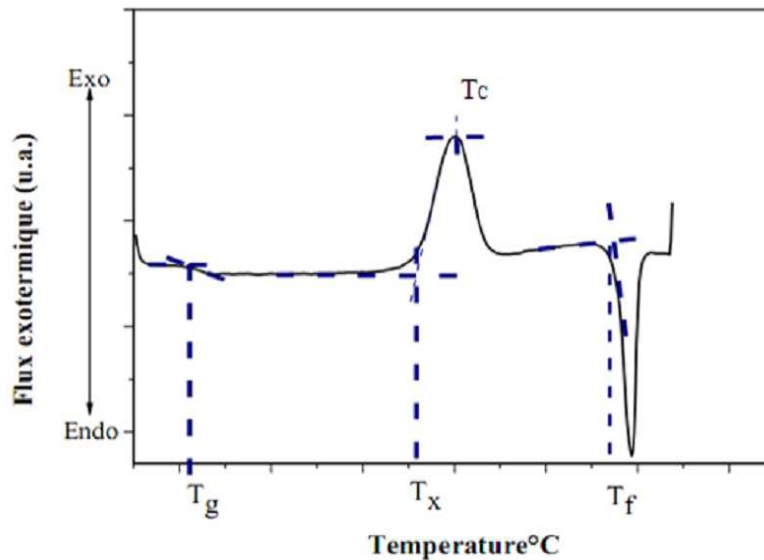


Figure II-5: Courbe DSC du verre

Un deuxième facteur de stabilité S introduit par Saad et Poulain [34] tient compte de la forme du pic de cristallisation. Plus le pic de cristallisation est large et donc $(T_c - T_x)$ grand, plus le verre sera stable vis à vis de la dévitrification, est donnée par l'expression :

$$S = \frac{(T_P - T_X)(T_X - T_g)}{T_g} \quad \text{II-2}$$

On utilise enfin un critère simplifié pour estimer la stabilité du verre :

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

II.3.2.1 Système binaire : $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO}$:

Le tableau II.3 rassemble les températures caractéristiques des verres élaborés dans le

Système binaire $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO}$.

Sb_2O_3	PbO	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_x(^{\circ}\text{C})$	$T_P(^{\circ}\text{C})$	$T_x - T_g(^{\circ}\text{C})$	$S(\text{K})$
80	20	275	423	460	148	20
70	30	279	427	473	148	24
60	40	287	461	/	174	/
50	50	290	411	443	121	13

Tableau II.3 : Températures caractéristiques des verres $(100-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-x \text{PbO}$

II.3.2.2 Systèmes ternaire $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO-ZnO}$:

Le tableau II-4, rassemble les températures caractéristiques et les valeurs du facteur de stabilité S , calculées en fonction de la composition pour les différents systèmes. L'incertitude sur les valeurs des températures mesurées T_g et T_x , est estimée à 1°C et celle sur ΔT à 2°C .

Sb_2O_3	PbO	ZnO	T_g	T_x	T_p	T_x-T_g	S(K)	Densité g/cm^3
80	10	10	263	358	374	95	6	/
70		20	282	423	452	141	15	5,415
60		30	278	432	492	154	33	5,305
70	20	10	273	377	399	104	8	5,654
60		20	276	431	492	155	34	5,654
50		30	278	428	/	150	/	5,474
60	30	10	273	362	375	89	4	5,918
50		20	272	404	442	132	18	5,972
40		30	282	430	461	148	16	5,864
30		40	281	472	/	191	/	/
50	40	10	274	363	380	89	6	6,213
40		20	270	380	399	110	8	6,229
30		30	289	476	/	187	/	6,239
40	50	10	274	309	342	45	6	6,510

Tableau II.4: Caractéristiques des verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO-ZnO}$.

II.3.4 Coefficient de dilatation thermique (TMA):

II .3.4.1 Présentation:

En général, le verre, comme tous les matériaux solides, subit une dilatation lorsque la température augmente. On caractérise la dilatation thermique par le coefficient

de dilatation cubique ou volumique β ou encore par le coefficient de dilatation linéaire α . C'est à ce dernier que nous nous intéressons. Il est défini comme suit:

$$\alpha = \frac{l-l_0}{l_0-\Delta T} \quad \text{II-4}$$

Avec

l : Longueur de l'échantillon à la température T

l_0 : Longueur de l'échantillon à l'ambiante

ΔT : différence de température entre T et l'ambiante

II .3.4.2 principe TMA :



Figure II.6 : Analyseur thermomécanique TMA 2940(TA Instruments)

Un soin particulier doit être apporté à la préparation des échantillons qui doivent présenter deux faces parfaitement parallèles et polie. Les échantillons sont mis sous forme de disques d'épaisseurs comprises entre 4 et 6 mm et d'un diamètre de 5 à 10 mm. L'échantillon est placé sur une plateforme et son épaisseur initiale est mesurée à l'aide de la sonde (en silice). L'ensemble sonde-échantillon est chauffé graduellement à une vitesse constante de 2°C/min qui permet d'obtenir des résultats fiables. Le chauffage est effectué sous atmosphère neutre d'argon (Ar) entre l'ambiante et une température $T_g-20^\circ\text{C}$, (avant ramollissement de l'échantillon) puisque notre but n'est pas de déterminer les températures de transition et de ramollissement dilatométriques, mais seulement les coefficients de dilatation thermique. En fonction du chauffage, on suit le déplacement de la sonde qui reste en contact permanent avec la surface de l'échantillon. Ce déplacement correspond à l'allongement d'échantillon sous influence du chauffage. Les résultats sont exprimés tels

que le coefficient de dilatation thermique représente la pente moyenne de la section linéaire de la courbe enregistrée correspondant à la variation du couple dimension-température ($\Delta L/L_0=f(T)$) et cela avec une erreur d'environ $\pm 2 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$. La figure II.6 présente l'allure typique de l'élongation d'un verre en fonction de la température. Cette dernière n'est pas totalement linéaire, c'est pourquoi nous calculons le coefficient α pour un intervalle de température déterminé. En plus du coefficient, on peut déterminer la température de transition vitreuse dilatométrique T_g et la température de ramollissement dilatométrique T_s

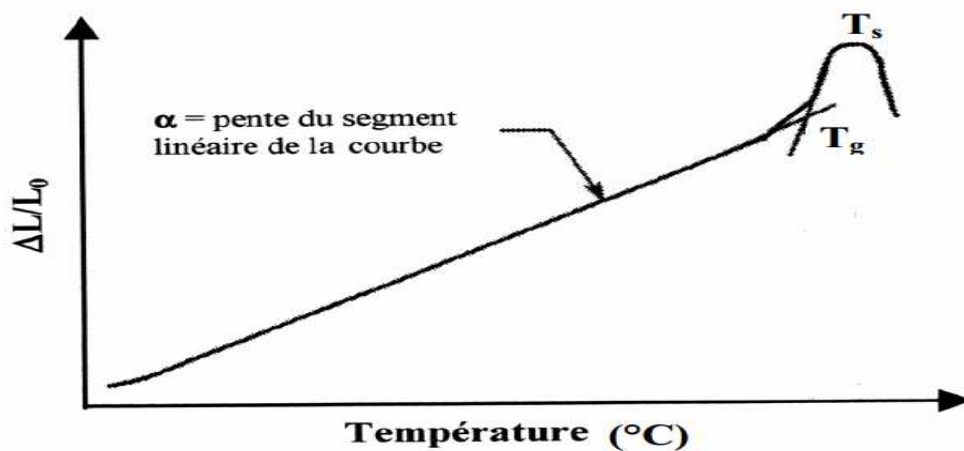


Figure.II.6: Courbe dilatométrique d'un matériau vitreux avec ses températures caractéristiques

T_g : température de transition vitreuse dilatométrique

T_s : température de ramollissement dilatométrique

II.4 La densité:

La densité d'un matériau est définie comme étant la masse de la substance dans l'unité de volume. Elle est déterminée par la relation suivante:

$$\rho = m/V \text{ [g/cm}^3\text{]} \quad \text{II-5}$$

Où ρ : la densité

m : la masse de l'échantillon de verre

v : le volume de l'échantillon

La densité est une propriété remarquable. Bien qu'elle n'a pas une grande importance pratique mais sa connaissance est fondamentale pour les calculs d'autres propriétés [35]. Il existe plusieurs méthodes pour déterminer la densité, les plus utilisées sont : La méthode de poussée d'Archimède et la Pycnomètre. Dans ce travail on a utilisé le pycnomètre à gaz d'hélium de type micromeritics Accupyc 1330 (Figure II-6).



Figure (II.7): Pycnomètre à hélium micromeritics Accupyc 1330

Cet appareil permet la mesure du volume de l'échantillon à 10^{-5}cm^3 près. Le principe de mesure utilise deux chambres : une cellule est réservée à l'échantillon à analyser le volume et l'autre cellule d'expansion de gaz. Cet appareil utilise usuellement trois volumes standards (1cc, 3.5cc, 10cc). Le gaz est introduit avec une pression de 19.5 Psi sous température ambiante. L'échantillon préalablement pesé est introduit dans la chambre de mesure, accompagné d'une bille dont le volume est initialement connu. L'appareil permet de mesurer le volume de l'ensemble et de déduire donc le volume de l'échantillon. La précision de la mesure est de $\pm 0.00001 \text{ cm}^3$.

II.4.1 La micro dureté:

La micro dureté est une propriété physique permettant de caractériser la résistance d'un matériau à la pénétration. Dans notre cas on a utilisé la micro dureté Vickers. Cet essai est appliqué principalement aux métaux et aux céramiques, mais peut l'être également appliqué aux verres avec de très faible charge. La mesure de la micro dureté Vickers est effectuée avec une pointe de forme d'une pyramide normalisée en diamant de base carrée et d'angle au sommet entre deux faces opposées égale à 136° . Sous une charge donnée F , durant 15 secondes, l'empreinte obtenue aura une forme carrée; à l'aide d'un microscope on mesure les deux diagonales de l'empreinte d_1 et d_2 . d est la valeur moyenne entre d_1 et d_2 . La dureté Vickers est calculée l'aide de la formule suivante:

$$HV = \frac{F}{9.81S} = \frac{2F \sin \frac{\theta}{2}}{9.81d^2} = 0.1891 \frac{F}{d^2} \quad \text{II-6}$$

HV: dureté Vickers

d_1, d_2 : les deux diagonales du carrée de l'empreinte en [mm].

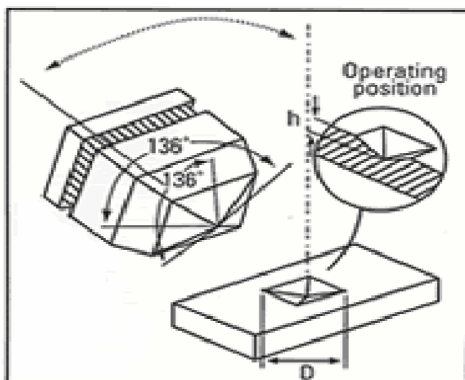
F: charge d'essai [N].

g: accélération de la pesanteur [m/s^2].

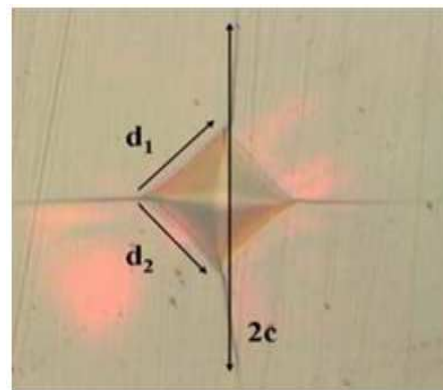
θ : valeur de l'angle au sommet du diamant (136°).



Figure II.8 : Microduromètre Matsuzawa MXT



(a)



(b)

Figure (II.9) : (a), Schéma de l'indentera pyramidal à base carrée Vickers
 (b) : Micrographie d'une déformation d'un verre après indentation Vickers.

II.5 Modules Elastiques:

II.5.1 Définition:

Le verre a été considéré comme un solide élastique c'est-à-dire que lorsqu'on soumet le verre à un effort mécanique dans la limite d'élasticité est complètement réversible [19]. La constante de proportionnalité entre le contrainte appliqué et la déformation est appelé le module. Selon le type de déformation il y a des différents modules [20]. Les modules élastiques usuels sont généralement: Module de Yong (E), module de rigidité (K), module de cisaillement (G), module longitudinale (L) et coefficient de Poisson (ν). Sous une contrainte de traction, il apparaît un allongement qui est caractérisé par le module d'élasticité E (module d'Yong). Si en exerçant une pression sur toutes les faces, cela conduit à une compression, définissant le module de rigidité K. Une contrainte de cisaillement conduit à un processus de cisaillement. Le module correspondant G a reçu beaucoup de dénomination: module de cisaillement, de glissement et de torsion. Le module longitudinal L exprime l'allongement de l'échantillon sous l'effet d'une contrainte longitudinale. Lors de la dilatation, il se produit dans la direction perpendiculaire à l'allongement une contraction transversale. Le rapport entre la contraction transversale relative et l'allongement relatif correspond à un facteur appelé coefficient de Poisson ν .

II.5.2 Principe expérimental:

On a procédé à la mesure des propriétés élastiques par l'échographie ultrasonore en utilisant un montage dit : Pulse-écho. Cette technique est basée sur la mesure des vitesses de propagation longitudinale V_L et transversale V_T d'une onde ultrasonore dans le matériau étudié. Les ondes ultrasonores sont des vibrations mécaniques de fréquence situées entre 10KHz et quelques centaines de MHz. Dans la méthode pulse-écho, les transducteurs piézoélectriques (émetteurs et récepteurs à la fois) (Voir la figure II-9) génèrent une impulsion mécanique d'excitation de 15 MHz transmise à l'échantillon par l'intermédiaire d'une graisse. Sur l'écran de l'oscilloscope; le signal composé d'une séquence d'échos d'amplitudes correspondant aux réflexions successives de l'onde ultrasonore sur la face de l'échantillon opposée à celle en contact avec le transducteur. La mesure du τ (temps mis par l'onde pour faire un aller-retour entre deux échos successifs) permet de calculer la vitesse de propagation de l'onde à partir de la relation:

$$V = \frac{2e}{\tau}$$

II-7

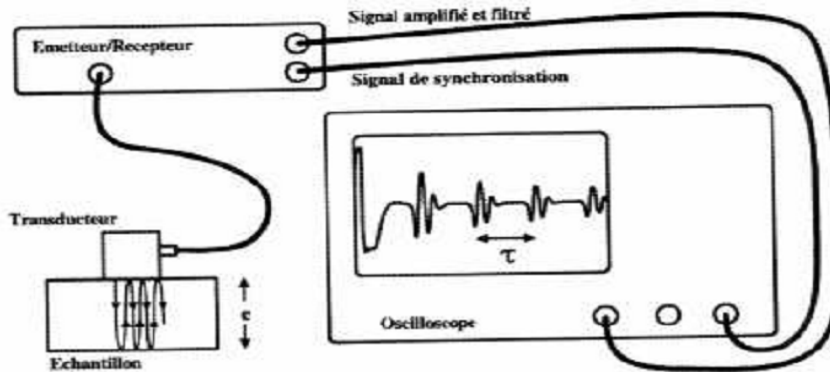


Figure II.10: Technique ultrasonore par réflexion.

a. Calcul des modules élastiques

Les modules élastiques E , G , K , ν sont déduits par les vitesses de propagation longitudinales V_L et transversales V_T d'après les expressions suivantes [35]:

$$\text{Module de Young [G Pa]:} \quad E = \rho V_T^2 \frac{3V_L^2 - 4V_T^2}{V_L^2 - V_T^2} \quad \text{II-8}$$

$$\text{Module de cisaillement [G Pa]:} \quad G = \rho \cdot V_T^2 \quad \text{II-9}$$

$$\text{Module longitudinale [G Pa]:} \quad L = \rho \cdot V_T^2 \quad \text{II-10}$$

$$\text{Module volumique [G Pa]:} \quad K = \rho (3V_L^2 - 4V_T^2/3) \quad \text{II-11}$$

$$\text{Coefficient de Poisson:} \quad \nu = \frac{V_L^2 - 2V_T^2}{2(V_L^2 - V_T^2)} \quad \text{II-12}$$

Ou :

- V_L : la vitesse de propagation longitudinale [m/s].
- V_T : la vitesse de propagation transversale [m/s].
- ρ : la masse volumique [g/cm].

II.6 Conclusion

Dans cette étude, nous avons exploré les domaines de formation vitreuse de plusieurs systèmes binaires et ternaire, ce qui nous a permis d'estimer l'influence d'oxyde de métal de transition sur l'aptitude à la vitrification. Les propriétés physiques majeures ont été étudiées, et permettent de préciser les relations propriétés/compositions.

Chapitre III

*Propriétés physique des verres dans les
systèmes Sb_2O_3 - PbO - ZnO -(ou ZnS)*

III.1 Introduction

Des verres d'oxyde métalliques lourds (HMOG) on fait l'objet de nombreuses études en raison de leurs propriétés spécifiques qui peuvent être séduisantes tant aux buts fondamentaux et pour les applications potentielles [35-37]. Particulièrement, ces verres présentent une faible énergie de photons, une transmission infrarouge étendue, indice de réfraction élevée et un grand non linéarité optique [38,39], en comparaison avec des verres d'oxyde actuels. Parmi eux, une attention particulière a été portée sur les verres antimonite parce qu'ils se forment facilement dans un très grand nombre de systèmes chimiques [40,41]. L'oxyde d'antimoine Sb_2O_3 participe au réseau vitreux avec des unités structurales tétraédriques SbO_3 avec l'oxygène placé à trois coins et la paire solitaire d'électrons d'antimoine (Sb^{3+}) localisé au quatrième coin dans la troisième direction équatoriale des atomes de Sb. Cette caractéristique pourrait faire des verres à base de Sb_2O_3 appropriés pour des applications potentielles dans les dispositifs d'optique non linéaire, comme commutateurs optiques, ultra-rapides, des limiteurs de puissance, etc. [41,42]. Ce travail concerne la caractérisation de nouveaux verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO-ZnO}$ (SPZO) et $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO-ZnO}$ (SPZS), ont étudiant leurs propriétés thermiques et physico-chimiques de base.

Les propriétés physiques des verres dépendent de leur structure et de leur composition. Il nous a donc paru essentiel de suivre l'évolution de ces propriétés suivant la composition pour en extraire les règles générales, à partir desquelles, il est possible de conférer à un verre une propriété souhaitée par un simple ajustement de sa composition.

Les verres binaires $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbCl}_2$ présentent une bonne résistance à la dévitrification [43], mais peu d'informations semblent disponibles sur l'association $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO}$. L'oxyde de plomb est connu pour améliorer la vitrification et est supposé agir comme un modificateur de réseau, mais il peut aussi entrer dans le réseau vitreux [44]. Ce chapitre est centré sur les verres ternaires du système ternaires $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO-ZnO}$ et $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO-ZnS}$.

On aborde dans ce chapitre les propriétés physiques et mécaniques des échantillons vitreux dans les deux systèmes $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO-ZnO}$ et $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO-ZnS}$, avec pour objectif de mettre en évidence l'effet de l'oxyde de zinc, et sulfure de zinc sur les propriétés. A cette effet, deux séries d'échantillon vitreux ont été préparées suivant la formule générale : $70\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-(30-x)PbO-x ZnO}$ et $70\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-(30-x)PbO-x ZnS}$ avec ($x=0, 5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3$).

Les échantillons seront soumis à des mesures physiques variées. Nous présenterons d'abord l'ensemble des températures caractéristiques qui peuvent nous renseigner sur la stabilité des verres vis-à-vis de la dévitrification. Une analyse chimique de quelques verres a permis de confirmer la concordance entre la concentration nominale et l'analysée. Nous quantifierons l'influence de la substitution de Sb_2O_3 par ZnO et ZnS sur les principales caractéristiques physiques, à savoir la température de transition vitreuse, la masse volumique, le coefficient de dilatation, les modules élastiques et la microdureté Vickers.

III.2 Etude expérimentale

III.2.1 Préparation des verres :

Nom		% molaire en Sb_2O_3	% molaire en ZnO (ou ZnS)	% molaire en PbO
(1) $70 \text{ Sb}_2\text{O}_3\text{-(30-x)PbO-x ZnO}$				
(2) $70 \text{ Sb}_2\text{O}_3\text{-(30-x)PbO-x ZnS}$				
(1)	SPZO00	70	0	30
	SPZO0.5	70	0.5	29.5
	SPZO1.0	70	1.0	29
	SPZO1.5	70	1.5	28.5
	SPZO2.0	70	2.0	28
	SPZO2.5	70	2.5	27.5
	SPZO3.0	70	3.0	27
(2)	SPZS00	70	0	30
	SPZS0.5	70	0.5	29.5
	SPZS1.0	70	1.0	29
	SPZS1.5	70	1.5	28.5
	SPZS2.0	70	2.0	28
	SPZS2.5	70	2.5	27.5
	SPZS3.0	70	3.0	27

Tableau III.1: Compositions des échantillons analysées

Les verres avec les compositions de départ de $70\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-(30-x)PbO-xZnO}$

et $70\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-(30-x)PbO-xZnS}$, ou $x = 0.5\text{-}3.0$ % mol sont synthétisés par la méthode conventionnelle. Les produits commerciaux de départ utilisés sont l'oxyde d'antimoine ($\text{Sb}_2\text{O}_3 \geq 99\%$ (Acros)), l'oxyde de plomb ($\text{PbO} \approx 99\%$ (Alfa Aesar)), l'oxyde de zinc et sulfure de zinc (ZnO et $\text{ZnS} > 99\%$ de Sigma Aldrich). Les poudres sont mélangées dans des proportions appropriées pour donner une masse de 5g dans un tube de silice. Une fusion rapide a été réalisée par chauffage à la flamme jusqu'à ce qu'un liquide transparent soit obtenu. Suite à cela, la masse fondue a été coulée sur une plaque de laiton ou aplatie entre deux plaques de métal. Le moule de coulée est habituellement préchauffé au dessous de la température de transition vitreuse ($T_g - 20^\circ\text{C}$). Un recuit thermique des échantillons vitreux est réalisé pendant six heures afin d'éliminer les contraintes mécaniques résultants des gradients de températures induits lors de la coulée. Enfin, les verres sont polis à l'eau avec des papiers abrasifs pour les mesures physiques.

Le tableau III.1 ci-dessous rassemble les compositions molaires et les noms des échantillons étudiés tout au long de notre travail.



Figure III.1: Photographie des échantillons de verres polis du système

La série des échantillons de verres du système $70\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-(30-x)PbO-x Zn}$ (O ou S) pour lesquels l'oxyde d'antimoine est remplacé par l'oxyde de Zinc ou du Sulfure apparaît à la figure III.1. Les échantillons sont transparents avec une couleur jaune, le

verre de base 70Sb₂O₃-30PbO est de couleur jaune,. Tous ces verres sont stables dans l'atmosphère ambiante, même humide.

III.2.2 Microanalyse chimique :

Les mesures de diffraction des rayons X (XRD) ont été portées de l'utilisation de diffractomètre Philips PW3020. La composition de verre a été analysée en utilisant le Microscope Electronique à Balayage et l'Energie Dispersif RX, le spectromètre radiographique (SEM-ED), (JSM 6400 Joël et Oxford Link ISIS). Des matériaux cristallins sont utilisés comme références standard. L'erreur expérimentale dépend de l'élément choisi, comme le signal au ratio sonore est plus petit pour des atomes plus légers.

III.2.3 Analyse thermique :

Les températures caractéristiques des échantillons de verre (la température de transition vitreuse T_g, la température de cristallisation T_x et la température de pic de cristallisation T_p) ont été mesurées l'analyse calorimétrique différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry), son principe est donnée dans le chapitre précédent II. Les mesures sont réalisées par un appareil DSC 2910 (TA Instruments) entre la température ambiante et 500°C avec une vitesse de chauffage de 20 K.min¹[31]. Avec la sensibilité meilleure que 0.1°C, l'exactitude évaluée de température est ±2 K pour la température de transition vitreuse T_g et ±1 K pour la température du sommet de cristallisation T_p. La différence ΔT=T_x-T_g donne une évaluation de stabilité contre la dévitrification. Les échantillons vitreux sont broyés en poudre, puis introduit dans une capsule en aluminium. Le coefficient de dilatation thermique (CTE) a été mesuré dans une configuration à partir de TMA 2940 de TA en utilisant des échantillons cylindriques de 4mm de diamètre et de 6mm de hauteur. Avant la mesure, les échantillons ont été recuits à 250°C pendant 8h et refroidis dans le four de recuit.

L'analyse de diffraction de rayons X (RX) confirme l'état amorphe et l'uniformité des échantillons étudié puisque des modèle XRD exposent seulement les halos typiques de phases amorphes [45] et aucun sommet de diffraction.

Les résultats obtenus par analyse DSC de nos échantillons sont reportés dans le tableau III.2.

(a) : système SPZ : 70Sb₂O₃-(30-x) PbO- x ZnO

X (mol%)	Tg(°C)	Tx(°C)	ρ(g/cm ³)	Hv(N/mm ²)
0.5	285	497	5.817	303
1	271	417	5.813	316
1.5	271	399	5.786	326
2	272	400	5.805	326
2.5	273	409	5.750	328
3	278	446	5.729	351

(b) : système SPZ: 70Sb₂O₃-(30-x) PbO- x ZnS

X (mol%)	Tg(°C)	Tx(°C)	ρ(g/cm ³)	Hv (N/mm ²)
0.5	261	346	5.779	345
0.75			5.716	340
1	264	378	5.752	333
1.5	268	388	5.715	314
2	271	395	5.735	303
2.5	271	360	5.688	295
3	272	348	5.665	284

Tableau III.2: Paramètre physico-chimiques des verres étudié (a) et (b).

Les données de DSC et les paramètres physicochimiques de base tels que la densité (ρ) et la microdureté Vickers (HV) des deux systèmes sont résumés dans le Tableau III.2. Les températures de transition vitreuse (Tg) et de cristallisation (Tx) varient de manière négligeable et ne montre presque aucune dépendance à la concentration ZnO (ZnS). La composition avec 0.5% mol ZnO a une valeur maximale de Tg=285°C, semblable à celui de verre 70Sb₂O₃-30PbO (286°C). Par conséquent, la stabilité thermique, déterminée de la différence ΔT=Tx-Tg, présente la valeur la plus élevée pour l'échantillon avec x=0.5% mol ZnO, comme cela représenté sur la figure III. 2. Il devrait être noté que pour le système SPZO les valeurs de Tp excèdent le Tg par un 130-210°C et pour le système SPZS par 80-

120 °C, les valeurs contenant ZnO sont plus stables contre la dévitrification [46]. La dépendance de ΔT dans la composition ZnO (ZnS) conduit au différent comportement pour les deux systèmes de verres. En particulier la diminution à 1.0 % mol de ZnO et l'augmentation au 1.5% mol ZnO est observé, d'une autre manière, le comportement contraire est observé pour le système à base de ZnS. la dépendance compositionnel du coefficient de dilatation (CTE) est représenté sur la figure III 3. Il s'avère que la dépendance de CTE n'est pas monotone l'augmentation de ce paramètre jusqu'à 1.5% mol ZnO est suivie en diminuant, tandis qu'une diminution allant jusqu'à 1.0% mol ZnS et rapide augmentation au-delà de 1.5% mol ZnS est établi.

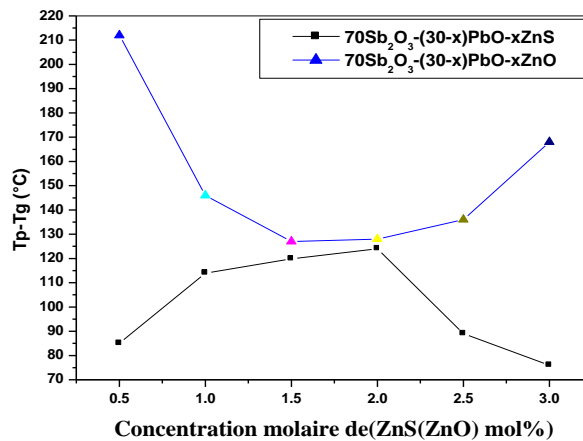


Figure III.2 : Variation des facteurs de stabilité thermique ($T_p - T_g$) dans les deux systèmes

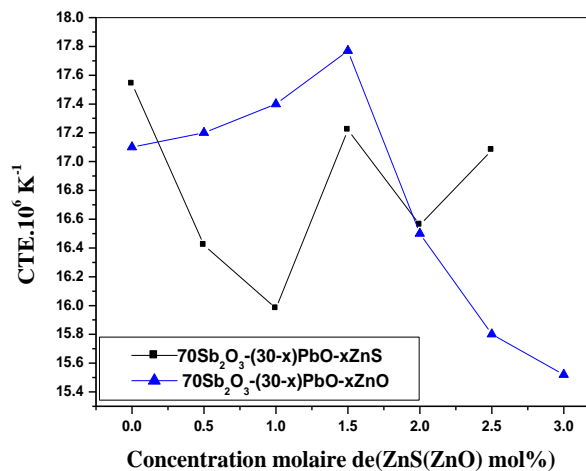


Figure III. 3: Variation du coefficient de dilatation thermique dans les deux systèmes

III.2.4 Analyse mécanique

Les propriétés mécaniques du verre dépendent de l'énergie de cohésion, elle-même liée aux forces de liaison chimique. Afin de vérifier l'effet de la concentration molaire de chaque composant du système vitreux sur le comportement mécanique, nous avons réalisé des mesures du module de Young, de la densité, du volume.

➤ Densité et volume molaire

Le tableau III.2: regroupe les mesures de la masse volumique sur les échantillons décrits dans le tableau III.1.

La densité a été déterminée en utilisant un pycnomètre à hélium (Micrometrics.AccuPyc 1330), avec $\pm 0.001 \text{ g/cm}^3$ exactitude. Les valeurs de microdureté ont été prises par le testeur de micro dureté numérique Matuzawa MXT 70 en utilisant la charge 100 g.

Les valeurs de densité diminuent négligeable dans la gamme de $5.82\text{-}5.73 \text{ g.cm}^{-3}$ pour SPZO et de $5.78\text{-}5.66 \text{ g.cm}^{-3}$ pour le système SPZS (Tableau III.1.), comme s'attend à l'esprit pour avoir la petite variation de concentrations de ZnO (ZnS).L'influence de la substitution ZnO/ZnS sur ces paramètres est illustrée sur la Figure III.4. La tendance générale est comme suit : les valeurs Vm à être plus élevés pour les échantillons à base de ZnS avec un maximum à 1.5 (3.0) % mol ZnS ou à 1.5 (3.0) % mol ZnO, respectivement.

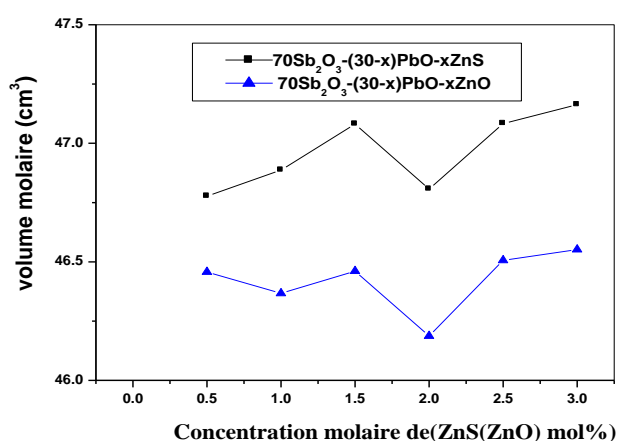


Figure III. 4: Variation du volume molaire dans les deux systèmes

➤ **Micro dureté et module d'Young**

Le verre possède une dureté d'environ 6 sur l'échelle de dureté de MOHS. Cependant cette méthode de mesure, basée sur le test de rayage [47], est beaucoup trop imprécise. Parmi les nombreuses méthodes proposées, nous avons optés pour la détermination de la dureté par empreinte de diamant ou microdureté avec pyramide VICKERS. Pour caractériser la dureté du verre.

La microdureté Vickers (HV) est obtenue en mesurant la longueur diagonale (d) de l'indentation produite par la pénétration de pyramide à base carrée d'indentation avec la charge appliquée (F) :

$$HV = 0.1891 F/d^2 \quad (\text{N. mm}^{-2}) \quad \text{(III-1)}$$

Les valeurs de HV sont calculées pour chaque échantillon en utilisant la zone résiduelle moyenne de 10 empreintes (Tableau III.1). Notez qu'ils augmentent de 303 à 370 kg/mm² pour le système SPZO, cependant, une diminution de 345 à 280 kg/mm² est observée quand ZnS est substituée par ZnO. La variation du module d'Young, tracé sur la figure III.5, montre le même comportement tandis que ses valeurs augmentent de 37 à 40 GPA jusqu'à 2.5 %mol ZnO, une diminution légère de 37 à 35 GPA est trouvée pour le système SPZS

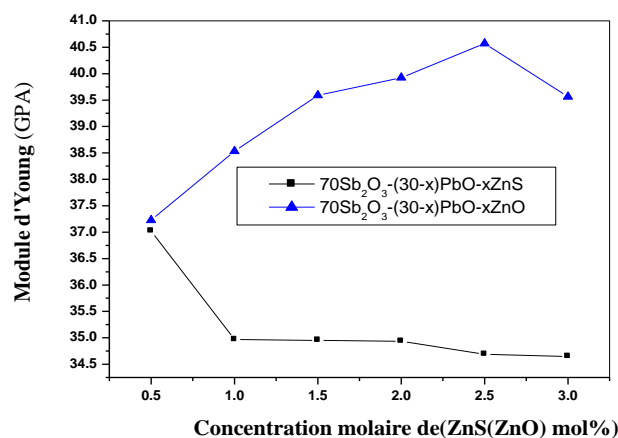


Figure III.5 : Variation de module d'Young dans les deux systèmes

III.3 Discussion

On ne connaît pas parfaitement la structure des verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO-ZnO}$ et $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO-ZnS}$ étudié, mais il ya la preuve forte que le réseau vitreux consiste en pyramides Sb_3 partageant des coins. On peut considérer ces pyramides comme des unités pseudo-tetraedrale comme les paires solitaires S^2 des électrons des cations Sb^{3+} sont situées le long du quatrième axe du tétraèdre. En outre, il ya une possibilité pour une partie d'ions d'antimoine pour l'état oxyder Sb^{5+} dans les masses fondues de verre fond et participer au réseau de verre avec des unités structurales SbO_4 [48,49]. La tendance des propriétés physicochimiques en ce qui concerne la composition chimique se rapporte à l'évolution de la force de liaison moyenne et aussi sur la structure de verre. Inversement, comme la structure de verre est mal connue, cette variation peut apporter de nouvelles informations structurales.

La valeur de température de transition vitreuse (T_g) se rapporte à la structure de verre et la force obligatoire. En outre, le modèle de réseau prévoit que T_g doit diminuer à mesure que la connectivité du réseau diminue, ou autrement, comme des augmentations de concentration de modificateurs. Un exemple classique est de la silice par rapport au verre sodocalcique. On s'attendait donc que l'addition des composés de modifier ZnO (ZnS) à Sb_2O_3 aboutisse à la diminution de T_g . Cependant, la variation de T_g avec la composition dans ces systèmes n'adapte pas cette vue simple.

Bien que des composés cristallins possèdent une structure bien définie qui ne change pas significativement quand les dimensions composantes varient d'une façon limitée, les systèmes vitreux sont soumis aux modifications structurales quand la concentration molaire change. Depuis les propriétés physicochimiques examinées, telles que le coefficient de dilatation thermique, la densité, le volume molaire, la compacité, la micro-dureté et module d'Young, sont sensibles structure, il est raisonnable d'évaluer l'effet de la concentration molaire de chaque composant sur leur changement. Particulièrement la compacité est une mesure du changement normalisé du volume atomique moyen en raison des interactions chimiques des éléments formant le réseau concernant, par conséquent, est associé avec le volume libre et la souplesse du réseau. En ce qui concerne la mesure de la micro dureté, quand un pénétrateur pénètre dans un solide, l'appliqué charge produit un champ de contraintes, composé de deux éléments : (i) hydrostatique, conduisait à densification sans un changement de forme et (ii) dévia torique

volume la conservation et la changer la forme. Ces composantes du champ de contrainte d'abord provoquer une déformation élastique, et après dépassant la limite d'élasticité, chacune des composantes continue à se déformer plastiquement le matériau. Bien que le d diagonale dans la relation (3) est obtenue par la mesure, après le retrait de charge, il est comme que la variation de la longueur en diagonale sur le déchargement est très petite [50] et presque négligeable par rapport à la longueur de la diagonale elle-même.

Les résultats obtenus soulignent l'effet significatif de l'addition de petites quantités de ZnO et ZnS sur les propriétés physiques. La baisse de la stabilité de verre de ZnS incorporation suggère que ce sulfure agit comme un agent de nucléation à de faible concentration ($< 0.5\%$ mol). Cependant, cet effet n'augmente pas avec le contenu ZnS , le coefficient de dilatation thermique semble être étonnamment sensible à ces changements de composition. Alors que CTE est généralement en corrélation avec T_g ce n'est pas le cas ici car T_g ne varie pas de façon significative. Ensuite, cette baisse de la valeur CTE reflète les changements structurels. A cet égard, il ya une certaine similitude entre les évolutions CTE (Fig. 3). Il est reconnu que zinc forme généralement tétraèdre avec de l'oxygène et le soufre et ces unités structurelles favorables à une ouverture et une structure moins compacte. Une telle structure permet atomes vibrant sous excitation thermique à déplacer vers des espaces vides, ce qui à son tour limite l'expansion volumique prévu silice vitreux et silice de dioxyde de titane dopé font des exemples typiques de ce comportement, module d'Young diminue avec plus ZnS et elle augmente avec l'incorporation de ZnO , ceci est cohérent avec la plus grande résistance de la liaison $Zn-O$ par rapport à la liaison $Zn-S$. en outre , on peut s'attendre la réduction de nombre d'atomes d'oxygène non-pontant dans le verre Sb_2O_3 - PbO de départ, qui devrait augmenter la rigidité du matériau.

III.5 Conclusion

De nouveaux verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO-ZnO}$, $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO-ZnS}$ ont été préparés et étudiés par leurs propriétés physicochimiques. Les températures de transition vitreuse (T_g), la cristallisation (T_p) et le coefficient de dilatation thermique (CTE) ont été déterminées. Les mesures mises en œuvre par DSC montrent que la stabilité thermique $\Delta T = T_x - T_g$ est beaucoup plus grande pour les verres SPZO (130-210°C) en comparaison à ceux SPZS (80-120°C). Les paramètres tels que la densité (ρ), la microdureté (HV) et leurs dérivées comme le volume molaire (V_m) et le module d'Young sont également étudiés et par conséquent, on considère l'évolution en ce qui concerne la composition.

Conclusion générale

Conclusion générale

Cette mémoire a porté sur de nouvelles compositions vitreuses pouvant servir de matrice d'accueil pour des éléments actifs. Pour atteindre cet objectif notre étude a été consacrée à l'obtention de verres à base d'oxyde d'antimoine et de zinc assez stables vis-à-vis de la dévitrification. En premier lieu on a rappelé des notions de base sur les verres et les verres d'oxyde lourds, les techniques de synthèse, thermique et mécanique. De plus, l'évolution des propriétés physiques avec la composition a également été étudiée.

Nous avons mis en évidence de nouveaux verres à base d'oxyde d'antimoine et on a pu déterminer dans une phase préliminaire leurs propriétés thermiques, leur masse volumique, et leur volume molaire. Deux systèmes ternaires ont été explorés: $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO-ZnO}$ (ou S). Ils présentent une bonne stabilité thermique et ils sont d'élaboration facile. Des synthèses ont été effectuées dans le système binaire, et ternaire, en combinant $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ et l'oxydes de zinc et sulfure de zinc. Leurs caractéristiques thermiques traduisent une grande stabilité vis-à-vis de la dévitrification.

Nous nous sommes concentrés sur les séries $70 \text{Sb}_2\text{O}_3\text{-(30-x)PbO-x ZnO}$ et $70 \text{Sb}_2\text{O}_3\text{-(30-x)PbO-x ZnS}$. Des échantillons massifs ont été obtenus ce qui a constitué un excellent point de départ pour notre recherche. Les résultats ont mis en évidence une évolution non monotone des propriétés physiques en fonction du paramètre de composition, et une première explication était mise sur le compte du changement de coordinence cationique.

L'étude de propriétés physiques avait confirmé que l'addition de ZnO et ZnS et les mesures mises en œuvre par DSC montrent que la stabilité thermiques $\Delta T = T_p - T_g$ est beaucoup plus grande pour les verre SPZO en comparaison à ceux SOZS donne une structure plus rigide (augmentation de la température de transition vitreuse, ainsi que les valeurs de la densité(ρ) et la micro-dureté(H_V), d'autre par, les résultats du modules élastiques supposent une variation de la structure des verres d'oxyde d'antimoine.

L'ensemble des résultats obtenus dans cette mémoire souligne l'intérêt de ZnO et ZnS qui, dans ce type de verre, peut conduire à des verres optimisés pour diverses applications photoniques.

Bibliographie

Bibliographie

- [1] W.H. Dumbaugh, J.C. Lapp, *J. Am. Ceram. Soc.* 75 (1992) 2315–2326.
- [2] R. Iordanova, V. Dimitrov, Y. Dimitriev, D. Klissurski, *J. Non-Cryst. Solids* 180 (1994) 58–65.
- [3] B. Aitken, M. Djeneke, Tungstate, molybdate, vanadate base glass, US patent No. ,376,399B (2002).
- [4] Y. Taibi, M. Poulain, R. Lebullenger, L. Atoui, M. Legouera, *J. Optoelectron. Adv.Mater.* 11 (2009) 34–40.
- [5] G.D. Khattak, N. Tabet, *J. Electron. Spectr. Relat. Phenom.* 136 (2004) 257–264.
- [6] W.H. Dumbaugh, *Phys. Chem. Glasses* 19 (1978) 121–125.
- [7] R. El Mallawany, *Tellurite Glass Handbook*, CRC Press, Boca Raton, USA, 2002.
- [8] J.S. Wang, E.E. Vogel, E. Snitzer, *Opt. Mater.* 3 (1994) 187–203.
- [9] C.J. Hill, A. Jha, *J. Non-Cryst. Solids* 353 (2007) 1372–1376.
- [10] A. Winter, *Verres Refract.* 36 (1982) 353–356.
- [11] B. Dubois, H. Aomi, J.J. Videau, J. Portier, P. Haggemuller, *Mater. Res. Bull.* 19 (10) (984) 1317–1323.
- [12] M. Nalin, M.J. Poulain, M.A. Poulain, S.J.L. Ribeiro, Y. Messaddeq, *J. Non-Cryst. Solids* 284 (2001) 110–116.
- [13] G. Poirier, M.A. Poulain, M.J. Poulain, *J. Non-Cryst. Solids* 284 (2001) 117–122.
- [14] B.V. Raghavaiah, N. Veeraiah, *J. Phys. Chem. Solids* 65 (2004) 1153–1164.
- [15] M.T. Soltani, T. Djouama, A. Boutarfaia, M. Poulain, *J. Optoelectron. Adv. Mater. Symp.* 1 (2009) 339–342.
- [16] K. Nassau, D.L. Chadwick, *J. Am. Ceram. Soc.* 65 (1982) 486–491.

- [17] R.E. d'Araujo, C.B. d'Araujo, G. Poirier, M. Poulain, Y. Messaddeq, Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 4694–4696.
- [18] M.T. Soltani, A. Boutarfaia, R. Makhoulfi, M. Poulain, J. Phys. Chem. Solids 64 (2003)- 2307–2312
- [19] H ,GUEZZOUN, Mémoire de magister de l'université KASDI MERBAH - OUARGLA
- [20] L. Petit, Thèse doctorat de l'université de Bordeaux, (2002)
- [21] A. Doina STOITA, thèse de l'université de CLAUDE BERNARD-LYON1, 7 juin 2006.
- [22] T. LOMBARDO, Thèse doctorat de l'université de Paris XII, (2002).
- [23] M. T. Soltani, Thèse doctorat de l'université de Biskra, (2005).
- [24] L. Charef Khodja, Mémoire de magister de l'université de Biskra, (2010).
- [25] R. G. Orman, Thèse Master de l'université de Warwick. (2005).
- [26] M. P. Glémot, Thèse doctorat de l'université de Rennes, (1999).
- [27] KIRK-OTHMER- Encyclopedia of chemical technology, 3e éd. Vol. 3. New York, John Willey, pp. 107-108.
- [28] P. PACAL, Nouveau traité de chimie minérale. Paris, Masson et Cie, 1958, pp.592-597.
- [29] L. Koudelka, J. Subcik, P. Mosner, L. Montagne, L. Delevoye, J. Non-Cryst-Solids, 353 (2007) 1828-1833
- [30] Y. Taibi, M. Poulain, R. Lebullenger, L. Atoui, M. Legouera, J. Optoele Advanced Materials, 1 (2009). 34-33.
- [31] F. Rahal, Mémoire de magister de l'université de Biskra, (2006)

- [32] J.b.Eberhart , Méthodes physiques d'étude des minéraux et des matériaux, éd. Doin éditeurs, 1976.
- [33] R. Jenkins, R. L. Snyder, Introduction to X-ray Powder Diffraction, éd. Wiley Interscience, 1996
- [34] S. Samiha, Mémoire de Master(2013)
- [35] M . HAMZAOUI , , Thèse doctorat de l'université de Biskra,(2013)76.86
- [36] R. Lebullenger, Thèse doctorat de l'université de Rennes 1 (1994) 29.
- [37] W.H. Dumbaugh, Phys. Chem. Glasses 19 (1978) 121.
- [38] J.C. Lapp, Am. Ceram. Soc. Bull. 71 (1992) 1543.
- [39] E. Fargin, A. Berthereau, T. Cardinal, G. Le Flem, L. Ducasse, L. Canioni, P. Segonds,
L.Sarger, A. ucasse, J. Non-Cryst. Solids 203 (1996) 96.
- [40] R.E. de Araujo, C.B. de Araujo, G. Poirier, M. Poulain, Y. Messaddeq, Appl. Phys. Lett.
81 (2002) 4694.
- [41] B. Dubois, H. Aomi, J.J. Videau, J. Portier, P. Haggemuller, Mater. Res. Bull. 19 (1984)1317.
- [42] M. Nalin, M.J. Poulain, M.A. Poulain, S.J.L. Ribeiro, Y. Messaddeq, J. Non-Cryst. Solids 284 (2001) 110.
- [43] B. Dubois, H. Aomi, J.J. Videau, J. Portier, P. Haggemuller, Mater. Res. Bull. 19 (10) (1984) 1317–1323.
- [44] A. Winter, J. Am. Ceram. Soc. 40 (1957) 54–58.
- [45] M. Nouadji, A. Attaf, R. El-Abdi, M. Poulain, J. Alloys Comp. 511 (2012) 209.
- [46] Y. Taibi, M. Poulain, R. Lebullenger, L. Atoui, M. Legouera, J. Optoelectr, Adv. Mater.
11 (2009) 34.
- [47] C.Kittel, « *Physique de l'état solide* », 7^{ème} édition, Dunod, Paris, (1998) 539-540.
- [48] T. Satyanarayana, M.G. Brik, N. Venkatramaiah, I.V. Kityk, J. Kazimierz, M.Plucinski,

- V. RaviKumar, N. Veeraiah, J. Am. Ceram. Soc. 93 (2010) 2004.
- [49] T. Satyanarayana, I.V. Kityk, M. Piasecki, P. Bragiel, M.G. Brik, Y. Gandhi, N.Veeraiah, J. Phys. Condens. Matter 21 (2009) 245104.
- [50] T. Satyanarayana, I.V. Kityk, K. Ozga, M. Piasecki, P. Bragiel, M.G. Brik, V. Ravi Kumar, N. Veeraiah, A.H. Reshak, J. Alloys Comp. 482 (2009) 283.

Résumé

Des études récentes sont fait sur les verres d'oxydes à base d'oxyde d'antimoine qui a attiré l'intension des chercheurs par sa faible température de synthèse et l'objectif de ce travail repose sur l'étude de l'effet d'oxyde de Zinc et sulfure de Zinc de verres ternaires des systèmes $70\text{Sb}_2\text{O}_3-(30-x)\text{PbO}-x\text{ZnO}$ (ou ZnS), qui est élaborés par voie classique sur les propriétés physiques.

Le caractère vitreux des échantillons a été confirmé par l'analyse calorimétrique mettant en évidence le phénomène de transition vitreuse. Les mesures des températures caractéristiques ont révélé la grande stabilité thermique de ces verres. L'incorporation de l'oxyde de Zinc ou sulfure de Zinc provoque une augmentation des propriétés physiques des verres tels que la densité $5.817-5.799\text{ (g/cm}^3\text{)}$ et la micro durté $303-351\text{ (Kg.mm}^{-2}\text{)}$ dont le système SPZO et pour l'autre système (SPZS), la densité $5.779-5.665\text{ (g/cm}^3\text{)}$ et la micro durté $345-384\text{ (Kg.mm}^{-2}\text{)}$.

L'ensemble des résultats obtenus dans cette mémoire souligne l'intérêt de ZnO et ZnS qui, dans ce type de verre, peut conduire à des verres optimisés pour diverses applications photoniques.

Mots clés : verres d'oxydes, domaines vitreux, propriétés thermiques et physique, densité

Abstract

Recent studies are done on antimony oxide glasses which attracted the intension of researchers by its low synthesis temperature and the objective of this work is based on the study of the effect of Zinc Oxide and Zinc sulfide ternary glass systems $70\text{Sb}_2\text{O}_3-(30-x)\text{PbO}-\text{ZnO}$ x (or ZnS), which is prepared by conventional route on the physical properties.

The glassy nature of the samples was confirmed by calorimetric analysis showing the glass transition phenomenon. The measurements revealed the characteristic temperatures high thermal stability of these glasses. Incorporation of zinc oxide or zinc sulfide causes an increase in physical properties such as glasses density $5817-5799\text{ (g/cm}^3\text{)}$ and micro hardness $303-351\text{ (Kg.mm}^{-2}\text{)}$ whose system SPZO and for the other system (SPZS), the density $5779-5665\text{ (g/cm}^3\text{)}$ and the micro hardness $345-384\text{ (Kg.mm}^{-2}\text{)}$.

All results obtained in this memory stresses the importance of ZnO and ZnS , which in this type of glass can lead to glasses optimized for various photonic applications.

Keywords: oxide glasses, glassy domains, physical and thermal properties, density

المخلص

هناك دراسات اجريت مؤخرا علي زجاج أكسيد الانتيومون الذي جلب اهتمام الباحثين لانخفاض درجة تحضره و هدفنا هو دراسة تأثير لأكسجين و سلفير علي الخصائص الفيزيائية للزجاج الذي يستند علي Sb_2O_3 .

الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير كل من أكسيد الزنك و سلفير الزنك لزجاج ثلاثي النظام $70\text{Sb}_2\text{O}_3-(30-x)\text{PbO}-x\text{ZnO}$ (ou ZnS) تم الحصول عليه بإتباع الطرق المعرفة سابقا. و قياس درجة الحرارة المميزة اثبت الاستقرار الحراري للعينات المحضرة بادجل أكسيد الزنك او سلفير الزنك أدي إلي زيادة في الخصائص الفيزيائية كالكتافة (g/cm^3) $5.817-5.799$ و القساوة (Kg.mm^{-2}) SPZO لنظام $303-351$ و قرينة الانكسار. أما نظام SPZS تكون فيه الكتافة (g/cm^3) $5.779-5.665$. و القساوة (Kg.mm^{-2}) $384-345$.

و علي الأجمال النتائج المتحصل عليه في هذه المذكرة تحدد لنا أهمية ZnO و ZnS لهذا النوع من الزجاج و القدرة علي تسير الزجاج علي مختلف التطبيقات الضوئية.

الكلمات المفتاحية : أكسيد الزجاج , التحول الزجاجي , الخواص الحرارية و الفيزيائية, الكتافة