



Université Mohamed Khider de Biskra  
Faculté des sciences exactes et des sciences de la nature  
*Sciences de la métier*

# MÉMOIRE DE MASTER

Science de la matière  
Physique  
Physique énergétique et énergie renouvelable

Réf. : Entrez la référence du document

---

Présenté et soutenu par :  
**Belhadj Asma & Hassaine Atika**

Le : jeudi 27 juin 2019

## **Caractéristiques calorimétriques et physique des verres à base d'oxyde d'antimoine**

---

### **Jury :**

Dr.	BOUDIB Leila	MCB	Université Mohamed khider Biskra	Président
Pr.	SOLTANI Mohamed Toufik	Pr	Université Mohamed khider Biskra	Examineur
Dr.	BAAZOUZI Mourad	MCB	Université Mohamed khider Biskra	Rapporteur

# *Dédicace*

*Je dédie ce projet ;*

*En signe de respect et de*

*reconnaissance aux Personnes les plus*

*chères dans ma vie*

*Mon idéal père et Ma mère.*

*Et mes Frère « Abdeljalile et riad, ELarbi, Aymen »*

*Et Mes sœurs « Djamila , Maroua , Basma ,*

*Oumaima ,Atika»*

*A toute la famille Belhadj*

*A tous mes amis.*

*A tous mes collègues et surtout*

*Etudiants Master 2 option : physique énergétique et  
énergie renouvelable.*

*Belhadj Asma*

# *Dédicace*

*Je dédie ce projet ;*

*En signe de respect et de  
reconnaissance aux Personnes les plus  
chères dans ma vie*

*Mon père Allah yarhmou et Ma mère.  
Et mes Frère khaled et tarek  
Et Mes sœurs « Khadidja , imene , Sara ,  
Salsabile ,Djihan ,Asma»*

*A toute la famille hassaine*

*A tous mes amis.*

*A tous mes collègues et surtout  
Etudiants Master 2 option : physique énergétique et  
énergie renouvelable.*

*Atika Hassaine*

## **REMERCIEMENTS**

*Je remercie en premier lieu Dieu de m'avoir donné le courage et la volonté pour réaliser ce modeste travail.*

*Je tiens surtout à exprimer mes remerciements à mon directeur de recherche Mr. BAAZOUZI MOURAD Enseignant à l'université de Biskra, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de m'encadrer pour accomplir ce modeste travail de recherche.*

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

*Je suis très honoré que madame boudibe laila , enseignante a l'université de Biskra ait acceptée de présider ce jury .*

*Je ne saurais oublier de remercier toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de ce mémoire, ainsi a toutes mes collègues « raouia , nesrine, hadjer , lina et afef » laboratoire LPPNM de l'Université de Biskra et.*

*A toute ma famille et mes amis, je dis merci pour la sympathie et le soutien qu'ils m'ont témoignés.*

# Tableaux de matière

Titre	Page
Remerciement	
Dédicace	
Introduction générale	02
<b>CHAPITRE I : Généralité sur les verres</b>	
I. Introduction	05
I.1 Les verres	06
I.1.1 Élaboration de verre	07
I.1.2 Transition vitreuse	08
I.1.3 condition de la formation vitreuse	09
I.1.3.1 Théories structurales	09
❖ Critère de Goldschmidt	10
❖ Critère de Zachariasen	10
❖ Critère de l'empilement compact désordonné	12
I.2 Classification de verre	13
I.2.1 Verre naturel	13
I.2.2 Verre artificiel	13
I.2.2.1 Verre d'oxyde	13
A. Verre de silice	14
B. Verre sodocalcique	14
C. Verres de borates	14
D. Verre de phosphate	14
E. Verres de Germinâtes	15
I.2.2.2 Verre d'oxydes lourds	15
I.2.2.3 Verre de Chalcogénures	15
I.2.2.4 Verre d'Halogénures	16
I.2.2.5 Verres de Fluorures	16
I.2.2.6 Verre Organiques	16
I.2.2.7 Verre métallique	17
I.3 L'oxyde d'antimoine et les systèmes vitreux	17
I.3.1 Structure d'oxyde d'antimoine	17
I.3.3 L'oxydation	18
I.3.4 Les propriétés physiques de $Sb_2O_3$	19

# Tableaux de matière

I.3.5 Propriétés chimiques	19
I.4 Rappel historique sur les verres d'oxyde d'antimoine	20
I.5 L'intérêts de verre d'oxyde d'antimoine	21
I.6 Notion de couleur dans les verres	21
I.6.1 Couleur dues aux ions des métaux de transition	22
<b>CHAPITRE II : Synthèse de verre et techniques expérimentaux</b>	
II .1 Introduction	25
II.2 Synthèse et préparation des verres	25
II.2.1 Produits de départ	25
II.2.2 Choix du creuset	25
Tubes de verre sodocalcique	26
Creuset en carbone vitreux	26
II.2.3 Synthèse de verre	26
II.2.4 La fusion de verre	27
II .2.4.1. Le coulage de verre	28
II.2.4.2. Recuit des verres	29
II.2.4.3. Polissage des verres	30
II.2.5. Les méthodes de caractérisation du verre	31
II.2.5.1 Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)	31
II.2.6.MESURE OPTIQUE	34
II.2.6.1. la spectroscopie (UV-VISIBLE)	34
II.2.6.2. Calcul de la longueur d'onde associée au gap optique	36
II .2.6.3. Spectroscopie Infra rouge (FTIR)	36
<b>CHAPITRE III : Résultats et discussions</b>	
III.1. Introduction	39
III.2.Synthèse des verres	39
III.2.1. Analyse thermique (DSC)	40
III.2.1.1. Etude de la capacité calorifique Cp :	42
III.2.1.1.1. Définition:	42
III.2.1.1.2. Principe de mesure	42
III.2.1.1.3. Les calculs	43
III.2.2. Propriété optique	47
III.2.2.1. Transmittance d'UV-Visible :	47

## Tableaux de matière

III.2.2.2. Calcul de la longueur d'onde associée au gap optique	48
III.2.2.3. Spectre de transmittance infrarouge	50
III.2.3 Analyse de structure :	51
III.2.3.1 FTIR :	51
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	
Bibliographie	55
Résumé	

# **INTRODUCTION GENERALE**



## Introduction générale :

Le verre, dans le langage courant, désigne un matériau ou un alliage dur, fragile (cassant) et transparent au rayonnement visible. Le plus souvent, le verre est constitué d'oxyde de silicium (silice  $\text{SiO}_2$ ) et de fondants, le constituant principal du sable. Parmi tous les types de verre, le plus courant est le verre sodo-calcique. De manière scientifique, le verre est défini comme un matériau amorphe (c'est-à-dire non cristallin) présentant le phénomène de transition vitreuse. En dessous de cette température de transition qui est très élevée, le verre se présente à l'état vitreux.

Depuis la plus haute antiquité, les besoins de l'homme en matériaux vitreux n'ont pas cessé d'évoluer et de nos jours il fait partie de notre vie quotidienne. Ses applications, innombrables, sont en perpétuelle évolution. Il est tellement présent autour de nous qu'on ne le remarque pas. Le verre est probablement la matière synthétique la plus ancienne de l'humanité. Au cours de ces dernières années, le verre n'a plus seulement été utilisé dans les domaines du bâtiment, du transport et de l'emballage. Il est devenu dans le domaine de l'optique un matériau à très forte valeur ajoutée (fibres optique, guide d'onde). En effet, le verre est devenu un matériau incontournable en télécommunications, dans le transport de l'information. Les verres d'oxyde lourds ont des indices de réfraction plus élevé que les verres ordinaires et leur fenêtre optique s'étale du visible jusqu'à l'infrarouge. Récemment, les recherches se sont tournées vers l'étude des verres à base d'oxyde d'antimoine  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  qui fait partie des verres d'oxydes lourds. Ce verre possède une transparence dans l'IR jusqu'à  $8\mu\text{m}$ .

L'objectif de ce travail se base essentiellement sur :

- Synthèse du verre:  $(90-x) \text{Sb}_2\text{O}_3 - 10\text{WO}_3 - x\text{LiO}_2$ .
- Etude Caractéristiques calorimétrique Et physique des verres à base D'oxyde d'antimoine.

Ce travail est subdivisé en trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à présentation bibliographique de ce travail est constituée:

- Des aperçues général sur les verres, leurs compositions, leurs classifications et leurs propriétés.

Une partie de ce chapitre est réservée à une vue sur l'oxyde d'antimoine.

- le deuxième chapitre nous présentons la description des conditions expérimentales de synthèse des verres et du système ternaire  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-WO}_3$  ainsi qu'une description détaillée des techniques expérimentales utilisées dans ce travail .

- Le troisième et dernier chapitre rassemble les résultats obtenus sur les mesures des propriétés thermiques et optiques des verres tels que les températures caractéristiques, critère de stabilité thermique, la capacité calorifique, la densité, le volume molaire et la transmission optique (UV-V-IR)

# **CHAPITRE I**

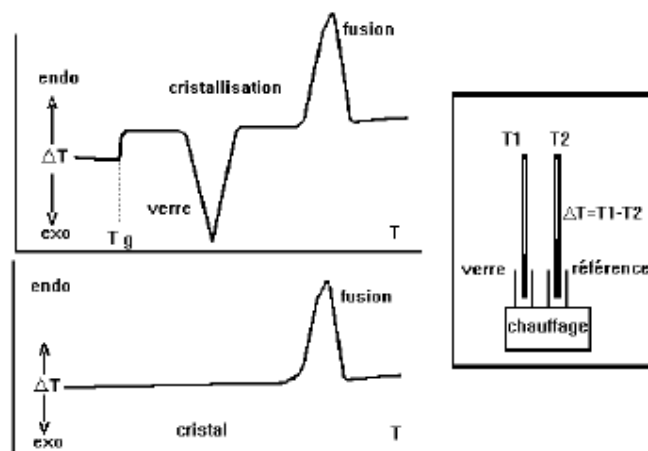
## **GENERALITE SUR LES VERRES**

## I. Introduction :

Les verres sont des matériaux désordonnés qui n'ont pas la périodicité des cristaux mais se comportent mécaniquement comme des solides. La façon la plus courante de fabriquer un verre consiste à refroidir un liquide visqueux assez rapidement pour éviter la cristallisation. Bien que cette voie vers l'état vitreux - la surfusion - soit connue depuis des millénaires, les processus moléculaires par lesquels les liquides acquièrent une rigidité amorphe lors du refroidissement ne sont pas entièrement compris. Nous discutons ici des connaissances théoriques actuelles sur la manière dont les forces intermoléculaires donnent lieu à un comportement complexe dans les liquides et les verres en surfusion. La relation apparente entre la dynamique et la thermodynamique est un aspect intrigant de ce comportement. La surface d'énergie potentielle multidimensionnelle en fonction des coordonnées des particules (le paysage énergétique) offre un point de vue commode pour l'analyse et l'interprétation des phénomènes de surfusion et de formation de verre. Le fait qu'une grande partie de cette analyse soit pour l'instant essentiellement qualitative indique que des calculs précis de la manière dont les liquides visqueux échantillonnent leur paysage ne sont possibles que récemment. [1]

## I.1 Les verres

Le verre est un matériau non cristallin, amorphe aux rayons X. A la différence d'un matériau cristallin, C'est un corps solide formé de façon continu et réversible à partir d'un liquide sans variation brutale de volume et d'enthalpie. Lorsqu'un verre est chauffé, Il se transforme à un état semi liquide avant de se cristalliser. Cette transition particulière se produit à une température appelée température de transition vitreuse,  $T_g$ . Celle-ci peut être observée en soumettant un échantillon de verre à l'analyse thermique différentielle ATD, (Figure I.1). Les verres sont généralement des isolants électriques et de mauvais conducteur thermiques. Ils sont transparents à la lumière depuis les rayons UV jusqu'à l'infrarouge. L'étendu de transparence est limité selon les types de verres. Leur indice de réfraction  $n_D$  varie avec la longueur d'onde absorbée et présente des allures non linéaires illustrant la dépendance de  $n_D$  au champ électrique. [2]



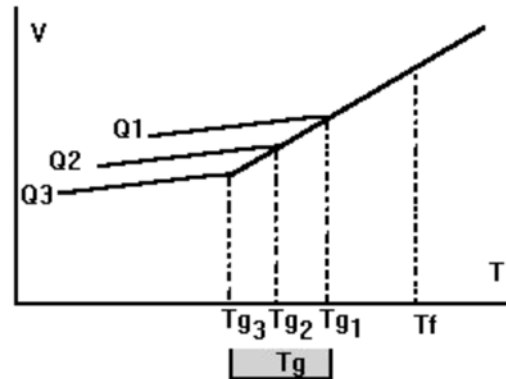
**Figure I.1 Schématisation de l'analyse thermique différentielle d'un échantillon vitreux et cristallin [2]**

Sur le diagramme de l'ATD on distingue trois températures typiques. En partant des basses vers les hautes températures, un phénomène endothermique se produit. Il correspond à la température de transition vitreuse. Il est suivi par la cristallisation du verre (exothermique) puis par la fusion (endothermique) du ou des produits formés lors de la cristallisation. Si un matériau non cristallin présente une telle transition vitreuse, on dira qu'il s'agit d'un verre.

Lors du chauffage d'un verre les propriétés physiques telles que : densité, indice de réfraction, coefficient de dilatation linéaire, chaleur spécifique, viscosité, etc. subissent un

changement à une la température de la transition vitreuse  $T_g$ . Généralement, les valeurs de  $T_g$  calculée à partir des différentes expériences peuvent être légèrement différentes, cependant il faudra mentionner le mode utiliser pour sa détermination [2].

Il faut noter aussi que des verres de même composition, ayant été trempés depuis le liquide avec des vitesses de refroidissement différentes, n'auront pas le même  $T_g$ ; la figure 2 symbolise un tel comportement.



**Figure I.2. Variation du volume spécifique d'un verre obtenu avec des vitesses de trempe différentes en fonction de la température [2].**

Dans la pratique,  $T_g$  est mesuré par analyse thermique en suivant l'évolution de la chaleur spécifique en fonction de la température. Deux méthodes sont mises en œuvre : l'analyse thermique différentielle ATD ou l'analyse calorimétrique différentielle DSC.

### **I.1.1. Élaboration de verre:**

On peut obtenir le verre par trois voies différent:

1-A partir d'une phase gazeuse par la condensation du gaz (vapeur) qui donne de verre sous forme des couches minces, cette méthode est applicable aux métaux Si, Ge et les alliages métalliques.

2-A partir d'une phase solide par la déformation de la structure cristalline sous l'effet du rayonnement ou des actions mécaniques.

3-A partir d'un phase liquide, cette technique est la plus employée dans la synthèse du verre; elle est basée sur de fondre les matériaux principaux jusqu'à l'obtention d'un liquide surfondu

qu'il suivi par un refroidissement très rapide (vitesse de refroidissement suffisamment rapide) pour éviter la recristallisation.

### **I.1.2. Transition vitreuse :**

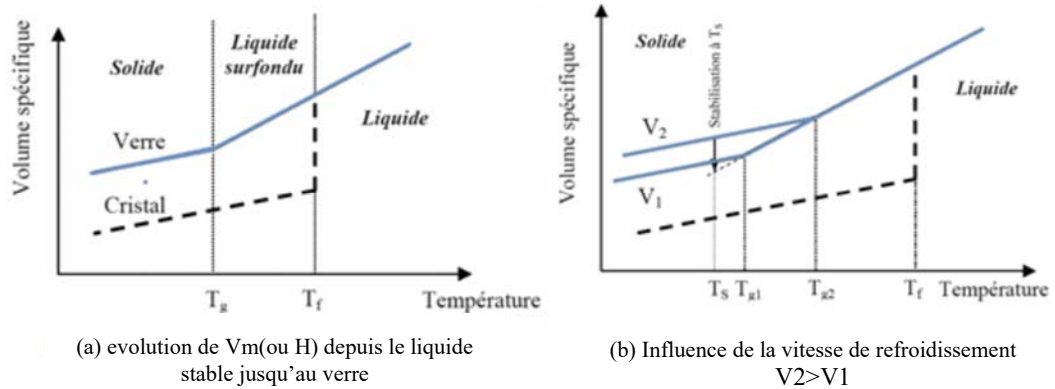
La manière classique de produire un verre consiste à refroidir un liquide suffisamment rapidement pour que la cristallisation n'ait pas le temps de se produire. Le comportement thermique du verre peut être décrit par l'évolution de variables thermodynamiques telles que le volume spécifique ou l'enthalpie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

Lors du refroidissement, un liquide peut se trouver à une température inférieure à la température de fusion ( $T_f$ ) dans un état métastable de surfusion. Pour certains d'entre eux, cet état de surfusion peut s'établir sur un grand intervalle de température.

La figure I.1 permet de comprendre la formation d'un verre [3]. Partant de la phase liquide haute température, le volume molaire  $V_M$  (ou l'enthalpie  $H$ ) décroît avec la température. A une température inférieure à la température de fusion, pour un traitement de durée infinie, le liquide sera transformé en un cristal dont le volume molaire (ou l'enthalpie) est bien plus faible que celui du liquide surfondu correspondant. Cependant, si le refroidissement est continu et rapide depuis l'état liquide stable jusqu'à très basse température, le liquide passe dans un domaine de température où il se trouve dans un état de surfusion. C'est cet état métastable qui va progressivement se figer pour donner naissance au verre à température ambiante. Le passage continu du liquide surfondu au verre est appelé domaine de transition. La température de transition vitreuse  $T_g$  est définie comme l'intersection des courbes extrapolées à partir du liquide et du verre. Ce domaine s'étend sur un intervalle de température dépendant de la nature du verre et de la vitesse de refroidissement. Plus la vitesse de refroidissement est élevée et plus la transformation s'effectue à haute température.

L'inverse est vrai pour un refroidissement lent (figure I.3b).

La variation du volume molaire du verre en fonction de la température est continue et pratiquement linéaire. Ainsi, le coefficient de dilatation thermique linéique est quasiment constant. C'est là une des propriétés du verre. A température ambiante (figure I.3a), le verre présente un volume molaire supérieur à celui du cristal correspondant. Sa structure ouverte facilite la diffusion des espèces chimiques de faible taille.



**Figure I.3 : Phénomène de transition vitreuse (a) et (b) [2]**

Le verre est dans un état métastable ou hors équilibre. Il se distingue du cristal par deux aspects essentiels : Un aspect thermodynamique caractérisé par un excès d'énergie et un aspect géométrique caractérisé par une absence d'ordre à longue distance, même s'il apparaît toutefois une conservation de l'ordre à courte portée.

En revenant au problème de la définition de l'état vitreux, on peut alors redéfinir le verre :  
« Le verre est un solide non cristallin caractérisé par le phénomène de transition

### I.1.3 condition de la formation vitreuse :

De nombreuses tentatives ont été faites pour expliquer la formation de verre; plusieurs approches structurales très empiriques ont été proposées; L'une basée sur des considérations cristallographiques et les autres sur la nature de liaison.

#### I.1.3.1 Théories structurales :

Vu la grande diversité des substances formant des verres, il est difficile de trouver des critères généraux qui peuvent s'appliquer pour tous les cas, mais chacune des règles a ses propres limites [4].

En 1926 [2] Goldschmidt a été influencé par les études sur les cristaux tentait de prévoir

En 1926 [2] Goldschmidt a été influencé par les études sur les cristaux tentait de prévoir l'existence de verre d'oxyde simple  $A_2O_3$ , la vitrification peut avoir lieu si le rapport entre le rayon cationique  $RC$  et le rayon anionique de l'oxygène  $RA$  est compris entre 0.2 et 0.4 ( $RG=RC/RA$ ) or d'après les considérations classiques de cristallographie. Pour des valeurs de



RG supérieure à 0.4 on observe que la vitrification est plus difficile. Cet intervalle proposé implique une coordination tétraédrique. Cependant, ce critère est insuffisant, il y a des oxydes (par exemple BeO) [5] qui pourtant satisfont au critère étant impossible à vitrifier.

### ❖ Critère de Zachariasen

En 1932 Zachariasen [6] a repris le problème de BeO. Il était fondé à son analyse sur les considérations suivantes:

- Les forces de liaisons interatomiques, les propriétés mécaniques et la densité dans le verre et dans le cristal doivent être semblables. - Comme les cristaux la structure vitreuse repose sur un réseau tridimensionnel étendu de petites unités structurales liées entre elles aléatoirement.

Zachariasen avait proposé des quatre conditions essentielles auxquelles devait satisfaire la structure d'un verre d'oxyde AXOY.

1- Chaque cation A doit être entouré par de trois ou quatre oxygènes forment ainsi un polyèdre (triangulaire ou tétraèdre).

2- Ces polyèdres ne peuvent être reliés que par des sommets et non par une arête ou une face.

3- Aucun oxygène n'échange à plus de deux cations A.

4- La formation d'un réseau tridimensionnel impose qu'au moins trois sommets de chaque polyèdre doivent être partagés avec d'autres polyèdres.

Les règles précédentes sont proposées pour les oxydes simples et lorsqu'on ajoute aux ces oxydes des oxydes alcalins  $M_2O$  ou alcalino-terreux  $MO$  il faut que:

L'échantillon contienne un pourcentage suffisant des cations entourés par des polyèdres d'oxygène (cations formateurs). Certaines atomes d'oxygène ne soient simplement liés qu'à deux de ces cations A et ne forment pas avec d'autres cations M.

A partir de ces conditions **Zachariasen** définit trois catégories des oxydes.

#### 1. Les oxydes formateurs de réseau:

$SiO_2$   $GeO_2$   $As_2O_3$   $P_2O_3$  ces oxydes peuvent former des verres à eux tout seuls et ce par construction des tétraèdres reliés les uns aux autres par des oxygènes « **pontant** » avec des liaisons purement covalentes.

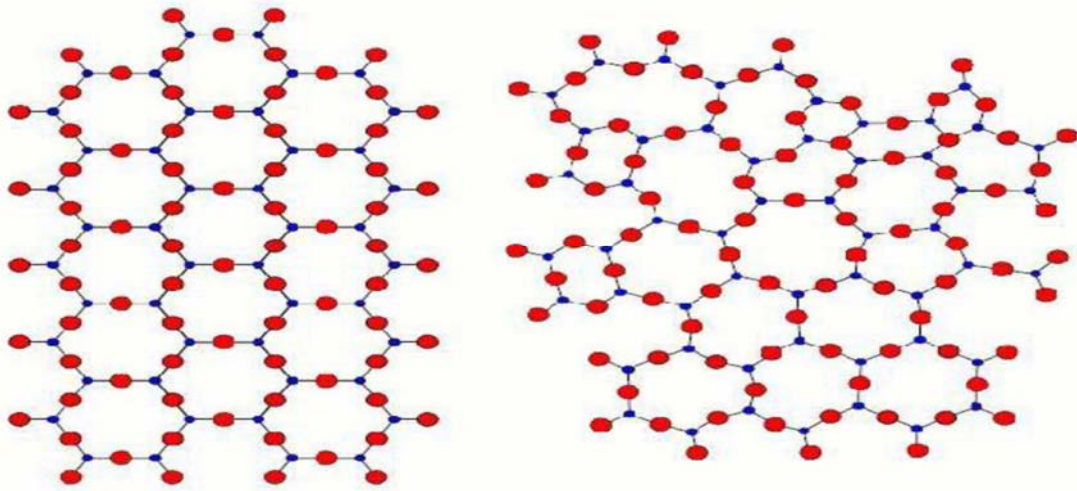


Figure I.4: Représentation bidimensionnelle de a) la structure de la silice cristalline et b) d'un verre silicaté selon Zachariasen. ●: Si, ○: Oxygène [2].

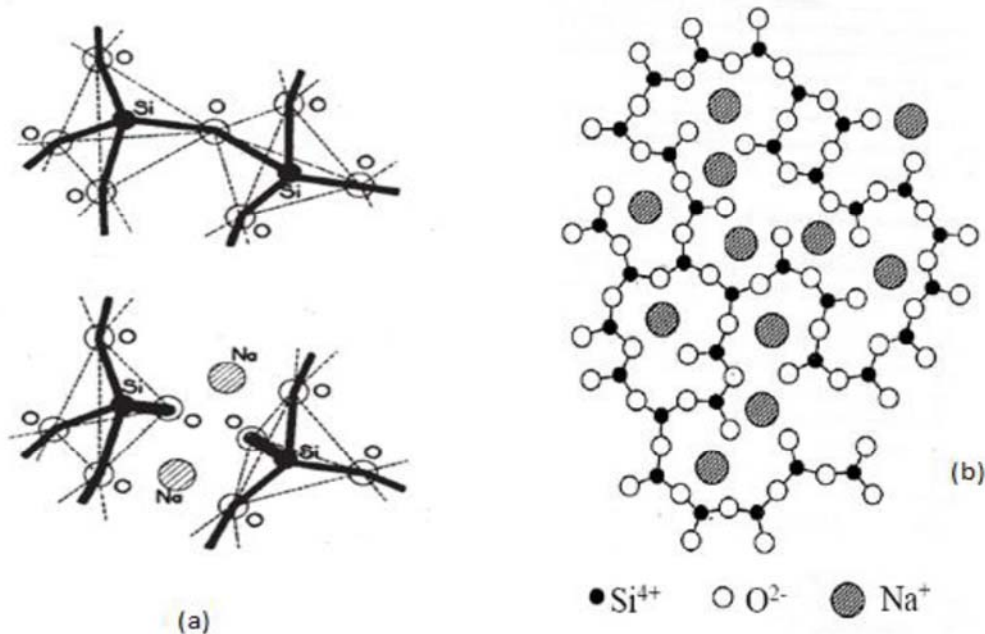
## 2. Les oxydes modificateurs de réseau:

Les oxydes modificateurs de réseau sont essentiellement les oxydes alcalin ( $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{K}_2\text{O}$ ), et les alcalino-terreux ( $\text{CaO}$ ,  $\text{BaO}$ ) ces oxydes ne peuvent former verre à eux tout seuls. Leur introduction dans le réseau du verre a pour conséquence de dépolymériser le réseau vitreux en rompant des ponts pour former des entités.



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

Le cation d'oxyde modificateur de réseau se logeant dans une cavité à proximité de liaisons rompues pour compenser la charge excédentaire (Figure I.5).



**Figure.I.5 : (a) Rupture d'une liaison Si-O-Si par le sodium (b) Modèle du réseau continu désordonné de Zachariasen-Warren [7].**

### 3. Les oxydes intermédiaires de réseau:

Les oxydes intermédiaires les plus connus sont les suivants: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PbO, TiO<sub>2</sub>, ZnO, MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>. Suivant la composition du verre, ils se comportent, soit comme déformateurs de réseau par la présence des compensateurs de charge, soit comme des modificateurs en l'absence des compensateurs de charge (ils briseront les liaisons pontant pour former leurs polyèdres).

Aussi plusieurs critères ont été proposés [5]; ainsi pour Smekal qui a relié la faculté de la vitrification par la présence des liaisons mixte (ions covalents). Pour Stan Worth, il a suggéré que la vitrification est en rapport avec le degré de covalence et finalement, pour Sun elle était corrélée à la force de liaison.

#### ❖ Critère de l'empilement compact désordonné:

Suite aux multiples recherches sur les verres fluorés, en 1989 Poulain a proposé le modèle d'empilement compact mixte cationique et anionique; ce modèle concerne les verres halogénés. Selon Poulain la formation de verre dépend des forces cationique et anionique. Il a proposé le critère suivant:

$$2.5 < FC/FA < 10$$

Dans le quel FC et FA sont respectivement les force ionique de cation et de l'anion. (La force ionique est le rapport de la charge  $Z$  sur le rayon ionique  $r$ . Le rôle de la force ionique est illustré en comparant les formateurs des verres halogènes (Tableau I.1). La diminution de la force anionique du fluor à l'iode est sensiblement compensée par celle des forces cationiques [5].

**Tableau I.1: Rapport Fc/Fa pour quelques halogénures formateurs de verres[5]**

Formateur	BeF <sub>2</sub>	ZnCl <sub>2</sub>	Bi Br <sub>3</sub>	C I <sub>2</sub>
Fc/Fa	9,6	6	6,1	4 ,8

## I.2 Classification de verre

### I.2.1 Verre naturel:

Des substances à l'état vitreux existent rarement dans la nature se sont essentiellement les verres volcaniques ou la vitrification survient lorsque la lave fondue arrive à la surface de la croûte terrestre et y subit un brusque refroidissement. Parmi ces verres on peut citer par exemple les Obsidiennes et les Pechstein [5].

### I.2.2 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.2.2.1 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<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, GeO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

De nombreuses utilisations pour les synthèses chimiques: vaisselle, creusets, tubes,

### 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 composés de sable de silice ( $\text{SiO}_2$ ) fondant à une température très élevée (1750-2000°C), constitué par un assemblage désordonné de tétraèdres ( $\text{SiO}_4$ ). 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<sup>-6</sup> m. Les verres de silices possèdent aussi une bonne isolation thermique. Ainsi le coefficient de dilatation est de l'ordre de 10<sup>-7</sup> (K<sup>-1</sup>) qui lui confère une très bonne tenue au choc thermique.

### B. Verre sodocalcique:

C'est un des matériaux de base de l'industrie moderne, il se compose de 70%mol de  $\text{SiO}_2$ , 20%mol de  $\text{Na}_2\text{O}$  et de 10 (% mol.) de  $\text{CaO}$ . 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 bottellerie).

### C. Verres de borates:

Les verres de borate sont constitués de l'anhydride borique  $\text{B}_2\text{O}_3$  qu'il est passant systématiquement à l'état vitreux au refroidissement. A cause de son hygroscopicité (le verre de  $\text{B}_2\text{O}_3$  est très soluble dans l'eau), le verre de borate n'est jamais utilisé seul dans la pratique mais entre la composition de nombreux 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 bora-aluminates du système  $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  possèdent une isolation électrique élevée qu'ils trouvent lieu dans les applications électrotechnique.

La famille de borosilicate du système  $80\text{SiO}_2\text{-}15\text{B}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Na}_2\text{O}$  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<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>) 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' $\text{Er}^{3+}$ .

Ils s'avèrent être d'excellents candidats pour les applications à gain élevé (amplificateurs optiques compacts) [8].

Cependant, les verres phosphates s'accompagnent d'une faible durabilité chimique. Pour pallier cet inconvénient, il est possible de stabiliser la matrice phosphatée en modifiant sa composition.

De séries de verre phosphaté ont été développé tel que le verre bora-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  $\text{GeO}_2$  forme un verre iso-structural de la silice à base de tétraèdres  $\text{GeO}_4$ . 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.

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 optiques pour la télécommunication à longue distance.

#### **I.2.2.2 Verre d'oxydes lourds:**

Les verres d'oxydes lourds se composent essentiellement des oxydes:  $\text{PbO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{TeO}_3$ . Ils forment des verres avec des indices de réfractifs 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.2.2.3 Verre de Chalcogénures:

On appelle un calogène les éléments S, Se, Te. Il peut 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) [8]. Ils forment des verres binaires tel que  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{As}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{GeS}_2$  ou ternaires tel que  $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{B}_2\text{S}_3\text{-Li}_2\text{S}$  [2]. 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  $100\text{-}300^\circ\text{C}$  et une faible résistance chimique. De ce fait ils sont utilisés principalement au domaine d'optique infrarouge (lentilles, capteurs infrarouge, xérographie,...).

### I.2.2.4 Verre d'Halogénures:

C'est une grande famille de verres composée essentiellement des éléments halogènes tels que le chlore, le bromure, l'iode ou le fluor. On connaît les verres chlorés comme:  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{BiCl}_3$ ,  $\text{CdCl}_2$ , ou d'autres verres halogénés comme:  $\text{ZnBr}_2$ ,  $\text{PbI}_2$ . Tous ces verre sont transparents dans l'infrarouge alors que leur application reste hypothétique [9].

### I.2.2.5 Verres de Fluorures:

Les fluorures comme les oxydes peuvent former des verres en raison de leur rayon ionique de l'ion  $\text{F}^-$  très voisin de l'ion  $\text{O}^{2-}$  ( $R_{\text{F}^-} = 1,285$ ;  $R_{\text{O}^{2-}} = 1,35$ ). Les verres de  $\text{BeF}_2$  e les fluors beurlâtes forment des verres iso structuraux de silicates. Par la suite les verres dits ABF (Aluminium Béryllium Fluor) issu du système  $\text{BaF}_2\text{-CaF}_2\text{-AlF}_3\text{-BeF}_2$  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 fluors zirconites, les fluors aluminates ainsi que les verres dérivés de  $\text{ThF}_4$   $\text{UF}_4$   $\text{MnF}_2$   $\text{ScF}_3$ . La plupart de ces verres possèdent une bonne transmission dans le visible jusqu'à  $1\mu\text{m}$  dans l'infrarouge. Ces caractéristiques placent ces verres en tête de liste comme des sérieux candidats pour l'optique et 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:

$53\text{ZrF}_4 + 20\text{BaF}_2 + 4\text{LaF}_3 + 3\text{AlF}_3 + 20\text{NaF}$  ou le ZBLA:  $57\text{ZrF}_4 + 36\text{BaF}_2 + 4\text{LaF}_3 + 3\text{AlF}_3$ .

Ces verres se caractérisent par leur grande fenêtre optique ( $200\text{-}10000\text{ nm}$ ).

### **I.2.2.6 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 tel que : le Salol et le Glycérol. Les verres organiques ont l'avantage de présenter un bon facteur de mérite au-dessus de  $2\mu\text{m}$ . En revanche ils sont à exclure pour des applications dans le domaine de télécommunications ( $1,5\mu\text{m}$ ) du fait de leur absorption résiduelle et à leur basse température de transition vitreuse.

### **I.2.2.7 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 Pd<sub>80</sub>Si<sub>20</sub> et Ni<sub>80</sub>P<sub>20</sub> et le verre commercial Fe<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>P<sub>14</sub>B<sub>6</sub>.

b) Alliage métal-métal: On a Mg<sub>65</sub>Cu<sub>35</sub>, Au<sub>55</sub>Cu<sub>45</sub>, Sn<sub>90</sub>Cu<sub>10</sub>, Zr<sub>72</sub>Co<sub>28</sub>, Zr<sub>50</sub>Cu<sub>50</sub>, Ni<sub>60</sub>Nb<sub>40</sub>. On a également Pd<sub>40</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>30</sub>P<sub>20</sub>

Les verres métalliques ont fait l'objet de nombreuses recherches en raison des leurs propriétés mécaniques remarquables. L'une de ces propriétés le plus intéressantes est leur haute résistance à la corrosion; C'est pour quoi ils peuvent être utilisés comme revêtement anticorrosion.

## **I.3 L'oxyde d'antimoine et les systèmes vitreux:**

### **I.3.1 Structure d'oxyde d'antimoine:**

L'oxyde d'antimoine existe sous plusieurs formes incluant: le trioxyde d'antimoine Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> le tétra oxyde d'antimoine Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et le pentoxyde d'antimoine Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. 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<sub>2</sub>O<sub>4</sub> peut être monoclinique (clinocervantite) ou souvent orthorhombique (cervantine); le tétra oxyde d'antimoine est un mélange de composants d'entre-valence contenant les ions: Sb<sup>+3</sup>, Sb<sup>+5</sup> dans son réseau cristallin, il est stable jusqu'à 1000 °C [10].



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  $Sb_4O_6$  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 [11].

Ces deux structures sont schématisées sur la (Figure I.6).

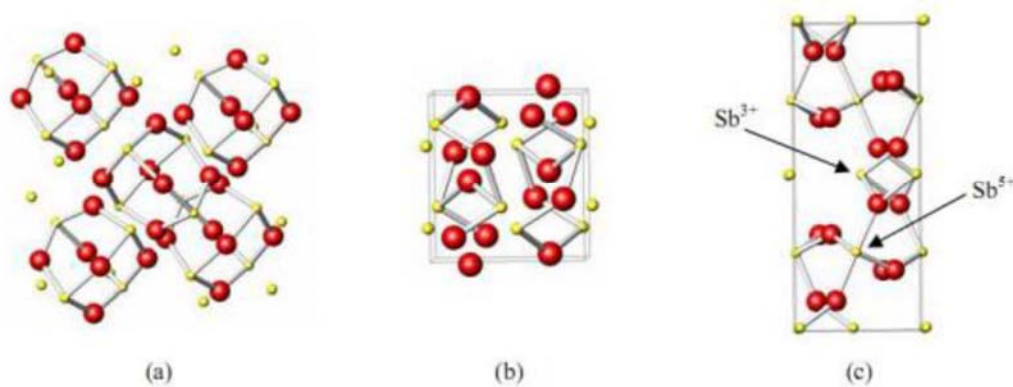


Figure I.6: Structure de (a) sénarmontite, (b) valentinite, (c) cervantite[10]

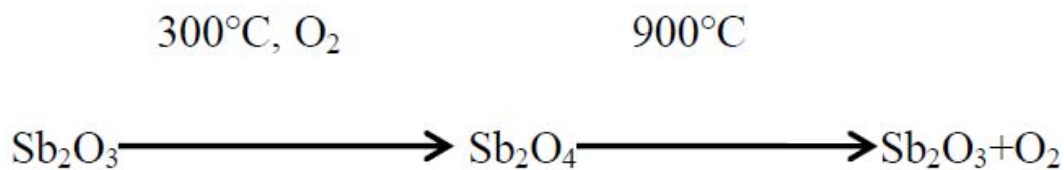
### I.3.2 La transition sénarmontite-valentinite: [10]

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. Jons et al ont calculé une valeur de  $T=650^{\circ}C$  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  $600^{\circ}C$  peut donner la sénarmontite.

### I.3.3 L'oxydation:

Par chauffage à l'air, l'oxyde d'antimoine  $Sb_2O_3$  est partiellement oxydé on donnant un oxyde mixte  $Sb_2O_4$  qui peut être considéré comme un composé classique d'inter valence  $Sb+3$   $Sb+5$ .  $Sb_2O_4$  se décompose au-delà de  $900^{\circ}C$  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



### I.3.4 Les propriétés physiques de $\text{Sb}_2\text{O}_3$ :

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 [12].

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) [9].

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 [13].

Ces principales caractéristiques physiques sont les suivants :

1. Point de fusion [10]: Le point de fusion est situé après la transition de phase sénarmontite valentinite. Dans la littérature a été estimé de la valeur  $(655 \pm 2)^\circ\text{C}$ . Cependant Golem ski et al ont rapporté une température de  $(643 \pm 2)^\circ\text{C}$  dans leur travail, tandis que d'autres auteurs ont mentionné que la fusion peut s'effectuer entre  $640^\circ\text{C}$  et  $655^\circ\text{C}$  en dépendance avec le taux de chauffage
2. Masse molaire: 291.52g/mol
3. Point d'ébullition:  $1425^\circ\text{C}$  (il se sublime partiellement avant d'atteindre cette température).
4. Densité: 5,2(cubique); 5,67(orthorhombique).
5. Tension de vapeur: 133Pa à  $574^\circ\text{C}$ . 6. Densité de vapeur (air=1): 19,8 à  $1560^\circ\text{C}$  [9].

### I.3.5 Propriétés chimiques:

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 e tri-hydrure d'antimoine  $Sb_3H_3$ , gaz trop toxique [13].

Les verres d'oxyde d'antimoine s'altèrent 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 [9].

#### **1.4 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 [14], 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 [13]. En 1928, Zachariassen a prédit que cet oxyde est un formateur de verre [9].

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 amener à la fusion [2].

Depuis, plusieurs tentatives de vitrification d'oxyde d'antimoine pur effectuées par plusieurs auteurs avaient abouti sans l'ajout de formateur classique de verre principalement la silice. On cite par exemple les travaux de Massada et al qui ont échoué d'obtenir aucun verre de  $Sb_2O_3$  pure [10].

Brogen et Kigh. Moe en 1956 ont pu former un verre  $Sb_2O_3$  pure, mais aucune explication sur la méthode de préparation; sauf que le verre est formé par la coulée d'oxyde liquide sur l'eau. Cody et al ultérieurement n'ont pas abouti à reproduire la procédure. La vitrification avait pu être causée par la présence de certains polluants préalablement dans l'eau [14].

Hédéen et Kind [2] ont obtenu des systèmes ternaires  $Sb_2O_3-Al_2O_3-R_2O$  avec ( $R=Na, K$ ).

D'autre système ternaire 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  $Sb_2O_3-Ti_2O_3$ ,  $Sb_2O_3-Cs_2O_3$  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  $Sb_2O_3-RmX_n$  (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 [15].

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  $PbO$ ). [15] D'autres systèmes alkali-antimoniates 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 optiques [3].

### **I.5 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  $\mu m$ .
- □ Présentent des indices de réfraction supérieure à 2.
- □ Une bonne stabilité thermique.
- □ La température de synthèse de verre est aux alentours de 800°C suffisamment basse comparativement au verre de silice (1700°C).

## **CHAPITRE II**

# **Synthèse de verre et techniques expérimentaux**

## II .1 Introduction :

Dans ce chapitre, nous examinerons les travaux expérimentaux de préparation des échantillons des méthodes et techniques de verre étudiées utilisées pour étudier ces échantillons.

## II.2 Synthèse et préparation des verres :

### II.2.1 Produits de départ :

Les matériaux utilisés dans la fabrication des échantillons de verre sont sous forme de poudre et se caractérisent par une très grande pureté.

- Oxyde d'antimoine  $Sb_2O_3$ .
- Carbonate de lithium  $Li_2CO_3$ .
- Oxyde de tungstène  $WO_3$ .

Les caractéristiques physicochimiques des oxydes utilisés sont :

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

Produis de départ	Masse molaire (g /mol)	Densité (g /cm <sup>3</sup> )	Température de fusion (°C)
<b>Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>291.5</b>	<b>5.2</b>	<b>656</b>
<b>Li<sub>2</sub>O</b>	<b>73.88</b>	<b>2.6</b>	<b>720</b>
<b>WO<sub>3</sub></b>	<b>231.85</b>	<b>6.45</b>	<b>1473</b>

### II.2.2 Choix du creuset :

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

Types de creusets :

#### Creuset en 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 verre sodocalcique :**

Les tubes sodocalciques sont déformés lors de la synthèse des verres, ils sont jetés après usage. Ce type de creusets a une température de ramollissement proche de 800 ° C. Ces creusets sont déformés au cours du processus de préparation du verre.



**Figure II.1 : Creuset en verre sodocalcique [20]**

### **Creuset en carbone vitreux:**

On peut noter que ce type de creusets est utilisé pour les mesures optiques. Justement, pour éliminer la bande d'absorption due à Si-O présente dans le verre si la synthèse est faite dans des tubes sodocalciques ou dans creuset de silice.

### **II.2 .3 Synthèse de verre**

La masse du verre a été fixée de 5g.  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  et  $\text{WO}_3$  sont pesés des produits de départ à l'aide d'une balance de type Kern d'une précision  $10^{-4}\text{g}$  (figure II .2). Le mélange est ensuite mis directement dans les creusets de verre sodocalciques. Les composés alcalins ajoutés (oxyde de lithium  $\text{Li}_2\text{O}$ ) sont sous forme de carbonate ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) qui donnera lieu après fusion à  $\text{Li}_2\text{O}$  par libération de  $\text{CO}_2$ .



Figure II.2 : Balance de précision de type Kern.

#### II.2.4 La fusion de verre :

Les produits de départ sont mis dans le creuset et chauffé à température supérieur  $900^{\circ}\text{C}$  sur une flamme d'un bec benzène, pour une durée limite environ 5-8 minutes à cause des risques d'évaporation des divers constituants. Lors de la fusion, le dégagement de  $\text{CO}_2$  est visible à travers les parois du tube de verre sous forme de barbotage. L'agitation du creuset permet l'homogénéisation du fondu et le dégagement des bulles d'air visibles et dissolution de toute la poudre collée sur les bords du creuset. Le fondu est ensuite coulé sur une plaque de laiton.





**Figure II.3 : Bec benzène de fusion**

#### **II .2.4.1. Le coulage de verre :**

L'obtention des verres dépend de la vitesse de refroidissement du fondu, on a deux processus de trempes :

- a-** Le liquide est coulé sur une plaque de laiton. Le verre obtenu sous forme débile de 0.5-1mm épaisseur.
- b-** Le liquide est coulé sur une plaque de laiton (**Figure II.4**) chauffé à température voisinant la température de transition vitreuse ( $T_g-10$ ), ensuite instantanément d'un recuit dans un four d'environ plusieurs heures à cette même température. Pour obtenu verre massif de différentes formes est coulé le mélange dans des moules en laiton préchauffé Le mode qui utilisé dans ce cas est (b) pour obtenir de verre massif de déférentes formes et d'une épaisseur de quelques millimètres.



**Figure II.4 : le coulage de verre**

#### **II.2.4.2. Recuit des verres :**

Le recuit est un traitement thermique effectué après obtention du verre permettant l'élimination des contraintes résiduelles. En réchauffant le verre à une température voisine de la température de transition vitreuse  $T_g-10$  ( $260^\circ\text{C}$ ) dans étuve pendant un temps suffisant (6heures). Pour permettre l'élimination des contraintes initialement présentes qui provoquent la fissuration et la fracture du verre. Le verre est ensuite lentement refroidi dans l'étuve jusqu'à la température ambiante. La durée et la température de recuit sont choisies en fonction de la composition de base du mélange de départ



**Figure II .5 : Four Nabertherm 1250 ° C**

#### **II.2.4.3. Polissage des verres :**

Le pré-polissage est réalisé à l'aide d'une polisseuse (figure II-6) de type mecapol precis.: on plaque (manuellement) l'échantillon sur un disque horizontal en rotation, recouvert de carbure de silicium. 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 ( « 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



Figure II-6 polisseuse MINITECH 233

## II.2.5. Les méthodes de caractérisation du verre

### II.2.5.1 Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)

La DSC est un instrument qui permet de déterminer le comportement thermique des matériaux par absorption ou dégagement de chaleur. Cette technique est basée sur le principe de mesurer le flux thermique pour que la température de l'échantillon augmente d'une façon régulière. (vitesse de chauffe =  $10^{\circ}\text{C}$ ); ce flux thermique est directement proportionnel à la capacité calorifique du verre  $C_p$  à une température donnée.

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-7). 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 d'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.



**Figure II.7 : Calorimétrie Différentielle à Balayage DSC SETARAM evosys.**

On enregistre alors le flux thermique dégagé ou absorbé par l'échantillon. La Figure (II.8) présente une courbe DSC mesurée à l'aide d'une DSC SETARAM evosys d'un échantillon de verre d'oxyde d'antimoine.

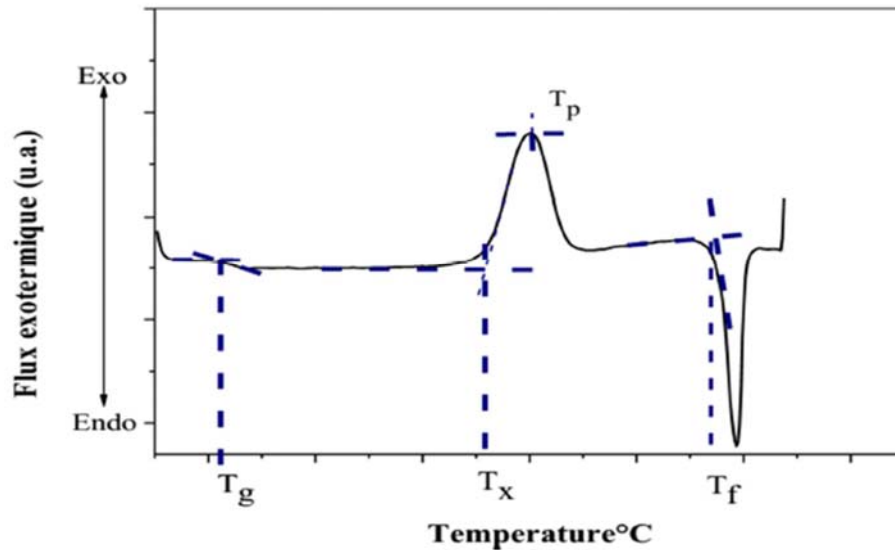


Figure II.8 : Courbe DSC d'un verre  $Sb_2O_3$ .

Dans un premier temps l'échantillon ne subit aucune transformation en absorbant la chaleur du four de façon continue (fonction de son  $C_p$ ), de même que la référence. Comme il n'y a aucun flux thermique, le thermo gramme présente un palier appelé ligne de base. A une certaine température, le verre atteint la température de transition vitreuse  $T_g$ , traduite par un phénomène endothermique ce qui signifie que l'échantillon doit absorber la chaleur. On enregistre donc sur le thermo gramme une déviation par rapport à la ligne de base sur un palier plus bas que celui de départ et le verre se trouve dans un état mou ou la mobilité atomique devient importante et les atomes constituant le verre peuvent donc migrer les uns par rapport aux autres. On atteint alors une température pour laquelle le réarrangement cristallin devient possible et le verre se cristallise. On observe alors un pic exothermique caractérisé par deux températures importantes : La température de début de cristallisation  $T_x$  et la température de cristallisation  $T_p$  au sommet du pic.

## II.2.6.MESURE OPTIQUE :

### II.2.6.1 la spectroscopie (UV-VISIBLE) :

La spectroscopie UV-Vis permet la mesure de la transparence d'un matériau ou détecter les bandes d'absorption du dopant lorsque le matériau est dopé par les éléments des métaux de transition ou les terres rares. Le spectre pourra être mesuré en mode d'absorption, de transmission ou de réflexion. Comme il permet de faire la conversion d'un mode à un autre.

Les échantillons de mesure se présentent sous forme d'un verre très bien polis, d'épaisseur de quelques millimètres.



**Figure II.9 Spectrophotomètre Uv-Vis PerkinElmer lambda35.**

Nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux du type Spectrophotomètre UV-Vis Perkin Elmer lambda35, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la figure (II.10).

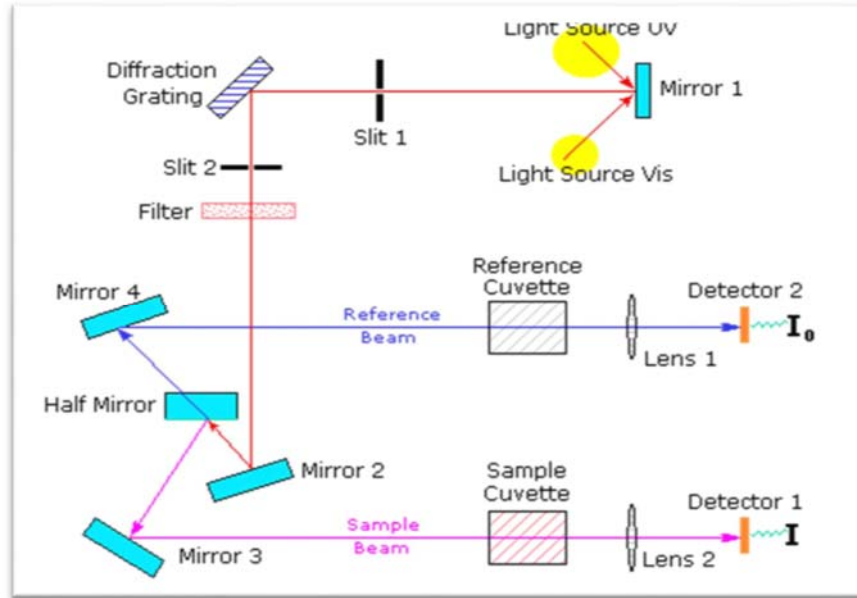


Figure II.10 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible [21]

### II.2.6.2. Calcul de la longueur d'onde associée au gap optique

La valeur de la longueur d'onde associée au gap optique ( $\lambda_g$ ) est déterminée par la méthode de l'absorption optique dans le visible.  $\lambda_g$  correspond à la longueur d'onde pour laquelle le coefficient d'absorption du matériau atteint  $10 \text{ cm}^{-1}$ .

Le coefficient d'absorption est déterminé par la loi de Beer-Lambert :

Avec  $I$ , l'intensité du faisceau transmis,  $I_0$  l'intensité du faisceau incident,  $\alpha$  le coefficient d'absorption en  $\text{cm}^{-1}$  et  $x$  l'épaisseur du matériau en cm.

Le coefficient d'absorption est alors déterminé par l'équation suivante :

$$I = I_0 e^{-\alpha x}$$

Avec  $I$ , l'intensité du faisceau transmis,  $I_0$  l'intensité du faisceau incident,  $\alpha$  le coefficient d'absorption en  $\text{cm}^{-1}$  et  $x$  l'épaisseur du matériau en cm.

Le coefficient d'absorption est alors déterminé par l'équation suivante :

$$\alpha = \frac{1}{x} \ln \left( \frac{I_0}{I} \right)$$

Lorsque un verre est soumis à un rayonnement dans le domaine de l'ultraviolet au visible (UV-Vis), l'énergie correspondante pourra provoquer des transitions d'ordre



électronique entre différents niveaux énergétiques de la matrice vitreuse. L'énergie de la plus petite longueur d'onde que le verre transmet, correspond un gap d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence de la matrice vitreuse. Pour les plus petites longueurs d'onde, l'énergie de la radiation sera plus grande; donc le verre n'est alors plus transparent [22].

La valeur d'énergie de bande gap est déterminé par la relation:

$$E_g = \frac{hc}{\lambda_g} = \frac{1.24}{\lambda_g}$$

Avec

$E_g$  : Énergie de gap optique en eV.

$\lambda_g$  : Longueur d'onde du gap optique en  $\mu\text{m}$ .

$h$  : Constante de Planck en  $\text{eV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

$c$  : Vitesse de la lumière en  $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ .

### II .2.6.3. Spectroscopie Infra rouge à transformée de Fourier FTIR :

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

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

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

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

Le **proche IR**, compris entre 4000 et 12500  $\text{cm}^{-1}$  (soit 2,5 à 0,75  $\mu\text{m}$ ) communément utilisé pour l'observation de certaines transitions électroniques. Dans notre travail, et pour déterminer la fenêtre de transmission optique, les mesures en spectroscopie infrarouge ont été réalisées à la température ambiante en transmission à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier **Perkin Elmer Spectrum Two** fonctionnant entre 8000 et 400  $\text{cm}^{-1}$  (1.25  $\mu\text{m}$  - 25  $\mu\text{m}$ ) [23].



**Figure II.10. Spectrophotomètre FTIR Perkin Elmer Spectrum Two.**

# **CHAPITRE III**

## **Résultats et discussions**

### III.1. Introduction :

Le but de ce travail est d'étudier l'effet de  $\text{WO}_3$  sur les propriétés thermiques et optiques sur les verres dans la composition  $(90-x) \text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{Li}_2\text{O}-x\text{WO}_3$ . Dans ce chapitre, nous présenterons toutes les mesures de caractérisations faites sur ces verres :

- les mesures des températures caractéristiques des verres par la technique de DSC.
- Les mesures de la capacité calorifique.
- Le domaine de transparence dans la région UV-Vis et infrarouge.
- Le gap optique des verres.
- Les spectres FTIR pour l'étude de la structure des verres.

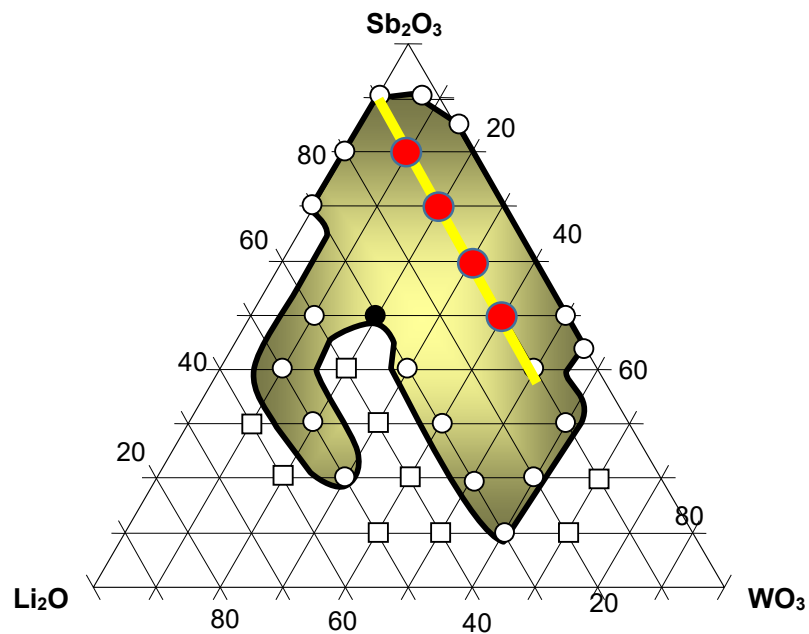


Figure III.1: Région vitreuse dans le système ternaire  $(90-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{Li}_2\text{O}-x\text{WO}_3$ .

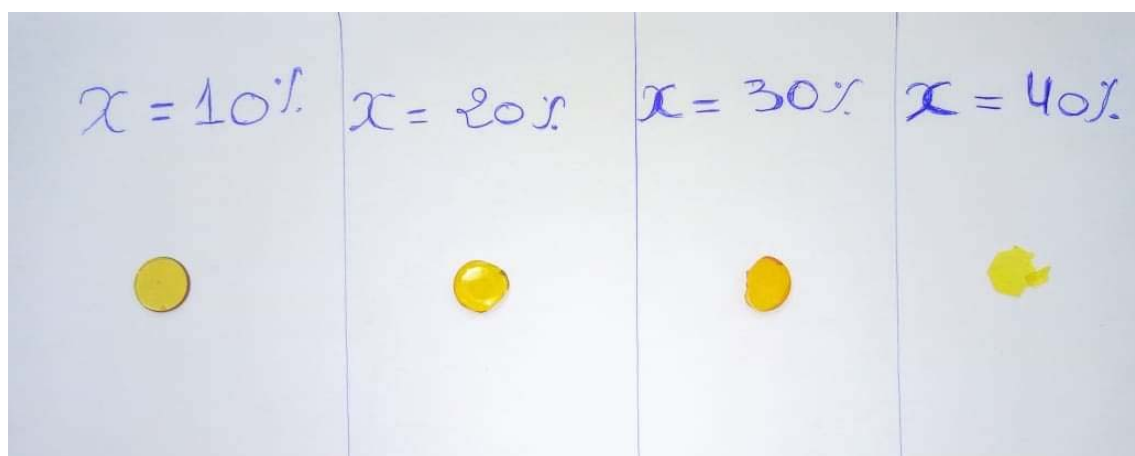
### III.2. Synthèse des verres :

Pour la mesure des propriétés thermiques et optiques nous avons élaboré des échantillons de verre dans le système ternaire  $(90-x) \text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{Li}_2\text{O}-x\text{WO}_3$ , ( $x=10$  à  $40$  (% mol.)). La synthèse des verres a été faite dans des creusets en tubes de verre sodocalcique.

Les verres sont étiquetés SLW<sub>x</sub> (S= Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, L= Li<sub>2</sub>O et W=WO<sub>3</sub>) et où x indique la concentration molaire de WO<sub>3</sub> en % (x = 10 à 40). La nomenclature et les compositions des verres étudiés sont indiqués dans le tableau III.1

**Tableau III.1** : Composition chimiques des verres (90-x)Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10Li<sub>2</sub>O-xWO<sub>3</sub>.

Composition des échantillons	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Li <sub>2</sub> O	WO <sub>3</sub>
SLW 1	80	10	10
SLW 2	70	10	20
SLW 3	60	10	30
SLW 4	50	10	40

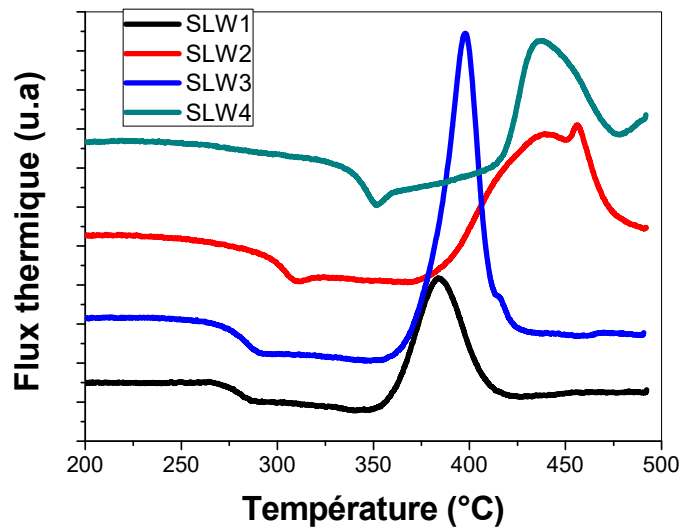


**Figure III.2** : Photo des verres étudiés.

### III.2.1. Analyse thermique(DSC) :

Les températures caractéristiques des échantillons (la température de transition vitreuse T<sub>g</sub>, la température de cristallisation T<sub>x</sub> et la température de pic de cristallisation T<sub>p</sub>) ont été mesurées par analyse calorimétrique différentielle à balayage DSC; son principe a été exposé

dans le chapitre précédent (II). Les mesures sont réalisées entre la température ambiante et 500°C avec une vitesse de montée en température de 10°C/min sous atmosphère neutre d'Argon. L'incertitude absolue sur la mesure est estimée à moins de  $\pm 2^\circ\text{C}$  pour  $T_g$  et  $T_x$ , et  $\pm 1^\circ\text{C}$  pour  $T_p$ . Les échantillons vitreux sont broyés en poudre, puis introduits dans une capsule en aluminium qui sera scellée pour éviter toute contamination de la cellule du calorimètre par un dégagement gazeux. La figure III.3 représente les courbes de DSC des différentes compositions vitreuses :



**Figure III.3:** les courbes DSC de système  $((90-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{Li}_2\text{O}-x\text{WO}_3)$

A partir des courbes qui sont illustrées dans la figure III-3, les températures caractéristiques  $T_g$ ,  $T_p$  et  $T_x$  sont rassemblées dans le tableau (III-2), on y trouve aussi les valeurs du facteur de stabilité thermique  $\Delta T = T_x - T_g$ .

**Tableau III.2:** Températures caractéristiques de verre étudié.

Composition du verre	$T_g$ (c°)	$T_x$ (c°)	$T_p$ (c°)	$T_x - T_g$
SLW 1	272	358	384	86
SLW 2	293	450	501	157
SLW 3	321	486	491	165
SLW 4	336	415	436	79

- $T_g$  : température de transition vitreuse.

- **T<sub>x</sub>** : température de début de cristallisation.
- **T<sub>p</sub>** : température au sommet du pic de cristallisation.
- **T<sub>x</sub>-T<sub>g</sub>** : facteur de stabilité thermique.

A travers les résultats des courbes de DSC obtenues :

1. Augmentation de la **T<sub>g</sub>** de **272 °C** à **336 °C** avec une augmentation de la proportion d'oxyde de tungstène, alors que en augmentant **WO<sub>3</sub>** le rapport de tungstène, on constate qu'il forme de nouvelles unités cristallines qui ont de nouvelles liaisons qui sont [**WO<sub>6</sub>**] et [**WO<sub>4</sub>**], ce qui augmente la cohérence du verre.

2. Augmentation du facteur de stabilité (**T<sub>x</sub>-T<sub>g</sub>**) avec augmentation de la proportion d'oxyde de tungstène jusqu'à **30%**, Ce qui signifie une stabilité accrue du verre, puis diminue (**T<sub>x</sub>-T<sub>g</sub>**) à **40%** de **WO<sub>3</sub>**.

### III.2.1.1. Etude de la capacité calorifique Cp :

#### III.2.1.1.1. Définition:

C'est la quantité de chaleur à donner à un corps pour augmenter sa température de 1 degré.

A la température ambiante, Dulong et Petit ont établi que la chaleur spécifique de n'importe quel élément est constante. Elle est égale à 3R soit 25 J mole<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>, et pour un composé de n éléments, Cp a pour valeur [2]:

$$C_p = n \cdot 25 \text{ J mole}^{-1}\text{K}^{-1} [2]$$

#### III.2.1.1.2. Principe de mesure :

Quand un matériau est soumis à une température en programmation linéaire, la vitesse du flux de chaleur dans l'échantillon est proportionnelle à sa chaleur spécifique instantanée. Cette manipulation est réalisée par la technique de la DSC. Le thermogramme obtenu enregistre la variation de l'enthalpie de l'échantillon **dH/dt** soit en fonction du temps soit en fonction de la température. Cette variation de l'enthalpie pourra être écrite sous la forme [2] :

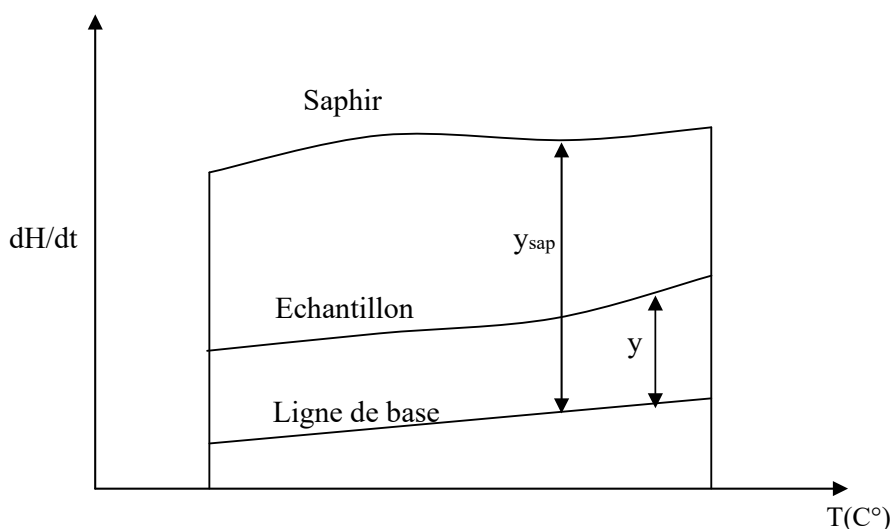
$$dH/dt = m \cdot C_p \cdot dT_p/dt \dots \dots \dots 1$$

$m$  : est la masse de l'échantillon en gramme.

$C_p$  : est la chaleur spécifique en Cal.g<sup>-1</sup>.

$dT_p/dt$  : est la vitesse de chauffe programmée.

Cette équation peut être utilisée pour obtenir les valeurs de  $C_p$  directement à partir des thermo grammes de DSC. Mais pour avoir des  $C_p$  plus précise, on utilise généralement des échantillons standard (le saphir), produit dont la chaleur spécifique est bien connue .Le principe de mesure repose sur la comparaison des thermo grammes de DSC de l'échantillon étudié et le saphir (figure III.4) :



**Figure III.4.** Détermination de la chaleur spécifique par la méthode des ratios. O’Neil [2].

La chaleur spécifique de l'échantillon de masse  $m$  est calculée à partir de la relation suivante [2] :

$$\frac{C_p}{C_{p_{sap}}} = \frac{Y_{sap}}{Y} \cdot \frac{m}{m_{sap}} \dots \dots \dots 2$$

Où l'indice sap est utilisé pour le saphir.

**III.2.1.1.3. Les calculs :**

Les résultats de la capacité calorifique  $C_p$  des verres obtenus à partir des courbes de DSC ont été représentés dans les courbes suivantes des figures (III.5.a, b, c et d).



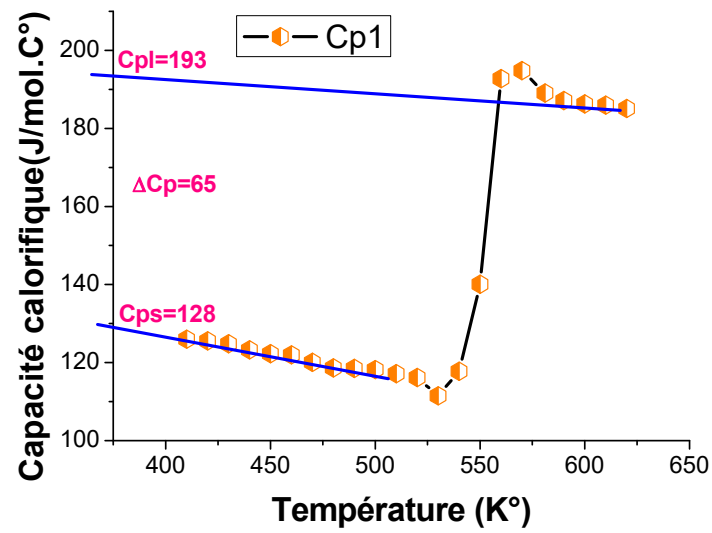


Figure III.5.a : Variation de capacité calorifique d'échantillon du verre SLW1

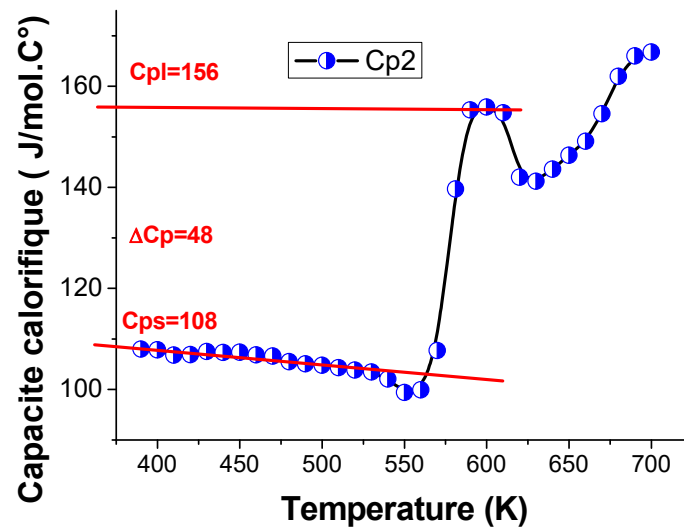


Figure III.5.b : Variation de capacité calorifique d'échantillon du verre SLW2

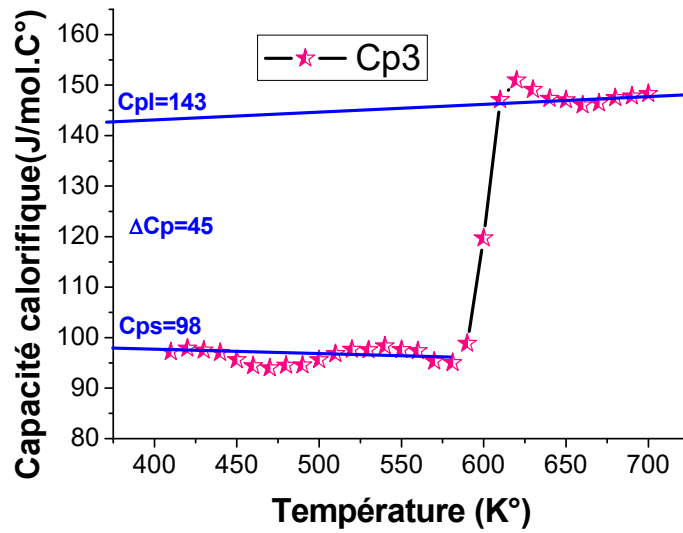


Figure III.5.c : Variation de capacité calorifique d'échantillon du verre SLW3

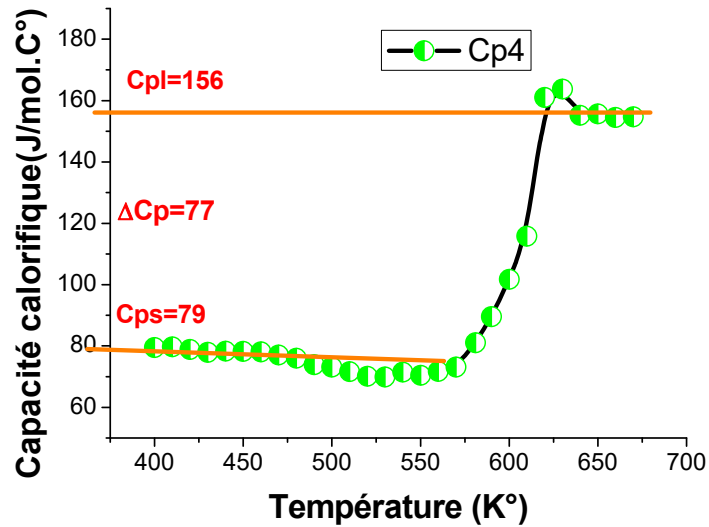


Figure III.5.d : Variation de capacité calorifique d'échantillon du verre SLW4

Les résultats obtenus sur le calcul de la chaleur spécifique sont représentés dans le tableau(III.3).

**Cps** : désigne la chaleur spécifique du verre à la température [Tg-20°C] (verre à l'état solide),

**Cpl** : désigne la chaleur spécifique du verre à  $[T_g + 30^\circ\text{C}]$  (verre à l'état liquide surfondu).

$\Delta\text{Cp}$  : représente la différence ( $\text{Cpl} - \text{Cps}$ ).

**n** : nombre composant de verre.

**Cp** : capacité calorifique à la température ambiante ( $\text{Cp} = n \cdot 25 \text{ J mole}^{-1}\text{K}^{-1}$ ).

Tableau III.3. Cps, Cpl,  $\Delta\text{Cp}$  et Cpl/Cps des verres  $(90-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{Li}_2\text{O}-x\text{WO}_3$ .

Composition	n	Cp ( $\text{J. mole}^{-1}\text{.}^\circ\text{K}^{-1}$ )	Cps	Cpl	$\Delta\text{Cp}$	Cpl/Cps
SLW1	4.7	117.5	128	193	65	1.51
SLW2	4.6	115	108	156	48	1.44
SLW3	4.5	112.5	98	143	45	1.46
SLW4	4.4	110	79	156	77	1.97

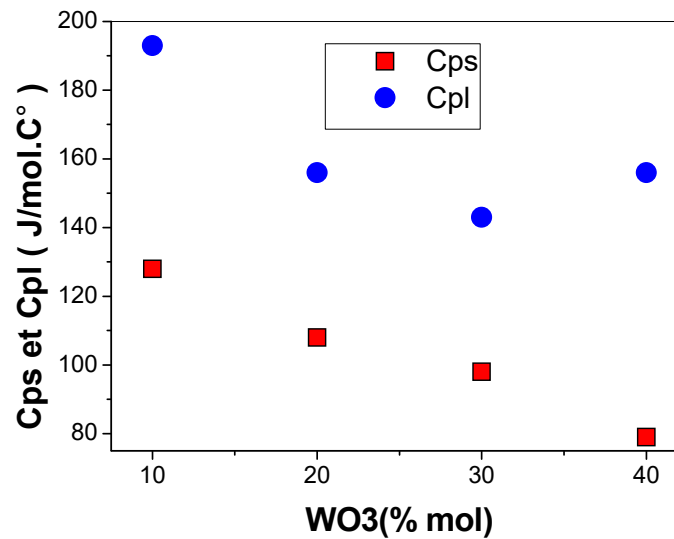
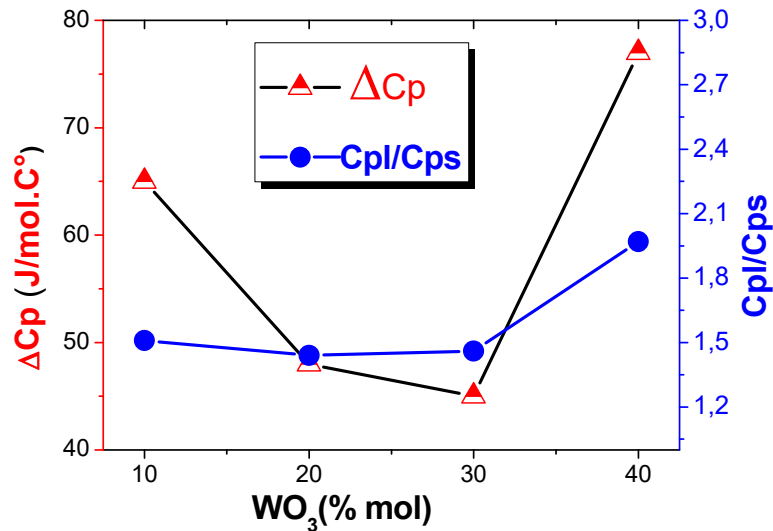


Figure III.6 : Variations de Cpl et Cps des verres  $(90-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{Li}_2\text{O}-x\text{WO}_3$



**Figure III.7:** Variations de  $C_{pl}/C_{ps}$  et  $\Delta C_p$  dans les verres de système  $((90-x) Sb_2O_3-10Li_2O-xWO_3)$

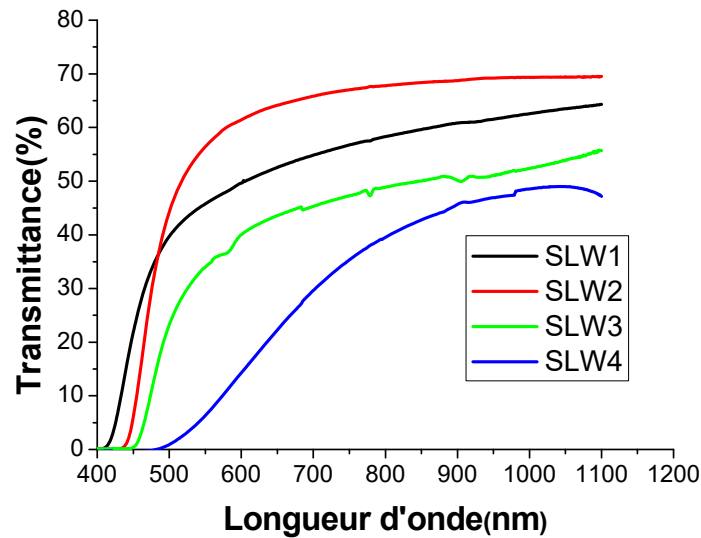
Selon Angell la dépendance de  $C_{pl}/C_{ps}$  et  $\Delta C_p$ , qui illustrent le degré de fragilité du verre, peuvent être étroitement liés à la nature des liaisons de la structure vitreuse, de la même façon que la corrélation entre la température de la transition vitreuse  $T_g$  et la structure du verre [2]. donc une augmentation  $C_{pl}/C_{ps}$  et  $\Delta C_p$  exprime la fragilité du verre alors que leur diminution exprime la dureté du verre.

Les résultats présentés dans le tableau (III.3) et les courbes du figure (III.7) nous montrent lorsque le rapport de tungstène augmente, il est associé à une diminution de  $C_{pl}/C_{ps}$  et  $\Delta C_p$ , ce qui signifie que la rigidité de verre augmente jusqu'à 30% de celle du tungstène et que 40% de celui-ci augmente à la fois de  $C_{pl}/C_{ps}$  et  $\Delta C_p$ , ce qui diminue la cohésion de verre. La variation à 40% explique la modification du rôle du tungstène dans le verre modificateur ou bien formateur autrement dit, rôle de  $WO_3$  est un intermédiaire.

### III.2.2. Propriété optique :

#### III.2.2.1. Transmittance d'UV-Visible :

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



**Figure III.8:** les spectres de transmittance d'UV-Vis des verres ( $90-x\text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{Li}_2\text{O}-x\text{WO}_3$ ).

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

$$R = \frac{(n - 1)^2}{(n + 1)^2}$$

La coloration jaune des verres d'antimoine traduit bien leur limite de transmission vers l'ultraviolet entre 400 nm et 500 nm. Cela est dû au faible band gap électronique de la paire libre de Sb (III).

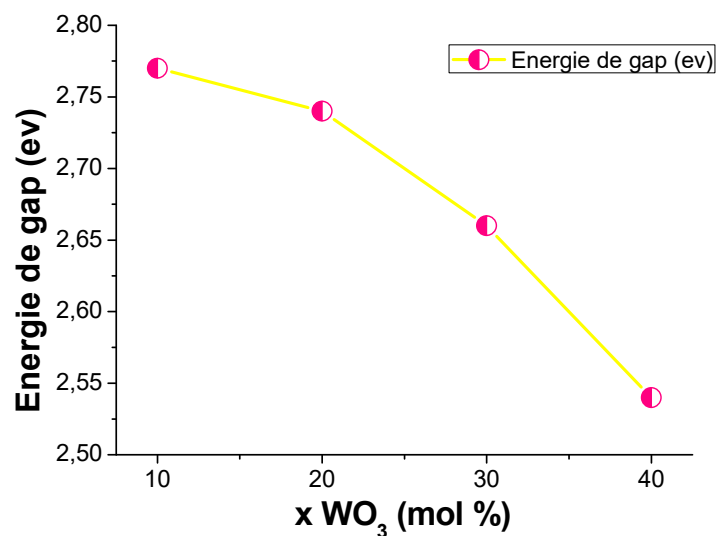
### III.2.2.2. Calcul de la longueur d'onde associée au gap optique :

La méthode de calcul de la longueur d'onde associée au gap optique et son énergie est indiquée dans le chapitre précédent (II).

Le tableau (III.4) présente la longueur d'onde associée au gap optique et son énergie pour les différents échantillons.

**Tableau III.4 : Les valeurs de la longueur d'onde de coupure et l'énergie du gap optique des différents verres.**

x WO <sub>3</sub> (mol %)	Longueur d'onde de coupure $\lambda$ (nm)	Energie de gap Eg (ev)
10	448	2.77
20	453	2.74
30	466	2.66
40	489	2.54



**Figure III.9: Variation d'énergie de gap par xWO<sub>3</sub>**

➤ D'après les résultats obtenus sur la figure (III.8), on constate que l'addition de WO<sub>3</sub> décale la limite d'absorption vers les grandes longueurs d'ondes (l'énergie de gap optique diminue). Ce qui définit le changement de couleur foncé parce que l'oxyde de tungstène c'est un métal transmuté de couche (d) qui permet de faire des changements électronique ce qui signifie la couleur en visible.

➤ L'augmentation de l'oxyde de tungstène WO<sub>3</sub> Approuvé par une augmentation d'oxygènes pontant

➤ D'après les résultats obtenus sur la figure (III.9) et le tableau(III.4), l'augmentation de l'oxyde de tungstène  $WO_3$  est associée à la diminution du gap optique et par conséquent l'augmentation de la longueur d'onde de coupure de la fenêtre optique.

### III.2.2.3. Spectre de transmittance infrarouge :

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

La figure (III.10) présente les spectres infrarouges de différents échantillons.

Ces verres sont transparents jusqu'à  $7,2\text{ }\mu\text{m}$ . Tous les spectres montrent cinq bandes d'absorption, la première bande qui se localise à  $3\text{ }\mu\text{m}$ , est due à la présence de groupement hydroxyles de type O-H, indiquant une présence des molécules d'eau dans nos verres. La deuxième et la troisième bande à  $3,9$  et  $4,5\text{ }\mu\text{m}$  est due aux vibrations B-O, provenant de la contamination du bain de fusion avec l'oxyde de Bore des creusets utilisés. La quatrième bande présente à  $5,4\text{ }\mu\text{m}$  est due aux vibrations Si-O, provenant de la contamination du bain de fusion avec la silice des creusets utilisés. Enfin, la dernière bande localisée à  $5,7\text{ }\mu\text{m}$  pourra être bien liée à la deuxième harmonique des vibrations W-O.

Dans tous les spectres, on remarque que la transmission maximale est limitée à un taux 78-50%. Cette limite est due à l'indice de réfraction supérieur à 2 pour ces verres et la qualité optique des verres qui n'est pas satisfaisante puisque les verres élaborés renferme quelques défauts (bulles d'aires et cristallite) lorsqu'ils sont vue au microscope.

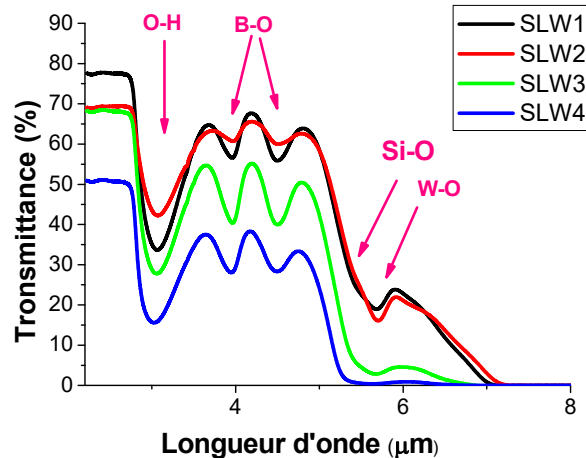


Figure III.10 : Spectres de transmittance infrarouge des verres  $(90-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{Li}_2\text{O}-x\text{WO}_3$ .

### III.2.3 Analyse de structure :

#### III.2.3.1 FTIR :

Les spectres FTIR des deux variétés de l'oxyde d'antimoine  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  sont représentés dans la figure (III.11.a). Les deux spectres sont vraisemblablement différents. La variété de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  sénarmontite (qui est la poudre de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  de départ) présente les modes de vibration  $\nu_1$  ( $952\text{cm}^{-1}$ ),  $\nu_2$  ( $600\text{cm}^{-1}$ ),  $\nu_3$  ( $710\text{cm}^{-1}$ ) et  $\nu_4$  ( $485\text{cm}^{-1}$ ). Alors que le spectre de la variété valentinite (qui représente la forme cristalline de la poudre après fusion) présente un changement vers les petites longueurs d'ondes  $\nu_1$  ( $690\text{cm}^{-1}$ ),  $\nu_2$  ( $539\text{cm}^{-1}$ ),  $\nu_3$  ( $590\text{cm}^{-1}$ ) et  $\nu_4$  ( $463\text{cm}^{-1}$ ) correspond au spectre de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  valentinite.

L'assignement des différentes bandes de l'oxyde d'antimoine sénarmontite est :

- ❖  $\nu_1$  ( $952\text{cm}^{-1}$ ) bande due aux vibrations symétriques d'élongations.
- ❖  $\nu_2$  ( $600\text{cm}^{-1}$ ) bande due aux vibrations symétriques de flexion.
- ❖  $\nu_3$  ( $710\text{cm}^{-1}$ ) bande due aux vibrations d'élongations doublement dégénérer.
- ❖  $\nu_4$  ( $485\text{cm}^{-1}$ ) bande due aux vibrations de flexion doublement dégénérer de l'unité structurale  $[\text{SbO}_3]$ . [23]



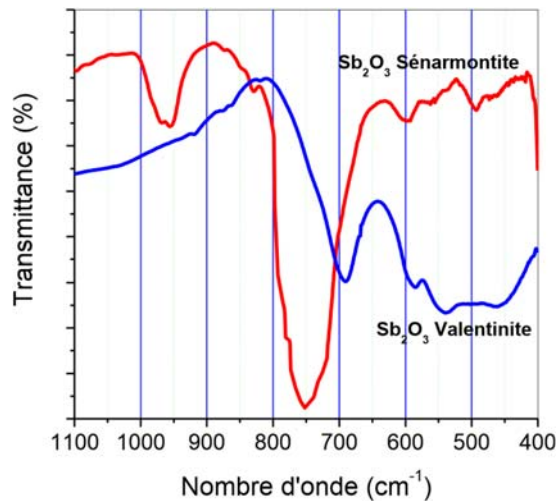


Figure III.11.a: Spectres infrarouges de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  sénarmonite et valentinite [23]

Tous les spectres infrarouges mesurés dans notre travail ont été enregistrés entre 4000 et  $400\text{cm}^{-1}$  en utilisant un spectrophotomètre FTIR en utilisant la technique d'ATR sur des échantillons de verre d'épaisseur, ils sont donnés dans la figure (III.11.a).

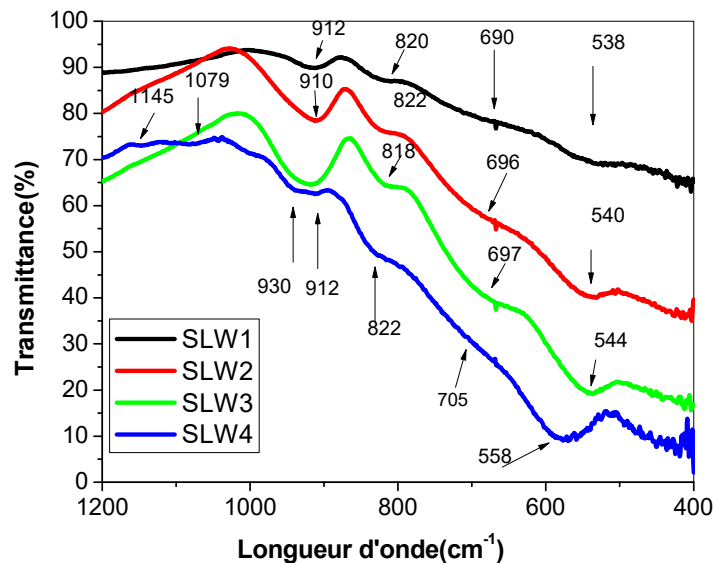


Figure III.11.b : Spectres infrarouges des Verres  $(90-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{Li}_2\text{O}-x\text{WO}_3$  dans la région (1200-400  $\text{cm}^{-1}$ ).

Généralement les bandes d'absorption des verres se situent dans l'intervalle  $[400-1200\text{cm}^{-1}]$ . Ce domaine de fréquences est appelé l'empreinte digitale, puisque on y trouve pratiquement toutes les bandes fondamentales des éléments chimiques. Cette région du spectre est bien illustrée dans la figure (III.11.b).

Les courbes de la figure (III.11.b) montrent cinq des bandes :

❖ On peut remarquer dans les quatre échantillons de verre il y'a deux bandes de vibration de Sb-O dans les deux intervalles [538-558cm<sup>-1</sup>] et [690-750cm<sup>-1</sup>] qui représentent l'émergence d'un ensemble de valentinite Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

❖ Pour les bandes de WO<sub>3</sub>, on observe l'apparition de deux bandes, à [820-822cm<sup>-1</sup>] et la bande à 930 cm<sup>-1</sup> pour les verres SLW3 et SLW4, qui sont les modes de vibration de tétraèdre [WO<sub>4</sub>]. Ces bandes deviennent plus larges lorsque le taux de l'oxyde de tungstène augmente.

❖ Il y'a aussi deux bandes d'absorption à 1079cm<sup>-1</sup> et 1145cm<sup>-1</sup> qui sont les modes de vibration de WO<sub>6</sub>. Ces bandes deviennent plus étroites lorsque le taux de WO<sub>3</sub> augmente.

**Tableau III.5 : Les bandes de vibration de spectre infrarouge FTIR de système ((90-x)Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10Li<sub>2</sub>O-xWO<sub>3</sub>).**

Les verres	Positions des bandes					
	Sb-O		W-O	Si-O	W-O	W-O
SLW 1	538	690	820	912	/	/
SLW2	540	696	822	910	/	/
SLW 3	544	697	818	912	930	/
SLW 4	558	750	822	912	930	1079 1045
Assignement	Vibration de cisaillement de l'unité cristallin [SbO <sub>3</sub> ]	Vibration de cisaillement de l'unité cristallin [SbO <sub>3</sub> ]	Vibration de cisaillement de l'unité cristallin [WO <sub>4</sub> ] et [WO <sub>6</sub> ]	Vibration Si-O d'élongation	Vibration W-O d'élongation de l'unité cristallin [WO <sub>4</sub> ] et [WO <sub>6</sub> ]	Vibration W-O d'élongation de l'unité cristallin [WO <sub>4</sub> ] et [WO <sub>6</sub> ]

Dans les verres d'oxyde d'antimoine la structure est basée sur des ternaire formées de pyramide trigonale  $[\text{SbO}_3]$ . À mesure que le rapport de tungstène augmente, le verre devient plus rigide, ce qui explique l'apparition des structures  $\text{WO}_4$  et  $\text{WO}_6$  qui augmentent la rigidité du verre.

## **Conclusion générale**

Ce mémoire a été consacré à l'étude de verre à base d'oxyde d'antimoine dans le système ternaire  $(90-x) \text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{Li}_2\text{O}-x\text{WO}_3$ , ces verres ont été synthétisés au laboratoire recherche de l'Université de Biskra. Nous avons élaboré des échantillons dans la ligne qui contient 10% mole de  $\text{Li}_2\text{O}$  et nous avons fait le changement entre l'oxyde d'antimoine et l'oxyde de tungstène  $x=10 ; 20 ; 30$  et  $40$ . Cette étude nous a permis d'élaborer et mesurer quelque propriété des verres suivants :

- $80 \text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{Li}_2\text{O}-10\text{WO}_3$ .
- $70 \text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{Li}_2\text{O}-20\text{WO}_3$ .
- $60 \text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{Li}_2\text{O}-30\text{WO}_3$ .
- $50 \text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{Li}_2\text{O}-40\text{WO}_3$ .

❖ La détermination systématique des températures caractéristiques telles que : la température de transition vitreuse  $T_g$  et la température du début de cristallisation  $T_x$  par calorimétrie différentielle témoigne à la fois de l'état vitreux des échantillons et leur stabilité thermique manifestée par le calcul du taux  $(T_x-T_g)$ . Les résultats ont montré que l'augmentation de  $\text{WO}_3$  est soutenue par une augmentation de  $T_g$  et le facteur de stabilité  **$(T_x-T_g)$** .

❖ Les mesures de la capacité calorifique des verres à montrer que l'insertion de  $\text{WO}_3$  augmente les facteurs  **$C_p/C_p$**  et  **$\Delta C_p$** , ce qui signifie que la cohésion manifestée par la formation des unités structurales  $[\text{WO}_4]$  et  $[\text{WO}_6]$ .

❖ A partir de l'étude des propriétés optiques (spectroscopie UV-vis et le gap optique), les résultats ont montré que toute augmentation de la proportion de tungstène correspond à une diminution de la valeur gap optique.

❖ L'étude vibrationnelle par la spectroscopie FTIR en utilisant la technique de l'ATR a montré que plus la proportion de tungstène est élevée, plus les unités  $[\text{WO}_4]$  et  $[\text{WO}_6]$  apparaissent. La présence de ces liaisons augmente la cohésion du verre.

❖ Dans notre étude de spectre IR, les verres sont transparents jusqu'à  $7.2$  avec la présence de 5 bandes d'absorption résultant de la présence d'impuretés.

❖ Dans les verres d'oxyde d'antimoine la structure est basée sur des ternaire formées de pyramide trigonale  $[\text{SbO}_3]$ . À mesure que le rapport de tungstène augmente, le verre devient plus rigide, ce qui explique l'apparition des unités  $\text{WO}_4$  et  $\text{WO}_6$  qui augmentent la cohérence du verre.

## Résumé

Dans ce travail, des verres dans le système ternaire  $(90-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{Li}_2\text{O}-x\text{WO}_3$  ont été élaborés par l'utilisation du procédé classique d'élaboration de verre.

Les résultats ont montré que pour une augmentation du pourcentage de  $\text{WO}_3$  dans le verre on a :

- L'augmentation de  $T_g$  et facteur de stabilité  $(T_x-T_g)$  ce qui explique l'augmentation de la cohésion du verre.
- La diminution de  $C_{pl}/C_{ps}$  et  $\Delta C_{pce}$  donnant des verres durs (strong glasses).
- La diminution de la valeur gap optique et la diminution de la transmittance du verre au rayonnement UV-Vis.

De plus, l'étude vibrationnelle par la spectroscopie FTIR a montré que la structure de ces verres est basée sur des pyramides trigonales  $[\text{SbO}_3]$  avec l'apparition des structures  $\text{WO}_4$  et  $\text{WO}_6$  qui augmentent la cohésion du verre.

Par conséquent l'oxyde de tungstène joue le rôle de modificateur pour les concentrations faibles et se transforme en formateur pour les teneurs supérieures de  $\text{WO}_3$ .

## المخلص

الهدف من هذا العمل هو دراسة خصائص عينات الزجاج ثلاثي النظام ذو التركيبة

$(90-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{Li}_2\text{O}-x\text{WO}_3$  و ذلك بتغيير نسبة التنغستن 40; 30; 20; 10 = x في هذه التركيبة و دراسة تأثير هذا التغيير على خصائص الزجاج (الحرارية و المحرارية والتحليل الضوئي لطيف الأشعة فوق البنفسجية والبنوية) و ذلك من أجل تحسين خصائص الزجاج و صناعة الياف بصرية . النتائج المتحصل عليها من خلال زيادة نسبة التنغستن في الزجاج :

- ❖ زيادة  $T_g$  وعامل الاستقرار  $(T_x-T_g)$  الذي يفسر زيادة تماسك الزجاج.
- ❖ انخفاض  $C_{pl}/C_{ps}$  و  $\Delta C_p$  مما أدى إلى زيادة تماسك الزجاج.
- ❖ انخفاض في قيمة الفجوة البصرية  $E_g$  و انخفاض نفاذية الزجاج للأشعة UV-Vis وتقترب من المجال المرئي Vis.
- ❖ في دراسة طيف الأشعة تحت الحمراء، تصل شفافية العينات الزجاجية حتى 7.2 ميكرومتر، وهناك 5 نطاقات امتصاص للمواد  $(\text{OH}; \text{Si-O}; \text{B-O}; \text{W-O})$  الناتجة عن عوامل خارجية.
- ❖ و نتائج FTIR أظهرت أن في زجاج أكسيد الأنتيمون ذو النظام الثلاثي الهرمي  $[\text{Sb}_2\text{O}_3]$ ، تظهر بنيات بلورية جديدة  $[\text{WO}_4]$  و  $[\text{WO}_6]$  و التي تزيد من تماسك الزجاج .

❖ عند 40% من التتغستن تتغير تغيرات خصائص الزجاج مما يؤكد أن للتتغستن دورين محول أو مشكل اي انه يلعب دور وسيط.