



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie
Département des Sciences de la matière

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine de Sciences de la matière
Filière de chimie
Chimie des matériaux

Réf. :

Présenté et soutenu par :
Kharchi Imane et Hafayed Basma

Le :

Synthèse et caractérisation physico chimique d'un verre d'oxyde d'antimoine

Jury :

Mr.	MAKHLOUFI.RACHID	M.C.«B»	Université Med Khider-Biskra	Président
Mlle.	HOUHOU SALIMA	M.A.«A»	Université Med Khider-Biskra	Rapporteur
Mlle.	NECIRA ZOULIKHA	M.C.«B»	Université Med Khider-Biskra	Examineur

Année universitaire : 2019-2020

Remerciements

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

Nous remercions notre encadreur *Pr, HOUHOU SALIMA* pour l'attention qu'il nous a apporté, Ainsi que pour sa méthodologie et ses conseils si précieux.

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.

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

Nous voudrais également exprimer toute ma reconnaissance aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et pour l'honneur qu'ils m'ont fait de participer à ce jury de mémoire.

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

Merci à tous

Dédicace

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

Je dédie ce travail

À ma mère et mon père pour leurs affections et amours

À mes frères et mes sœurs

À toute ma famille

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

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

Imane et Basma

SOMMAIRE

Sommaire

Remerciements	i
Dédicace	ii
Liste des figures	vi
Liste des Tableaux	viii
Introduction générale	1
Bibliographies	4

CHAPITRE I :Généralités sur les verres.

I.1 Introduction	6
I.2 Historique	6
I.3 Définition de verre	7
I.4 Transition vitreuse	7
I.5 Structure et vitrification	8
I.5.1 Critère de Goldschmidt	9
I.5.2 Critère de Zachariasen	9
I.6 Les grandes familles de verres	11
I.6.1 Verres naturels	11
I.6.2 Verre artificiel	11
I.6.2.1 Verres d'oxydes lourds	11
I.6.2.2 Verre de Chalcogénures.....	12
I.6.2.3 Verre d'Halogénures	12
I.6.2.4 Verre Organiques	12
I.6.2.5 Verres de Fluorures	12
I.6.2.6 Verres métalliques.....	13
I.6.2.7 Verre d'oxyde	13
I.7 L'oxyde d'antimoine	15
I.7.1 Structure d'oxyde d'antimoine	15
I.7.2 La transition sénarmontite-valentinite	16
I.7.3 L'oxydation	16
I.7.4 Les propriétés physiques de Sb_2O_3	16
I.7.5 Propriétés chimiques	17
I.8 Le verre d'oxyde d'antimoine	17
I.8.1 Intérêt des verres de Sb_2O_3	17
I.8.2 Rappel historique sur les verres d'oxyde d'antimoine.....	18
Bibliographie	20

CHAPITRE II :Synthèse de verre et techniques_Expérimentaux.

II.1 Introduction	22
II.2 Synthèse des verres	22
II.2.1 Produits de départs	22
II.2.2 Choix de creuset	22
– Creuset en sodocalcique	22
– Creuset en silice.....	23
– Creuset en carbone vitreux	23
II.2.3 Synthèse	23
❖ La fusion de verre	24
❖ Recuit du verre	25
❖ Polissage de verre	25
II.3 Les méthodes de caractérisation du verre	27
II.3.1 La densité	27
II.3.2 Analyse thermique (Calorimétrie différentielle à balayage) « DSC »	28
II .3.3 Spectroscopie Infrarouge.....	30
II.3.3.1 Introduction.....	30
II.3.3.2 Rappels sur la spectroscopie infrarouge.....	30
II.3.3.3 Méthode expérimentale	30
II.3.3.4 Génération du spectre FT-IR.....	31
II.3.3.5 Résolution spectrale	31
Bibliographie.....	33

CHAPITRE III :Résultats et discussions.

III.1 Introduction.....	35
III.2 Le domaine vitreux.....	35
III.3 Caractérisation	37
III.3.1 La densité	37
III.3.2 Analyse thermique	38
III.3.3 Spectroscopie vibrationnelle infrarouge	41
• Spectre de transmission infrarouge	41
• Spectres infrarouge des produits de départ	42
Bibliographie.....	45
Conclusion générale.....	46
Résumé	

Liste des figures

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES VERRES

N° des Figures	Titre des Figures	Pages
Figure 1	Fragments de d'obsidienne	7
Figure 2	Représentation schématique de l'évolution du volume spécifique (ou enthalpie) avec la température pour un matériau cristallin et pour un verre	8
Figure 3	Schémas illustrant chacune. règles de Zachariasen	10
Figure 4	Représentation schématique 2D de (a) un composé A_2O_3 cristallin et (b) forme vitreuse du même composé	11
Figure 5	Structure de (a) sénarmontite, (b) valentinite, (c) cervantite	16

Chapitre II : Synthèse de verre et techniques Expérimentaux

N° des Figures	Titre des Figures	Page
Figure 1	Creuset en verre sodocalcique.	23
Figure 2	Balance de précision de type Kern.	23
Figure 3	Bec benzène utilisé dans la synthèse des verres.	24
Figure 4	Four Nabertherm 1250 ° C.	25
Figure 5	polisseuse MINITECH 233.	26
Figure 6	Résumé de synthèse de verre	26
Figure 7	Pycnomètre à hélium Micromeritics, AccuPyc1330 .	27
Figure 8	Calorimétrie Différentielle à Balayage DSC SETARAM evosys.	28
Figure 9	Courbe DSC d'un verre Sb_2O_3 .	29
Figure 10	Génération du spectre FT-IR.	31
Figure 11	2 signaux spectraux espacés de d et leur interférogramme.	32

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

N° des Figures	Titre des Figures	Pages
Figure 1	Domaine vitreux du système ternaire $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-MoO}_3$	36
Figure 2	Photographie des échantillons du système SLM : (90-x)$\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-10Li}_2\text{O-xMoO}_3$.	37
Figure 3	La variations de la densité et du volume molaire de SLMx suivant la concentration en MoO_3 .	38
Figure 4	Courbes de DSC des verres SLMx x=0,10,20,30	39
Figure 5	Evolution de Tg et stabilité thermique en fonction de la concentration molaire de MoO_3 .	40
Figure 6	Spectres de transmission infrarouge des verres $(90\text{-x})\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-10Li}_2\text{Ox MoO}_3$.	42
Figure 7	spectres FTIR de échantillons de références (cristallisés). Sb_2O_3 (sénarmontite et valentinite) et MoO_3	43

Liste des Tableaux

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES VERRES

N° de tableau	Titre des tableaux	Page
Tableau 1	Critère de Goldschmidt	9

CHAPITRE II : Synthèse de verre et techniques Expérimentaux

N° de tableau	Titre des tableaux	Page
Tableau 1	Pureté et température de fusion des produits de départ.	22

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

N° de tableau	Titre des tableaux	Page
Tableau 1	Composition des échantillons de verres.	36
Tableau 2	la densité et du volume molaire du système ternaire SLM _x avec x=0,10,20,30	37
Tableau 3	Températures caractéristiques pour compositions vitreuses dans le système (90– x)Sb ₂ O ₃ -10Li ₂ O-xMoO ₃	39

Introduction générale

Introduction générale

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

- solide désorganisé, le verre ne présente pas de structure périodique se prêtant à une étude cristallographique fine.

- liquide figé, le verre est un matériau thermodynamiquement métastable qui ne doit son existence qu'à des problèmes de cinétique.

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

- ✓ solides minéraux : oxydes, phosphates, silicates . . .
- ✓ semi-conducteurs amorphes : silicium, chalcogénures. . .
- ✓ métaux vitreux (Metglass) obtenus par hypertrempe.
- ✓ verres organiques : glycérol, sucre de confiserie .
- ✓ polymères amorphes, verres plastiques [1].

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 [2]. Bien que cette définition conduise à une grande variété de familles HMOG fondées sur le V_2O_5 [3], Ga_2O_3 [2], MoO_3 [3], WO_3 [4], Bi_2O_3 [5], TeO_2 [6,7] et Sb_2O_3 [8,9] 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 y a longtemps et se situent à la frontière entre silicates et HMOG [10]. Par comparaison avec les verres d'oxydes courants, les caractéristiques générales des HMOG concernent une faible température de fusion, une basse énergie des phonons, une large étendue de transmission IR, un indice de réfraction élevé et une grande non linéarité optique [11, 12,13].

Les verres à base d'oxydes antimoine transparent dans l'infrarouge notamment dans la fenêtre atmosphérique jusqu'à $8 \mu m$. Sb_2O_3 a déjà été introduit dans certaines compositions vitreuses soit comme additif à des verres d'oxydes pour améliorer leur transparence dans IR, soit comme formateur principal dans des verres du type (Sb_2O_3 -MnO). Notre approche consiste à synthétiser des matrices vitreuses à basse d'oxyde antimoine et des oxyde alcalins et à déterminer certaines de leur propriété.

Le but recherché dans ce travail réside dans

- 1- Elaboration des verres dans le système : $(90-x) \text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{Li}_2\text{O}_3-(x=0,10, 20, 30) \text{MoO}_3$.
- 2- Etude caractérisation physico chimie de verres à base d'oxydes d'antimoine

Ce travail de recherche est subdivisé en trois chapitres :

Dans le premier chapitre nous présentons une vue générale de ce matériaux en rappelant les définitions, classification, et leur propriétés. Une partie de ce chapitre est réserver à une vue sur l'oxyde d'antimoine, ainsi que les travaux antérieurs faites sur ces verres et leur intérêt dans le domaine de la photonique.

Le deuxième chapitre nous présentons la description des différentes techniques expérimentales qui ont été utilisées pour de synthèse des verres du système ternaire $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-MoO}_3$, ainsi qu'une description détaillée de techniques adoptées dans cette étude : Il s'agit de la technique de l'analyse thermique différentielle (DSC), et la spectroscopie IR et la masse volumique.

Le troisième et dernier chapitre rassemble les résultats des mesures et leurs interprétations des propriétés physico-chimiques mesurées dans ce travail (basés essentiellement sur la structure des verres). Il s'agit de:

- Les températures caractéristiques des verres, leur critère de stabilité thermique.
- La densité, et les mesures optique des verres.
- Les spectres infrarouges des pastilles de KBr.

Enfin, on résume l'essentiel de ce travail dans une conclusion générale qui soulignera les résultats les plus marquants.

Bibliographies

- [1] Houhou Salima, Mémoire de magister de l'Université de Biskra (2012).
- [2] W.H. Dumbaugh, J.C. Lapp, *J. Am. Ceram. Soc.* 75 (1992) 2315–2326.
- [3] R. Iordanova, V. Dimitrov, Y. Dimitriev, D. Klissurski, *J. Non-Cryst. Solids* 180(1994) 58–65.
- [4] B. Aitken, M. Djeneke, Tungstate, molybdate, vanadate base glass, US patent No.376,399B (2002).
- [5] W.H. Dumbaugh, *Phys. Chem. Glasses* 19 (1978) 121–125.
- [6] R. El Mallawany, *Tellurite Glass Handbook*, CRC Press, Boca Raton, USA, (2002).
- [7] J. Hill, A. Jha, *J. Non-Cryst. Solids* 353 (2007) 1372–1376.
- [8] A. Winter, *Verres Refract.* 36 (1982) 353–356.
- [9] M.T. Soltani, T. Djouama, A. Boutarfaia, M. Poulain, *J. Optoelectron. Adv. Mater. Symp.* 1 (2009) 339–342.
- [10] K. Nassau, D.L. Chadwick, *J. Am. Ceram. Soc.* 65 (1982) 486–491.
- [11] J.S. Wang, E.E. Vogel, E. Snitzer, *Opt. Mater.* 3 (1994) 187–203.
- [12] B. Dubois, H. Aomi, J.J. Videau, J. Portier, P. Haggemuller, *Mater. Res. Bull.* 19 (10) (1984) 1317–1323.
- [13] R.E. d'Araujo, C.B. d'Araujo, G. Poirier, M. Poulain, Y. Messaddeq, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 4694–4696.

CHAPITRE I

Généralités sur les verres

I.1 Introduction :

Utilisé par l'homme depuis plusieurs millénaires, le verre est un matériau dont les propriétés ont pu être considérablement améliorées au cours du temps en jouant d'abord sur la composition, la microstructure et la maîtrise de la surface puis, plus récemment, grâce à la mise au point de produits de plus en plus complexes (revêtements superficiels, matériaux vitreux hybrides...). Ce sujet, qui présente les grandes tendances actuelles des développements technologiques des produits vitreux industriels, montre que le verre reste un matériau d'une grande modernité et de grand avenir [1].

Ce chapitre présente d'abord une description de la structure générale des verres telle qu'elle est aujourd'hui envisagée. Ensuite, une représentation de l'oxyde de l'antimoine Sb_2O_3 et le verre de Sb_2O_3 , leurs intérêt et les travaux antérieurs concernant ce verre.

I.2 Historique :

L'origine des verre remonte à la plus haute antiquité ; ils ont été découvert pour la première fois aux îles grecques de Mélos et de Théra. Dans le temps ou utilisait les obsidiennes pour la fabrication des couteaux, pointes de flèches etc..., mais les plus anciens objets datés en verre produits par l'homme ont été découverts en Egypte ; ils remontent à environ 3000 ans avant JC. D'après les recherches archéologiques les habitants de la Mésopotamie savaient déjà fabriquer le verre vers 4500 ans avant J C. Il s'agissait essentiellement des verre silico-sodo calciques de composition très voisine à celle des verre industriels actuels.

Au premiers temps le verre a été utilisé en morceaux taillés pour fabriquer des perles et des objets de bijouterie.

Au début de notre ère ce furent les phéniciens qui se chargèrent de fabriquer le verre on leur attribua l'invention de la canne à souffler instrument qui bouleversa les techniques de façonnage par son procédé de fabrication qui est facile.

En Italie l'art de la fusion et de modelage du verre fut connu vers 1000 ans après JC et Rome devient rapidement une métropole de la verrerie.

La construction des fours fut améliorée aux 17^{ème} et 18^{ème} siècles et l'on trouve les débuts d'une mesure des températures (pyromètre de Wedgwood 1872).

Aux 18^{ème} et 19^{ème} siècle on découvrit les différentes propriétés telles que le phénomène de dévitrification l'attaque par Léau et la réaction avec l'acide fluorhydrique etc...

Vers la fin du 19^{ème} siècle les progrès technologiques ont été accompagnés par une meilleure connaissance physico chimique du verre et c'est la même époque que le verre optique et ses qualités spéciales furent mises en valeur [2].



Figure I.1 : Fragments d'obsidienne [1].

I.3 Définition de verre :

Le mot verre peut prendre des significations variées. Si dans le langage courant ce terme sert à désigner un matériau fragile et transparent, bien connu depuis l'antiquité dans le langage sa portée est plus vaste mais aussi plus difficile à définir avec précision et sujette à évolution [3].

Un matériau cristallisé est constitué de cristaux dont l'arrangement des atomes, périodique dans l'espace, répond à des règles précises. Dans un solide amorphe au contraire, l'arrangement des atomes, observé par diffraction X, est aussi désordonné que dans un liquide L'ordre à longue distance qu'on trouve dans les cristaux n'existe plus [4].

L'ASTM (American Society for Testing Materials) définit le verre comme un produit inorganique coulé de l'état liquide vers un état solide sans cristallisation (l'absence de la diffraction de rayon X) [5].

I.4 Transition vitreuse :

Comme nous avons vu dans le paragraphe précédent 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.2**). 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 figé pour donner naissance d'un verre à température ambiante cette état correspond à une coude de la courbe de refroidissement qui correspond la température de transition vitreuse ; cette coude diminue pour devenir voisine de celle du solide cristallin correspondant.

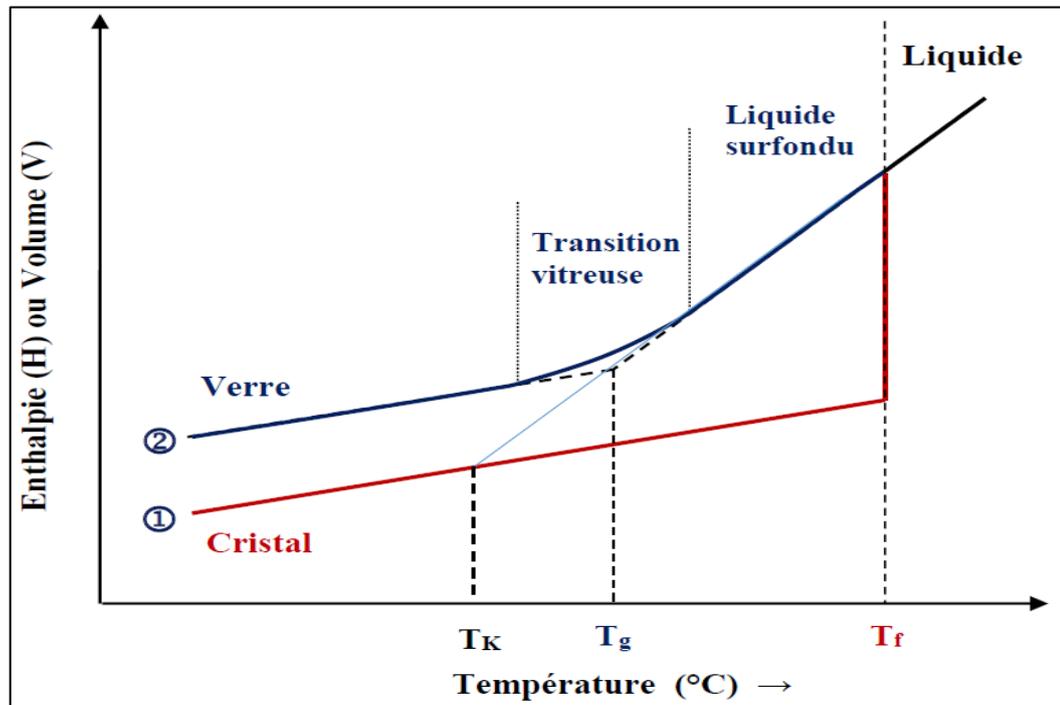


Figure I.2 : Représentation schématique de l'évolution du volume spécifique (ou enthalpie) avec la température pour un matériau cristallin et pour un verre [6]

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 [7].

I.5 Structure et vitrification :

Pour donner une explication à la formation des verres, les chercheurs ont proposé plusieurs approches en basant sur des critères cristallographiques, thermodynamiques ; aussi que d'autre

nature considérable qui lie le verre à sa condition dévitrification. Parmi ces modèles on citera les suivants :

I.5.1 Critère de Goldschmidt :

Goldschmidt [8] s'intéresse aux oxydes simples de formule générale A_mO_n et stipule que le rapport du rayon cationique sur le rayon anionique doit être compris entre 0,2 et 0,4 pour favoriser la formation du verre. Dans cet intervalle, seules les coordinations tétraédriques sont permises. Hors, on sait qu'il existe des verres contenant différents types de polyèdres. On sait également que certains oxydes vérifiant pourtant la condition de Goldschmidt ne vitrifient pas comme c'est le cas du BeO.

Donc ce critère n'était pas suffisant pour expliquer la vitrification de certains oxydes (tableau I-1).

Tableau I.1 : Critère de Goldschmidt.

Oxyde	r_c/r_a	Vitrification
MgO	0,53	Difficile
TiO ₂	0,45	difficile
Al ₂ O ₃	0,39	difficile
GeO ₂	0,30	aisée
SiO ₂	0,19	aisée
P ₂ O ₅	0,13	Aisée
BeO	0,12	difficile
B ₂ O ₃	0,09	Aisée

I.5.2 Critère de Zachariasen :

Six ans plus tard Zachariasen étendu les idées de Goldschmidt. Zachariasen a noté que les cristaux de silicate forment facilement des verres aux lieux d'arrangement tétraédrique compact décrite par Goldschmidt. En postulant que les polyèdres d'oxygène dans les cristaux d'oxyde serait également présent dans les verres, Zachariasen formé le concept d'une structure de réseau aléatoire continu pour un verre, avec arrangement structural périodiques empêché par des orientations aléatoires. Ceux-ci peuvent être atteints par des variations dans les angles de liaison et de longueurs de liaison, ou par rotation d'unités structurales [9].

Les règles de Zachariasen :

Les connaissances actuelles relatives à la structure des verres sont en accord avec les règles énoncées par W. H. Zachariasen en 1932, tout au moins dans le cas des oxydes. Partant de

l'hypothèse que les verres sont constitués de groupements oxygénés $[AOn]$, ces règles s'énoncent de la manière suivante :

- 1) Un atome d'oxygène ne peut être lié à plus de deux atomes A.
- 2) Le nombre d'atome d'oxygène entourant un atome A doit être petit.
- 3) Les polyèdres oxygénés partagent entre eux des sommets et non des faces : ce qui permet une orientation aléatoire de deux groupements adjacents et ce qui est à l'origine de la perte de l'ordre à longue distance comme dans le cas de la silice vitreuse.
- 4) Chaque polyèdre partage au moins trois de ces sommets avec ses voisins. Les quatre règles sont illustrées sur la(**Figure I-3**).

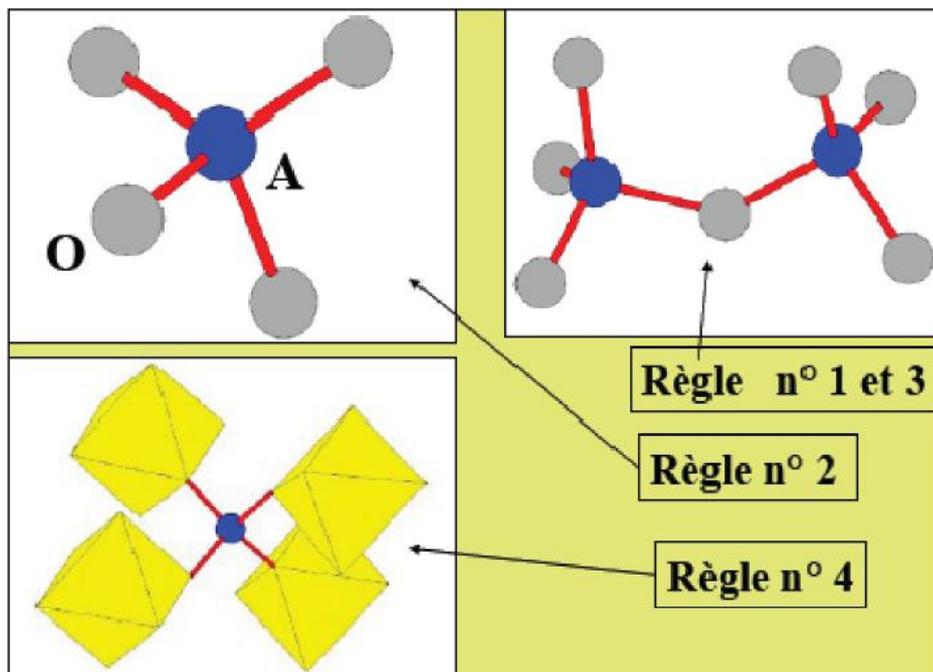


Figure I.3 : Schémas illustrant chacune. Règles de Zachariasen [10]

A partir de ces règles, Zachariasen définit essentiellement trois classes d'oxydes.

Les oxydes formateurs de réseau : sont les oxydes simples qui par refroidissement, conduisent à un verre : SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 , As_2O_3 , P_2O_5 . La liaison entre les tétraèdres voisins se fait par l'intermédiaire d'un oxygène « **pontant** », sommet commun à deux tétraèdres.

Les oxydes modificateurs de réseau : sont essentiellement les oxydes alcalins M_2O , et les oxydes alcalino-terreux MO , composés essentiellement ioniques. L'introduction de ces oxydes dans le réseau du verre a pour conséquence de dépolymériser le réseau 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 ».

Les oxydes intermédiaires : Certains oxydes, suivant la composition du verre, se comportent soit comme des formateurs de réseau, soit comme des modificateurs. Al_2O_3 , Fe_2O_3 , PbO , TiO_2 , ZnO , MoO_3 , WO_3 pour les plus connus [11].

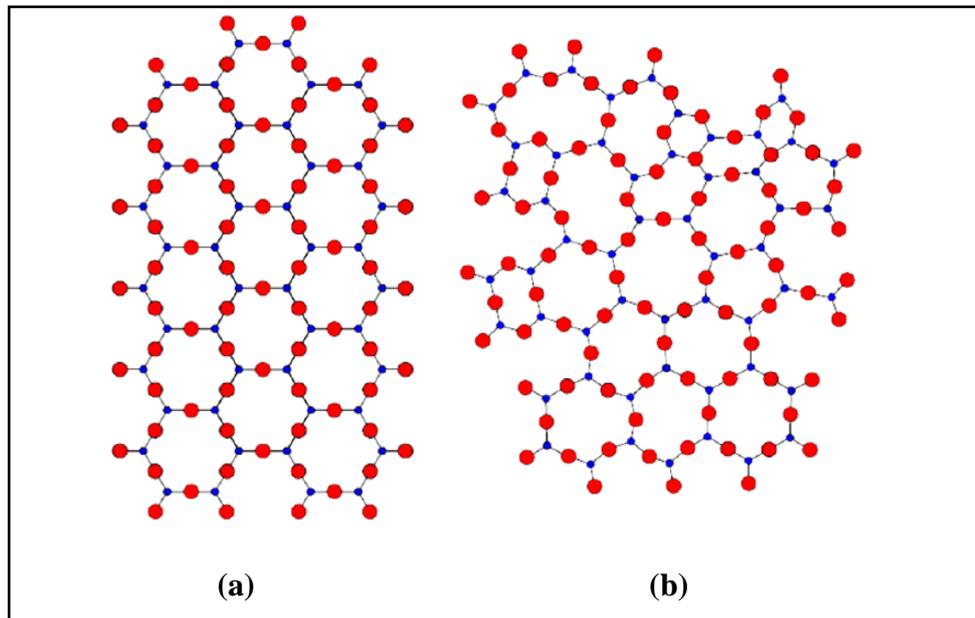


Figure I.4 : Représentation schématique 2D de (a) un composé A_2O_3 cristallin et (b) forme vitreuse du même composé [9].

I.6 Les grandes familles de verres :

I.6.1 Verres naturels :

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 [7].

I.6.2 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.6.2.1 Verres d'oxydes lourds :

Les verres d'oxydes lourds, d'élaboration classique, ont une transparence limitée à $5\text{-}6\mu\text{m}$ dans l'infrarouge sous forme de hublots de quelques millimètres d'épaisseur, Ce qui interdit leur utilisation en fibre au-delà de $2\text{-}3\mu\text{m}$. Ils sont utilisés dans la mise en œuvre des instruments d'optiques (lentilles, objectifs), ou jouer le rôle de filtre (verre de protection), ou guides d'ondes

pour la transmission des signaux, etc. Lorsqu'ils sont dopés avec des terres rares, les verres d'oxydes lourds sont utilisés comme source laser ou comme amplificateur optique [12].

I.6.2.2 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). Ils forment des verres binaires tel que As_2S_3 , As_2Se_3 , GeS_2 ou ternaires tel que $As_2S_3-Ag_2S$, $Sb_2S_3-Ag_2S$, $B_2S_3-Li_2S$ [11]. 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 $30\mu m$). Ils possèdent également une température de ramollissement entre $100-300C^\circ$ et une faible résistance chimique. De ce fait ils sont utilisés principalement au domaine d'optique infrarouge (lentilles, capteurs infrarouge, xérographie,...).

I.6.2.3 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 : $ZnCl_2$, $BiCl_3$, $CdCl_3$, ou d'autres verres halogénés comme : $ZnBr_2$, PbI_2 . Tous ces verre sont transparents dans l'infrarouge alors que leur application reste hypothétique [11].

I.6.2.4 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 $2\mu m$. En revanche, ils sont à exclure pour des applications dans le domaine de télécommunications ($1,5\mu m$) du fait de leur absorption résiduelle et à leur basse température de transition vitreuse [7].

I.6.2.5 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 O²⁻ ($RF^- = 1,285$; $RO^{2-} = 1,35$). Les verres de BeF_2 et les fluoroberyllates forment des verres iso-structuraux de silicates. Par la suite les verres dits ABF (Aluminium Béryllium Fluor) issu du système $BaF_2-CaF_2-AlF_3-BeF_2$ 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 fluorozirconates, les fluoroaluminates ou les fluoroindates ainsi que les verres dérivés de ThF_4 UF_4 MnF_2 ScF_3 . La plupart de ces verres possèdent une bonne transmission dans le visible jusqu'à $1\mu m$ 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 : $53\text{ZrF}_4 + 20\text{BaF}_2 + 4\text{LaF}_3 + 3\text{AlF}_3 + 20\text{NaF}$ 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 (200-10000 nm) [13].

I.6.2.6 Verres métalliques

Les premiers alliages métalliques amorphes furent obtenus en couches minces, soit par condensation de vapeur, soit par dépôt chimique, soit par électrodéposition. Mais le premier verre métallique obtenu par une hypertrempe de liquide fut décrit en 1960 et c'était un alliage Or- Silicium. Par la suite, des recherches dans ce domaine ont laissé apparaître que l'amorphisation d'un métal pur n'est pas possible et que les verres métalliques peuvent être classés en deux types principaux [14].

a. Alliages métal - métalloïde

(M1M2...) 80(m1m2...) 20 où Mi est métal de transition: Au, Pd, Pt, Fe, Ni, Mn et mi un métalloïde: Si, Ge, P, C, B. Le rapport 80/20 est approximatif.

b. Alliages métal – métal

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

Certains verres métalliques obtenus par trempe ultra-rapide d'alliages sont fabriqués industriellement («Metglas» de Allied Chemical). Leur structure est essentiellement de type compact désordonné. Ils possèdent des propriétés Mécaniques intéressantes; leur résistance mécanique est plus élevée que celle des phases parentes cristallisées.

Les verres métalliques ont une forte résistance à la corrosion.

L'utilisation de ces verres est limitée car ils ne peuvent être obtenus qu'à l'état de fils ou de rubans. Une vitrification superficielle de tels alliages par laser permet de les utiliser comme revêtement anticorrosion [15].

I.6.2.7 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 tels que : SiO_2 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 .

De nombreuses utilisations pour les synthèses chimiques : vaisselle, creusets, tube...

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 compose de sable des silices (SiO_2) fondant à une température très élevée (1750-2000C°), 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 $5 \cdot 10^{-6}$ m. Les verres de silices possèdent aussi une bonne isolation thermique. Ainsi le coefficient de dilatation est de l'ordre de 10^{-7} (K^{-1}) qui lui confère une très bonne tenue au choc thermique [13].

B. Verre sodo-calsique :

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 Ca O . 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 bouteille) [13].

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 nombreuse verre 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 $3 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$) et leur bonne résistance chimique [13].

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 Er^{3+} .

Ils s'avèrent être d'excellents candidats pour les applications à gain élevé (amplificateurs optiques compacts) [16].

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 développées 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 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 [16].

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.7 L'oxyde d'antimoine :

I.7.1 Structure d'oxyde d'antimoine :

L'oxyde d'antimoine existe sous plusieurs formes incluant : le trioxyde d'antimoine Sb_2O_3 le tétra oxyde 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 (cervantine); le tétra oxyde d'antimoine est un mélange de composants d'entre-valence contenant les ions: Sb^{+3} , Sb^{+5} dans son réseau cristallin, il est stable jusqu'à 1000 °C. 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 [16].

Ces deux structures sont schématisées sur la (Figure I.5).

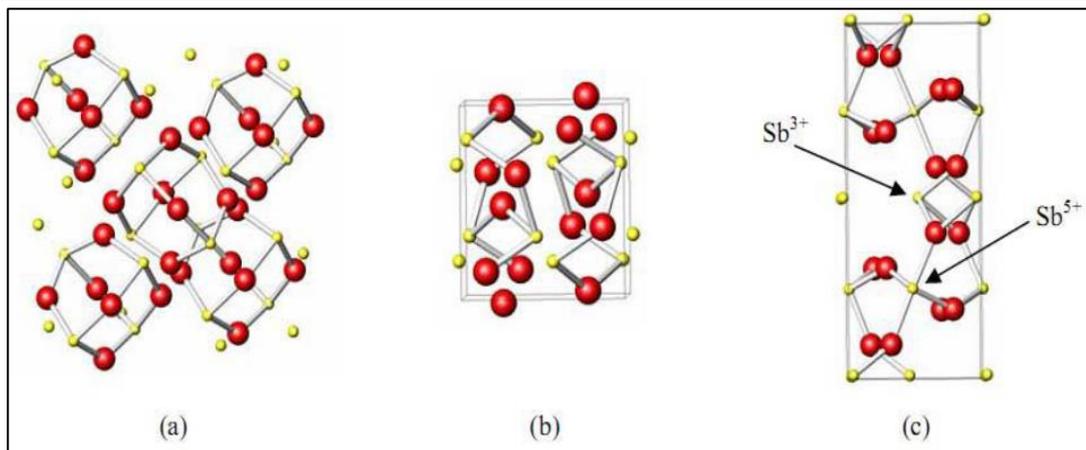


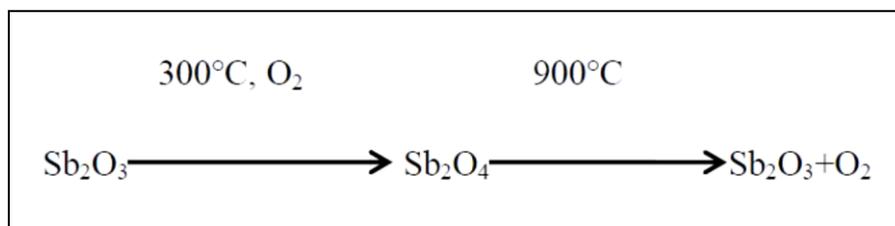
Figure I.5 : Structure de (a) sénarmontite, (b) valentinite, (c) cervantite [16]

I.7.2 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. Jons 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 [16].

I.7.3 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 $\text{Sb}^{+3} \text{Sb}^{+5}$. Sb_2O_4 se décompose au-delà de 900°C en redonnant Sb_2O_3 plus de l'oxygène. Cet oxygène sert d'agitation gazeuse permettant d'éliminer les bulles présentes dans le bain fondu [13].



I.7.4 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. 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) [17].

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 [18].

Ces principales caractéristiques physiques sont les suivants :

- Point de fusion [16] : Le point de fusion est situé après la transition de phase sénarmontite valentinite. Dans la littérature a été estimé de la valeur (655 ± 2) °C. Cependant Golem ski 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
- Masse molaire : 291.52g/mol
- Point d'ébullition : 1425°C° (il se sublime partiellement avant d'atteindre cette température).
- Densité : 5,2(cubique) ; 5,67(orthorhombique).
- Tension de vapeur : 133Pa à 574 °C.
- Densité de vapeur (air=1) : 19,8 à 1560°C° [11].

I.7.5 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 SbH_3 , gaz trop toxique [19].

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 [11].

I.8 Le verre d'oxyde d'antimoine :

I .8.1 Intérêt des verres de Sb_2O_3 :

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

- Température de synthèse au alentour de 700-900°C, suffisamment basse comparativement aux verres d'oxyde de silice ou les températures atteignent 1700°C.
- Procédé de synthèse classique à l'air comparativement aux verres fluorés qui passe par plusieurs étapes et nécessite parfois l'utilisation de boites à gants.
- Durabilité chimique et pas d'effet de toxicité comparativement à ses rivaux As_2O_3 ou TeO_2 .

- Qualité optique optimale, puisque les verres de Sb_2O_3 sont transmissibles jusqu'à $8\mu\text{m}$ dans le spectre d'infrarouge et présentent des indices de réfraction supérieures à deux, ce qui laisse place à plusieurs applications.
- Application comme matériaux actifs ou passifs : Laser, amplificateur [11].

I.8.2 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 [20], 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 [18].

En 1928, Zachariasen a prédit que cet oxyde est un formateur de verre [21].

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 [22].

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 [23].

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 [13].

Hedden et Kind [22] ont obtenu des systèmes ternaires $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}$ avec ($\text{R}=\text{Na}, \text{K}$).

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

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

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

Des recherches ont été aussi menées sur la combinaison $\text{TeO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ qui ont mis en évidence les performances de ces verres dans l'optique non linéaire et l'amplification optique [24].

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). [24] D'autres systèmes alkali-antimoniate comme $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O}$ a été exploré pour l'optique infrarouge et présente une bonne stabilité thermique.

M M.T. Soltani, M. Hamzaoui, S. Houhou, H. Touiri, L. Bediar, A.M. Ghemri, études caractérisations de verre à base d'oxyde d'antimoine dans le système ternaire $(90-x) \text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}10\text{M}_2\text{O-x MoO}_3$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{K}$), ces verres ont été synthétisés au laboratoire recherche de l'Université de Biskra [25].

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 [16].

Bibliographie

- [1] Majda Hamzaoui , Thèse de doctorat de l'université de Biskra, (Septembre 2013).
- [2] W.H. Dumbaugh, J.C. Lapp, J. Am. Ceram. Soc. 75 (1992) 2315–2326.
- [3] J.Zarzyski, les verres et l'état vitreux (1982) : Mason-Paris.
- [4] Guillemet, J.B.e.C ; LE VERRE Science et technologie, EDP Science ed (2005).
- [5] Oussama Mouawad, Thèse de doctorat de l'université de Bourgogne, (2014).
- [6] Makhloufi Rachid, Thèse de doctorat de l'université de Biskra, (2017).
- [7] Guezzoun Hanane, Mémoire de magister de l'Université d'Ouargla (2012).
- [8] S.E. Golunski and D. Jackson, Appl. Catal. 48 (1989), 123-135.
- [9] Phase Transitions in Antimony Oxides and Related Glasses, Robin George Orman, the university of Warwick. Septembre (2005).
- [10] Videau Jean-Jacques et Le Flem Gilles CNRS, Université de Bordeaux, (2010).
- [11] Gacem Samiha , Mémoire de Master de l'université de Biskra (2016).
- [12] Y. Asma, Mémoire de Master, Université de Biskra, (2014).
- [13] S. Mellaoui, Mémoire de Master de l'université de Biskra (2014).
- [14] Bachire Abdelkader, Mémoire de magister de l'Université de BADJI MOKHTAR-ANNABA (2012).
- [15] Pr .N.EL Jouhari , Introduction à la technologie verrière.
- [16] Belhadj Asma et Hassaine Atika, Mémoire de Master de l'université de Biskra (2019).
- [17] Kirk-Oyhmer- Encyclopedia of chemical technology, 3e éd. Vol. 3. New York, John Willey, pp. 107-108.
- [18] P. Pacal, Nouveau traité de chimie minérale. Paris, Masson et Cie, (1958), pp.592-597.
- [19] W.H. Zachariasen, J. Amer. Chem. Soc. **54** (1932), 3841-3851.
- [20] L. Koudelka, J. Subcik, P. Mosner, L. Montagne, L. Delevoye, J. Non-Cryst-Solids, 353 (2007) 1828-1833
- [21] L. Charef Khodja, Mémoire de magister de l'université de Biskra, (2010).
- [22] M. T. Soltani, Thèse doctorat de l'université de Biskra, (2005).
- [23] M. P. Glémot, Thèse doctorat de l'université de Rennes, (1999).
- [24] Y. Taibi, M. Poulain, R. Lebullenger, L. Atoui, M. Legouera, J. Optoele Advanced Materials, 1 (2009). 34-33.
- [25] M M.T. Soltani, M. Hamzaoui, S. Houhou, H. Touiri, L. Bediar, A.M. Ghemri, P. Petkova, Acta Phys. Pol. A 123 (2013) 227-229

CHAPITRE II

Synthèse de verre et techniques

Expérimentaux

II.1 Introduction :

Ce chapitre présente la méthode de synthèse et d'élaboration des échantillons vitreux ainsi que les principales techniques expérimentales de caractérisation utilisées lors de ce travail de thèse. Une brève description du principe de chaque technique de caractérisation est donnée, et les paramètres d'acquisition utilisés au cours des expérimentations. [1]

II.2 Synthèse des verres

II.2.1 Produits de départs : [2]

Les produits chimiques de départ utilisés pour la synthèse de nos verres sont, pour l'essentiel, des produits commerciaux en poudre très pur, fournie par Alfa Aesar. Le (tableau II.1) présente la pureté et la température de fusion des produits de départ.

Tableau II.1 : Pureté et température de fusion des produits de départ.

Produit	Fournisseur	Pureté (%)	Température de fusion (°C)
Sb_2O_3	ACROS	> 99%	656
Li_2CO_3	ALFA AESAR	99,998%	723
Mo O_3	ACROS	> 99 %	795

II.2.2 Choix de creuset : [3]

Il est dépend de la nature des composés utilisés et de leur température de fusion. La synthèse des verres d'oxyde d'antimoine est effectuée dans trois types de creusets :

- **Creuset en sodocalcique :** Ces creusets sont utilisés généralement dans l'étape d'exploration de nouveaux domaines vitreux. Si la fusion du mélange n'est pas atteinte on fera recours aux creusets de silice, qui peuvent résistés à des températures de fusion supérieure à 1200°C laquelle température maximale que pourra atteindre la flamme du bec benzène. Une analyse par dispersion atomique à révéler un taux inférieur à 3.5% (mol) de SiO_3 introduit lorsque la fusion du verre dépasse 5 minutes.



Figure II.1 : Creuset en verre sodocalcique .

- **Creuset en silice** : Ces creusets sont utilisés pour des proportions d'oxydes alcalins supérieures à 40% (mol) dans la composition du verre. La fusion de ces verres nécessite des temps de chauffe relativement importants ce qui laisse un taux de 5% (mol) au maximum de SiO_3 présent dans la composition du verre.
- **Creuset en carbone vitreux** : Pour des mesures optiques, la synthèse des verres est effectuée dans des creusets de carbone. Dans tous les cas, les creusets de silice et de carbone vitreux ne présentent aucune dégradation chimique. Ces derniers sont réutilisés après nettoyage dans une solution d'acide fluorhydrique. Les tubes sodocalciques sont déformés lors de la synthèse des verres, ils sont jetés après usage.

II.2.3 Synthèse : [4]

Le verre est préparé à partir d'un mélange de 3g (selon la taille de l'échantillon à préparer). L'erreur commise sur les pesées étant 1mg. L'oxyde d'antimoine et les autres oxydes sont pesés selon leurs pourcentages stœchiométriques à l'aide d'une balance automatique de type KERN PLS360-3 (**Figure II.2**), de précision 10^{-3} g. Le mélange est ensuite mis dans des creusets sodocalcique pour ensuite procéder à la synthèse du verre.



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

❖ La fusion de verre :

Le creuset est chauffé à température voisinant 900°C sur une flamme d'un bec benzène. L'oxyde de lithium qu'est ajouté sous forme de carbonate donnant lieu à des composés oxydes par dégagement de CO_2 , visible sous forme de fumée après barbotage dans le bain de fusion. La durée de chauffe est environ de 4-5 minutes compté dès la fusion totale du bain - visible à travers le creuset- cela 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. Le fondu est ensuite coulé sur une plaque de laiton.

L'obtention des matériaux vitreux dépend de la vitesse de refroidissement du bain fondu, pour cela, deux modes de trempe sont généralement utilisés:

- a. Le liquide fondu est coulé sur une plaque de laiton puis rapidement laminé par une autre plaque. Le verre obtenu sera sous forme de lamelle de 0.5 mm d'épaisseur.
- b. Le liquide fondu est coulé sur une plaque de laiton préalablement chauffé à une température voisinant la température de transition vitreuse (T_g), suivie instantanément d'un recuit dans une étuve; La durée de chauffe est environ quatre heures à une température égale à $T_g - 20^{\circ}\text{C}$.

Nous avons utilisés le mode de trempe (ii) pour obtenir de verre massif avec des épaisseurs voisinant 20 mm.



Figure II.3 : Bec benzène utilisé dans la synthèse des verres.

❖ Recuit du verre :

Le recuit pendant plusieurs heures à la température voisinant à température de transition vitreuse est le traitement thermique qui permet d'éliminer les contraintes résiduelles dans le verre.

La méthode consiste à réchauffer le verre à l'état solide (c'est-à-dire au-dessous de T_g), pendant un temps suffisant pour permettre l'élimination des contraintes initialement présentes. Puis on refroidit avec une vitesse suffisamment lente jusqu'à atteindre l'ambiante.

On a utilisé une étuve de type Hérauts qui a une température maximale de 310°C voir la (**Figure II.4**).



Figure II .4: Four Nabertherm 1250°C .

❖ Polissage de verre :

Les mesures élastiques et optiques nécessitent d'avoir des échantillons très bien polis et surtout avoir des surfaces bien parallèles. Tous nos verres ont été polis manuellement à l'aide des polisseuses. Premièrement, on a utilisé une machine de type polisseuse MINITECH 233 voir la (**figure II.5**) à l'aide de papiers abrasifs en graduation de différentes granulométries sont utilisés successivement (« 240 », « 400 », « 800 », « 1200 » et « 2400 », du plus grossier au plus fin).

Pour obtenir un état de surface de haute qualité nous avons utilisé une autre machine polisseuse dite le Cube . Le polissage dans ce cas a été effectué à l'aide de la poudre d'alumine diluée dans l'eau distillé. La grosseur de la poudre est de $0.04\mu\text{m}$.



Figure II.5 : polisseuse MINITECH 233.

Le résumé de la synthèse du verre est illustré dans la (figure II.6) :

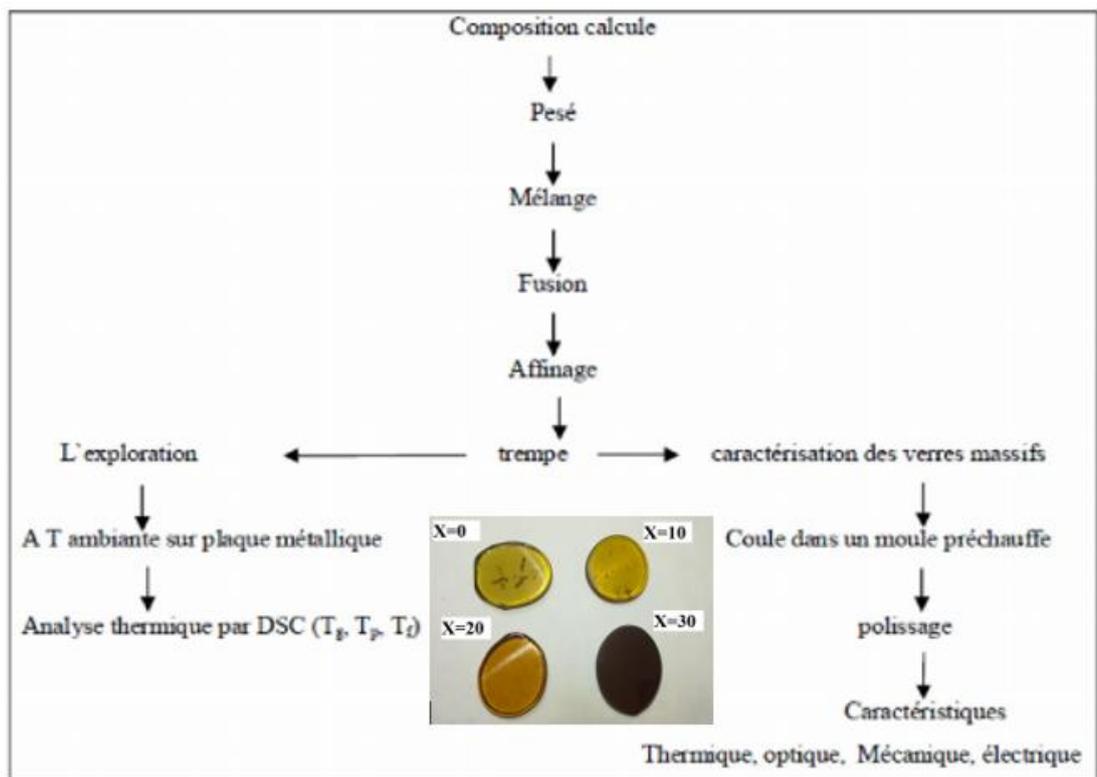


Figure II.6 : Résumé de synthèse de verre. [3]

II.3 Les méthodes de caractérisation du verre :

II.3.1 La densité: [3]

La densité d'un verre ou masse volumique représente la masse par unité de volume de ce verre exprimée en g/cm^3 . Cette grandeur permet de contrôler de façon simple la constance de la composition d'un verre. Dans la pratique, un verre contient souvent des défauts intrinsèques, des bulles ou encore des inclusions qui vont modifier les valeurs de la densité.

Au lieu d'une valeur réelle de la densité, on parlera de « densité apparente ».

Il existe deux méthodes principales de mesure de la densité : soit par poussée hydrostatique dans du tétrachlorure de carbone (CCl_4) (par immersion), soit par la méthode du pycnomètre à Hélium. Nous avons utilisé pour notre part cette dernière méthode. La mesure de la densité par la méthode du pycnomètre permet d'atteindre des valeurs de grande précision (quatrième décimale) en travaillant soigneusement. Les mesures de volume des échantillons de verres ont été effectuées sur un appareil ACCUPYC 1330 (MICROMERITICS) à déplacement d'hélium (He) (voir **figure II.7**) Le gaz est introduit avec une pression de 19,5 Pa sous température ambiante. L'échantillon pesé (masse > 1 g) est introduit dans la chambre hermétique ou cellule de mesure, accompagné d'une bille (ou de deux billes) 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.



Figure II.7: Pycnomètre à hélium Micromeritics, AccuPyc 1330 .

II.3.2 Analyse thermique (Calorimétrie différentielle à balayage) « DSC » : [5]

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°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.8**). 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.8 : Calorimétrie Différentielle à Balayage DSC SETARAM evosys.

On enregistre alors le flux thermique dégagé ou absorbé par l'échantillon. La (Figure II.9) présente une courbe DSC mesurée à l'aide d'une DSC SETARAM evosys d'un échantillon de verre d'oxyde d'antimoine.

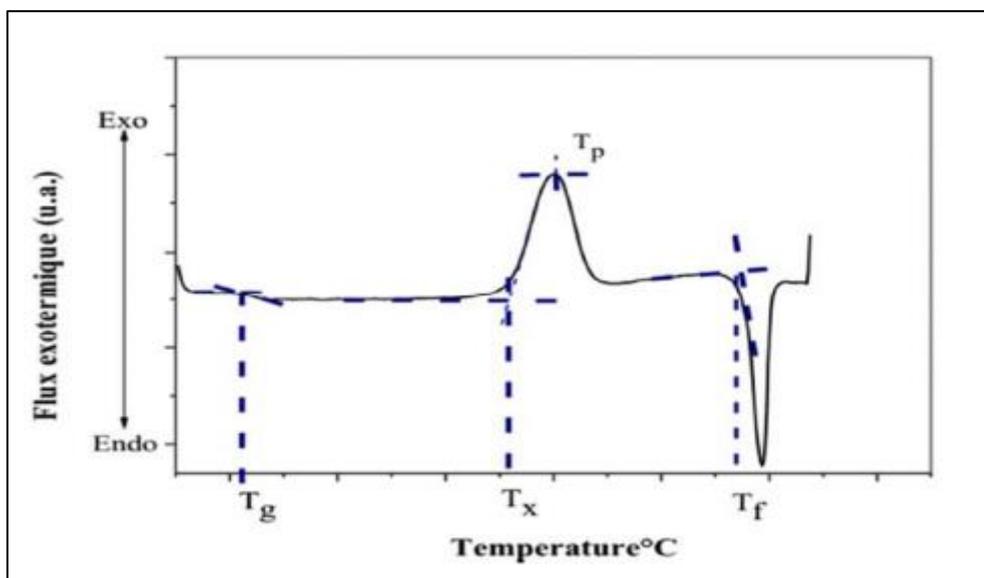


Figure II.9 : Courbe DSC d'un verre Sb₂O₃.

Dans un premier temps l'échantillon ne subit aucune transformation en absorbant la chaleur du four de façon continue (fonction de son Cp), 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 .3.3 Spectroscopie Infrarouge :

II.3.3.1 Introduction

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed infrared spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, présentes dans le matériau. [6-7]

II.3.3.2 Rappels sur la spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge permet d'obtenir des informations moléculaires car les bandes d'absorption sont directement reliées à la constante de force de liaison entre noyaux atomiques. Ce mode de caractérisation découle de la modification du moment dipolaire électrique des atomes induisant des modes de vibration caractéristiques des groupements moléculaires du réseau.

Dans le cas de matériaux vitreux, l'interprétation des spectres infrarouge s'appuie sur l'attribution des spectres de phases cristallines voisines à condition que les unités structurales, existant dans le cristal, soient de même type que celles présentes dans les verres. Dans ce cas, les spectres des verres sont généralement similaires mais avec un élargissement des bandes.

II.3.3.3 Méthode expérimentale :

Les spectres ont été réalisés en transmission infrarouges à l'aide d'un spectromètre Shimadzu. Le domaine de mesure s'étend de 4000 à 400 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} .

En pratique, on prépare des pastilles à base de bromure de potassium KBr, ou une petite quantité de matière est diluée afin d'avoir un bon signal et éviter sa saturation, donc, pour ne pas observer une accumulation de bandes d'absorption. On pèse une quantité de 200mg de fine poudre de bromure de potassium (Le bromure de potassium est préalablement placé à l'étuve du fait de son caractère hygroscopique) et on lui additionne une petite quantité de notre échantillon verre broyé. Le mélange est d'environ 1% en masse d'échantillon à analyser pour 99% en masse de KBr. On broie le mélange bien finement dans un mortier en agate puis on met le mélange dans une pastilleuse qui est introduite dans un appareil de compression ; Après avoir fait le vide, la pression appliquée est de 8 tonnes. La pastille obtenue est translucide d'environ 4 mm de rayon pour 1 mm d'épaisseur, elle est introduite dans l'appareil de mesure d'absorption dans l'infrarouge pour déterminer sa transmittance dans la région de longueur d'onde voulue. Le bromure de potassium est utilisé comme support solide puisqu'il ne présente pas de bandes d'absorption dans l'intervalle de mesure sélectionné. La position des bandes d'absorption sont exprimées en énergie (ou nombre d'onde) en cm^{-1} . [8]

II.3.3.4 Génération du spectre FT-IR

Le processus de génération du spectre de l'échantillon comporte 4 étapes (**Figure II.10**) :

1. Enregistrement d'un interférogramme simple-faisceau de référence sur le support porte échantillon
2. Enregistrement d'un interférogramme simple-faisceau de l'échantillon.
3. Transformation de Fourier inverse des interférogrammes et opérations post-Fourier.
4. Calcul du spectre d'absorbance (ou de transmittance) à partir des spectres simple faisceau.

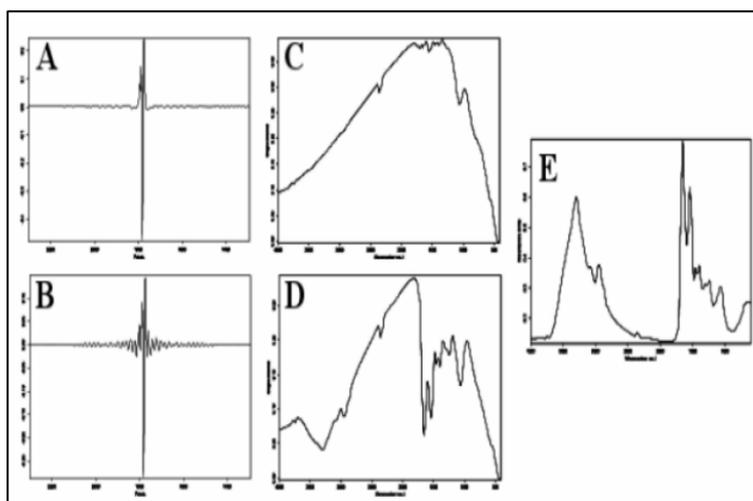


Figure II.10 : Génération du spectre FT-IR.

- (A) Interférogramme de référence.
- (B) Interférogramme échantillon.
- (C) Spectre simple faisceau de référence.
- (D) Spectre simple faisceau échantillon en transmittance.
- (E) Spectre en absorbance.

II.3.3.5 Résolution spectrale :

La notion est illustrée sur (la **figure II.11**). Un écart d entre deux bandes sur l'échelle des nombres d'onde est observable lorsqu'une modulation périodique de $1/d$ est constatée sur l'interférogramme : pour obtenir une séparation correcte de d entre deux bandes dans le domaine des nombres d'onde, il faut au minimum mesurer l'interférogramme sur une distance $x=1/d$.

Par exemple, une résolution spectrale de 4 cm^{-1} demandera au minimum un déplacement x du miroir mobile de $0,25 \text{ cm}$. En conclusion, plus on augmente le parcours du miroir mobile, plus on augmente la résolution spectrale. [9]

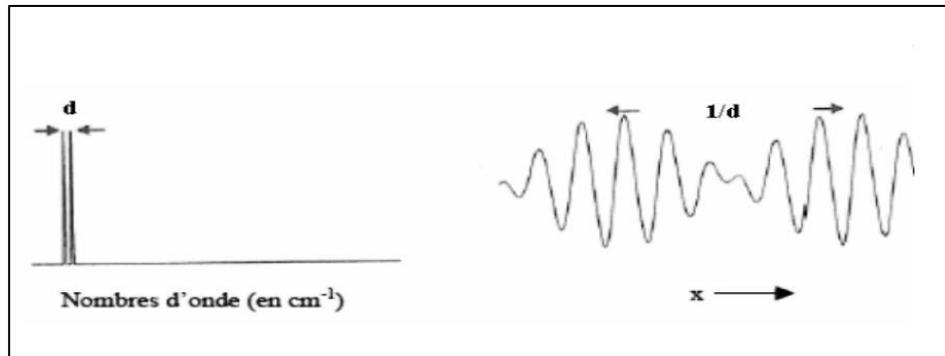


Figure II.11 : 2 signaux spectraux espacés de d et leur interférogamme.

Bibliographie

- [1] M. Makhloufi Rachid, thèse de doctorat université de Biskra, (2017) .
- [2] M. Baazouzi , Thèse doctorat de l'université de Biskra, (2014)
- [3] Houhou Salima, thèse de magister université de Biskra, (2012).
- [4] Guezzoun Hanane , thèse de magister université de ouargla.
- [5] Belhadj Asma & Hassaine Atika mémoire de mester Science de la matière Physique(2019) .
- [6] Olivier veron, Thèse école doctorale sciences et technologies université d'orléans (13 Décembre 2010).
- [7] Laurent LEPOT faculté des sciences département de chimie Académie universitaire Wallonie Europe ; université de liège(2012).
- [8] Y. Tiabi, Thèse de doctorat d'état de l'Université de Annaba, (2010).
- [9] A. EL Hajji & S.Zaydoun (U.M. V / FSR/ Master sciences analytiques. /M9 / Cours de Spectroscopie Infrarouge .

CHAPITRE III

Résultats et discussions

III.1 Introduction :

Le but de notre travail est l'étude de nouvelle matrice vitreuse à base d'oxyde d'antimoine avec addition d'un oxyde modificateur Li_2O_3 et d'un oxyde intermédiaire MoO_3 qui pourra jouer le rôle de modificateur ou formateur de verre.

Les verres étudiés ont été élaborés dans le système ternaire $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-MoO}_3$. Une série de verres dans la composition $(90-x) \text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}10 \text{Li}_2\text{O-x MoO}_3$ ont été choisis à l'étude dans ce mémoire. Les différentes mesures et caractérisations étudiées concernent :

- La densité, et les mesures optique des verres.
- Les températures caractéristiques des verres, leur critère de stabilité thermique.
- Les spectres infrarouges des pastilles de KBr.

III.2 Le domaine vitreux

L'objectif de ce travail est l'obtention de nouveaux verres à base d'antimoine et contenant d'autres oxydes (Li_2O , MoO_3). Notre étude a consisté à explorer des nouveaux domaines vitreux pour cela nous avons choisi le système ternaire $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-MoO}_3$

Le domaine vitreux dans le système ternaire $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-MoO}_3$ représenté dans la (**figure III.1**). a été déjà déterminé par M. T. Soltani [1] et S.Houhou [2] les différences étant liées au produit de départ , processus de synthèse la vitesse et de refroidissement.

Sur ce diagramme on remarque que les domaines vitreux du ternaire s'élargis vers régions riche en oxyde de molybdène jusqu'à 70% de MoO_3 .

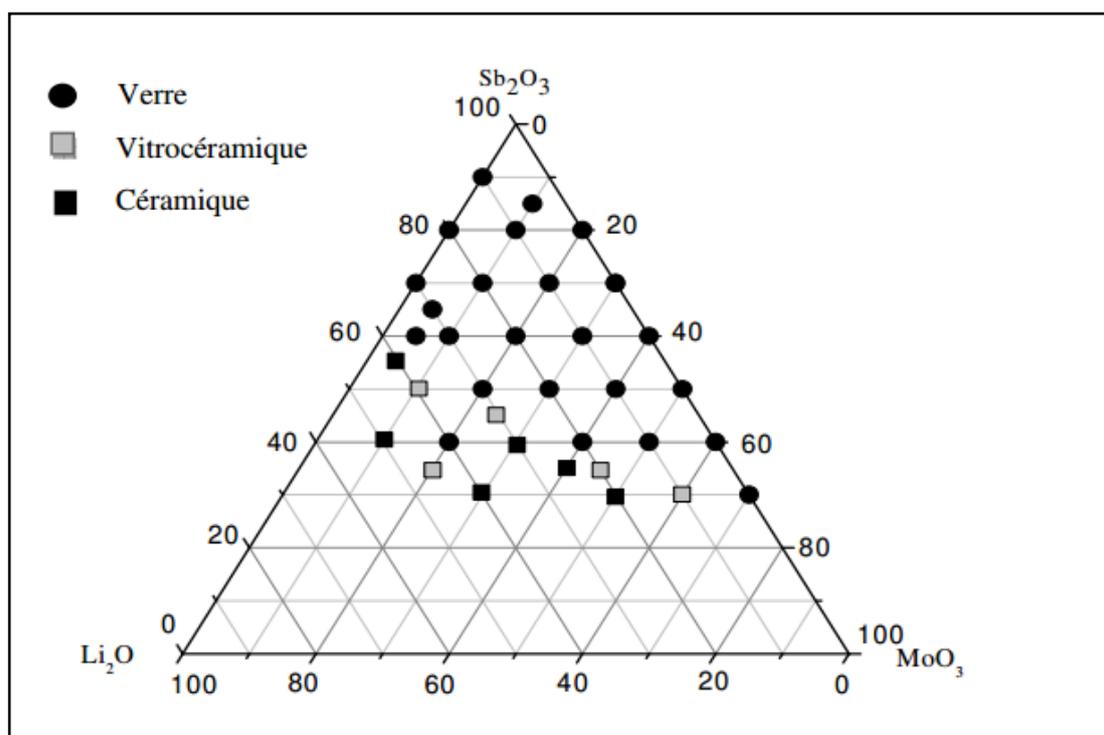


Figure III.1: Domaine vitreux du système ternaire Sb_2O_3 - Li_2O - MoO_3 .

D'abord on a synthétisé des verres massifs purs (voire le chapitre II) Les compositions ont été choisies de façon à ce que la quantité d'oxyde de lithium Li_2O présente dans le verre soit constante (10% mol). Les teneurs en Sb_2O_3 et MoO_3 sont variables. L'ensemble des points représentatifs des échantillons est ainsi repéré sur une même ligne, (diagramme ternaire Sb_2O_3 - Li_2O - MoO_3 (figure III.1)).

Alors dans le système ternaire une série des échantillons vitreux ont été préparés avec la formule générale $(90-x) \text{Sb}_2\text{O}_3$ - $10\text{Li}_2\text{O}$ - $x\text{MoO}_3$, avec $x=0,10,20,30$.

Dans le tableau suivant on présente les compositions molaires des échantillons des verres étudiés. La nomenclature choisie représente Sb_2O_3 par S, Li_2O par L et MoO_3 par M.

Tableau III.1: Composition des échantillons de verres.

Nom	% molaire en Sb_2O_3	% molaire en Li_2O	% molaire en MoO_3
SLM0	90	10	0
SLM10	80	10	10
SLM20	70	10	20
SLM30	60	10	30

Tous les verres préparés (**figure III.2**) sont transparents à la lumière et ne présentent aucunes anomalies vues au microscope optique. Leur couleur change graduellement avec l'augmentation de la quantité de l'oxyde de molybdène. Initialement, le verre de base (SLM) est de couleur jaune, puis donne une couleur de plus en plus foncée.



Figure III.2 : Photographie des échantillons du système SLM : $(90-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{Li}_2\text{O}-x\text{MoO}_3$.

III.3 Caractérisation:

III.3.1 La densité :

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

Les valeurs obtenues de la densité et du volume molaire du système ternaires sont reportées sur le (**tableaux III.2**)

Tableau III.2: la densité et du volume molaire du système ternaire SLM_x avec x=0,10,20,30

X(mol%)	d_{SLM_x} (g/cm ³)	V_m (cm ³ /mol)
0	4.9501	46.88
10	4.8925	47.15
20	4.7881	46.01
30	4.6092	44.88

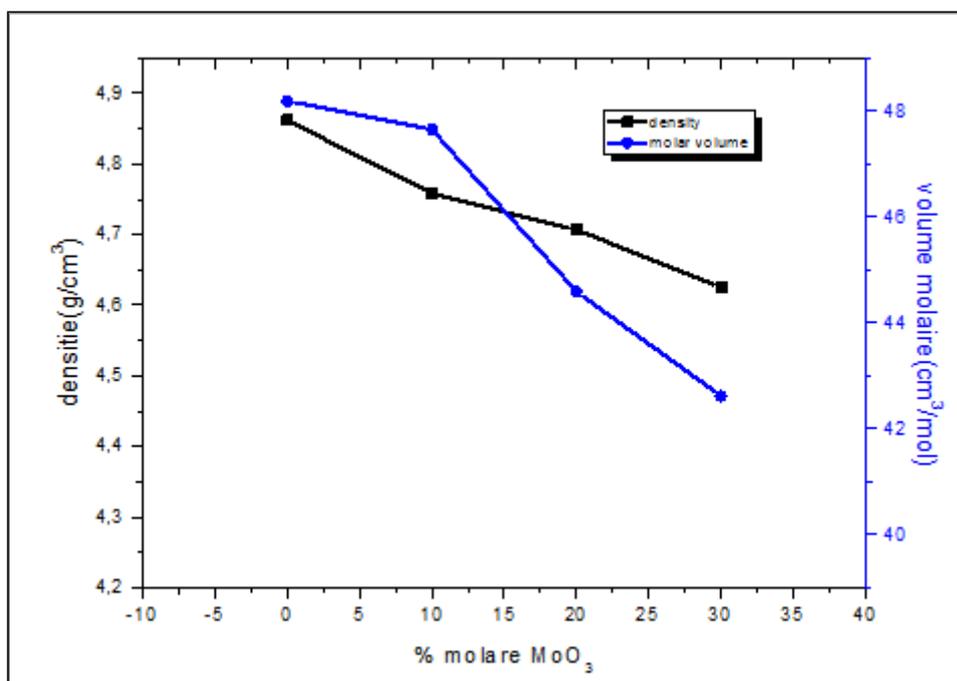


Figure III.3 : Les variations de la densité et du volume molaire de SLMx suivant la concentration en MoO₃.

La densité de Sb₂O₃ vitreux estimée à 5,05 g .cm⁻³ [4-7], est presque similaire à celle mesurée par Hasegawa et al (5,07 g cm⁻³). [8] La tendance générale est que l'incorporation de MoO₃ provoque la diminution de la masse volumique du verre. Puisque les atomes de Mo ont des rayons ioniques inférieurs à celui d'antimoine dans l'ordre $R_{Mo} (0.5 \text{ \AA}) < R_{Sb} (0.74 \text{ \AA})$, de ce fait, la densité des verres contenant MoO₃ est très basse.

En effet, la masse volumique est une grandeur sensible à l'arrangement spatial et à la nature des atomes [9]. Par conséquent, elle dépend de deux phénomènes en compétition, la masse atomique de chacun de ces constituants et le volume occupé par ces mêmes constituants.

La densité constitue également un indice du volume libre excédentaire présent dans la structure vitreuse. Une structure hautement lacunaire telle que le verre de silice qui se caractérise par un faible taux de remplissage spatial (~ 50% vide), possède une faible densité (2,2 g .cm⁻³). Par exemple, dans le verre de silice, l'addition d'oxydes alcalins engendre une augmentation de la densité du verre liée au remplissage progressif des sites vacants du réseau de la silice par les ions alcalins [10].

III.3.2 Analyse thermique :

Les températures caractéristiques des échantillons (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 par l'analyse calorimétrique différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry), son principe est donné 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 montée en température de 10°C/min sous atmosphère neutre d'argon. L'erreur de mesure des températures est estimée à moins de $\pm 2^\circ\text{C}$. Les échantillons vitreux sont broyés en poudre, puis introduit dans un creuset en aluminium qui sera scellé 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 :

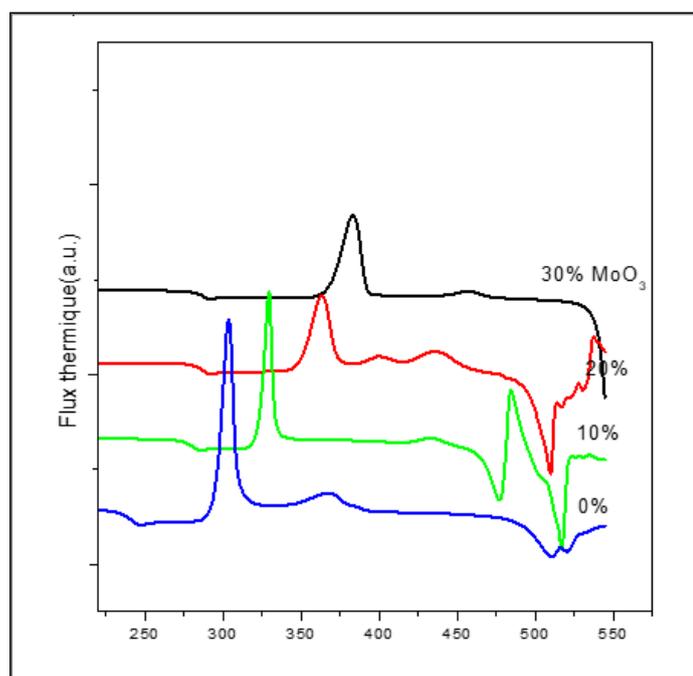


Figure III.4 : Courbes de DSC des verres SLMx x=0 10,20,30

A partir des courbes qui sont illustrées dans la (**figure III.4**), les températures caractéristiques T_g , T_p et T_x sont rassemblées dans le (**tableau III.3**), on y trouve aussi les valeurs du facteur de stabilité thermique $\Delta T = T_x - T_g$. des verres étudiés dans le système ternaire SLMx avec x=0,10,20,30 [11].

Tableau II.3: Températures caractéristiques pour compositions vitreuses dans le système $(90-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{Li}_2\text{O}-x\text{MoO}_3$.

Composition vitreuse (en % molaire)	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_x(^{\circ}\text{C})$	$T_p(^{\circ}\text{C})$	$T_x-T_g(\Delta T)(^{\circ}\text{C})$
SLML0	257	355	324	98
SLM10	268	359	328	91
SLM20	274	362	329	88
SLM30	279	380	363	101

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

En général, on sait que la température de transition vitreuse T_g dépend de la composition chimique. Un premier ensemble de mesures a été effectué en augmentant la concentration x de l'oxyde de Molybdène. La tendance générale est la croissance de la transition vitreuse avec l'incorporation de la quantité de MoO_3 , de 257°C ($x=0$) à 279°C ($x=30$). Curieusement l'évolution de la température de transition vitreuse suivant la composition n'est pas monotone. La température de transition vitreuse est plus basse que prévu pour $x=0$ et plus grande pour $x=30$. Les valeurs expérimentales sont confirmées par des mesures additionnelles, et des compositions intermédiaires sont caractérisées [12. 13]. Comme on peut le voir sur la (**figure III.4**) qui illustre l'évolution de la température de transition vitreuse en fonction de la composition, cette dernière augmente pour une concentration en Molybdène $0 < x < 30\%$ molaire.

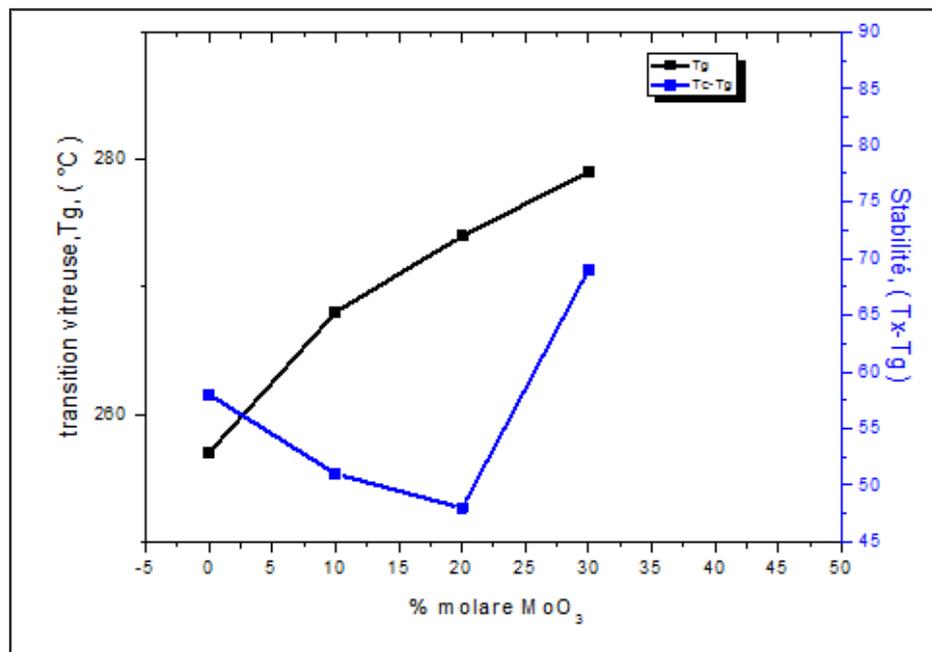


Figure III.5: Evolution de T_g et stabilité thermique en fonction de la concentration molaire de MoO_3 .

A première vue de ces valeurs, on constate que le verre $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-MoO}_3$ sont stables thermiquement, puisque les valeurs de $T_x - T_g$ est augment jusqu'à presque 100°C . Cette

observation explique la facilité d'obtention de ces verres lors de la synthèse : Les verres sont coulés sans trempe.

On constate aussi les températures de transition vitreuse des verres de $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-MoO}_3$ passe par un maximum. Les courbes de la figure III.4, illustre la variation de T_g des verres contenant 10 % mol de Li_2O . On remarque que T_g augmente presque linéairement pour MoO_3 .

L'incorporation d'oxyde de molybdène MoO_3 dans ces verres augmente sensiblement la stabilité thermique. SLM30 est le verre le plus stable ($\Delta T=100^\circ\text{C}$) ainsi, La température de la transition vitreuse augmente avec l'augmentation de MoO_3 . L'augmentation de la T_g a été toujours attribuée à la rigidité du verre [6].

On peut conclure que la substitution de Sb_2O_3 par MoO_3 améliore sensiblement la stabilité thermique ΔT . Les verres SLM sont donc des candidats potentiels pour la fabrication de fibres optiques [14].

III.3.3 Spectroscopie vibrationnelle infrarouge :

- **Spectre de transmission infrarouge :**

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

La (**figure III.6**) représente la transmission des verres du système $(90-x)\text{ Sb}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Li}_2\text{O-xMoO}_3$ dans le domaine IR.

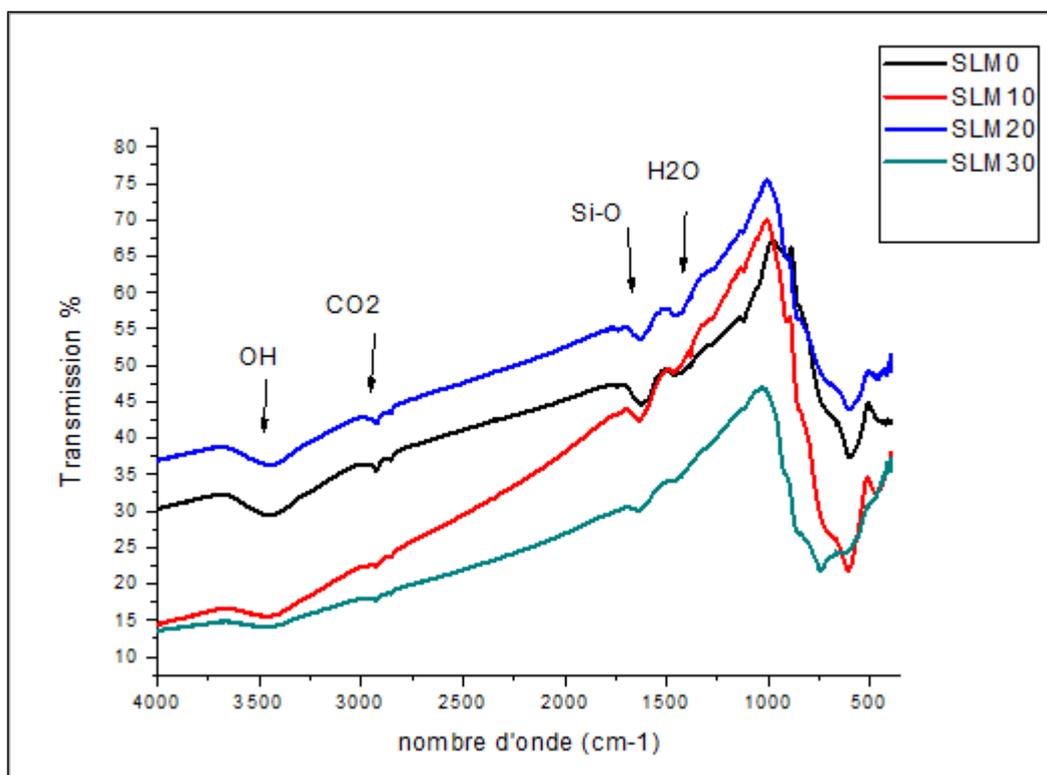


Figure III.6 : Spectres de transmission infrarouge des verres $(90-x) \text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Li}_2\text{O}_x \text{MoO}_3$.

Des bandes d'absorption peuvent être présentes dans la fenêtre de transmission des verres. Elles sont dues à des impuretés, présentes dans les éléments de départ et qui restent dans la matrice vitreuse lors de la fabrication du verre. Chaque impureté a une vibration propre et absorbe la longueur d'onde correspondante. Les principales bandes d'absorption rencontrées dans les fenêtres des verres d'oxyde sont dues à l'eau (H_2O), aux liaisons Si-O ou encore à la présence de carbone [5].

Ces verres sont transparents jusqu'à 400 cm^{-1} (**figure III.6**), ce qui est caractéristique des verres d'antimoine. Tous les spectres montrent une bande d'absorption vers 3400 cm^{-1} . Cette bande est originaire du groupement hydroxyles de type O-H présent dans les verres, qui est due à la contamination par l'eau durant le procédé. La perturbation de la transmission à 2800 cm^{-1} est due au CO_2 présent dans la cellule de mesure. L'autre bande présente à 1600 cm^{-1} est due aux vibrations Si-O, car la synthèse de ces verres a été réalisée dans un creuset en silice qui a contaminé le bain fondu. Il n'y a pas une grande différence entre ces verres.

- **Spectres infrarouge des produits de départ :**

Pour attribuer les bandes d'absorption observées sur les échantillons vitreux, on a utilisé les spectres infrarouges de l'oxyde de molybdène à l'état cristallisé comme référence et qui est donné sur la (**figure III.7**) représente les bandes de vibration de MoO_3 prise de la littérature.

Les spectres sont donnés dans la même gamme d'absorption infrarouge (FTIR), qui se situe entre 1400 et 400 cm^{-1} [15].

Par ailleurs, nous avons trouvé utile de prendre les spectres FTIR de Sb_2O_3 (poudre de départ) et Sb_2O_3 après fusion et refroidissement. Il s'est avéré que les deux spectres sont totalement différents, le premier correspond à la variété cristalline sénarmontite et le second à la valentinite. Toutes ces deux variétés ont été décrites au chapitre I. Puisque au cours du chauffage, Sb_2O_3 subit un changement de structure à une température supérieure à 600°C , soit une transition de structure de la sénarmontite à la valentinite. Les verres à base de Sb_2O_3 ont une structure vitreuse similaire à la valentinite.

Les spectres FTIR des deux variétés de l'oxyde d'antimoine Sb_2O_3 sont représentés dans La (**figure III.7**). Les deux spectres sont vraisemblablement différents. La variété de Sb_2O_3 sénarmontite (qui est la poudre de Sb_2O_3 de départ) présente les modes de vibration ν_1 (896 cm^{-1}), ν_2 (720 cm^{-1}), ν_3 (600 cm^{-1}) et ν_4 (493 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 ν_1 (690 cm^{-1}), ν_2 (539 cm^{-1}), ν_3 (590 cm^{-1}) et ν_4 (463 cm^{-1}) correspond au spectre de Sb_2O_3 valentinite .

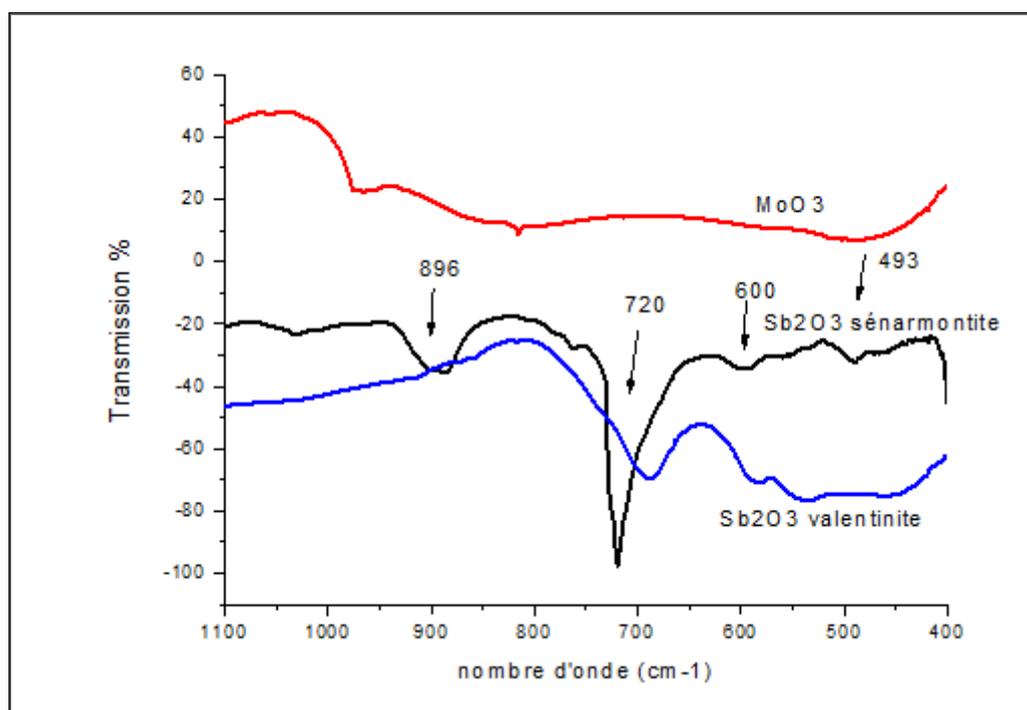


Figure III.7: spectres FTIR de échantillons de références (cristallisés). Sb_2O_3 (sénarmontite et valentinite) et MoO_3 .

Le groupe pyramidal SbO_3 possède quatre vibrations fondamentales dans la région infrarouge. Les bandes d'absorption telles que reportées dans la littérature sont les suivantes :

- ❖ ν_1 (896cm^{-1}) bande due aux vibrations symétriques d'élongations (stretching).
- ❖ ν_2 (720cm^{-1}) bande due aux vibrations symétriques de flexion (bending).
- ❖ ν_3 (600cm^{-1}) bande due aux vibrations d'élongations doublement dégénérées.
- ❖ ν_4 (493cm^{-1}) bande due aux vibrations de flexion doublement dégénérées de l'unité structurale SbO_3 .

Le verre binaire $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ (SLM0) est presque similaire à celui de l'oxyde d'antimoine pur (la poudre de départ), par contre les bandes d'absorptions sont beaucoup plus larges. L'effet d'élargissement des bandes est due à l'incorporation de l'alcalin, dans notre cas le Li_2O [2]. On observe 3 bandes centrales situées autour de 501cm^{-1} , 602cm^{-1} et 746cm^{-1} , et une quatrième bande centrée à 943cm^{-1} .

Avec l'augmentation de taux de MoO_3 dans la matrice vitreuse des modifications structurales progressives interviennent. La modification principale qui s'opère est l'élargissement léger des bandes, ce qui pourrait être un signe de la présence d'autres modes de vibrations. La bande située à 602cm^{-1} , qui a été assignée à bande de vibrations symétriques de flexion de l'unité [SbO_3] présente une dégénération qui s'installe et qui se décale vers les hautes fréquences 610cm^{-1} . Ce décalage pourra être du à la présence des modes de vibrations antisymétriques (ν_{as}) des ions condensés de MoO_4 tétraédrique.

La largeur des bandes et se déplacent vers les grands nombres d'ondes lorsque le taux de MoO_3 augmente. Cela pourra traduire la conversion des unités octaédriques [MoO_6] vers les unités tétraédriques [MoO_4].

Bibliographie

- [1] M. T. Soltani. Thèse de doctorat d'état, Université de Biskra, (2005).
- [2] M M.T. Soltani, M. Hamzaoui, S. Houhou, H. Touiri, L. Bediar, A.M. Ghemri, P. Petkova, *Acta Phys. Pol. A* 123 (2013) 227-229.
- [3] M. Iezid et al. / *J. Non-Crystalline Solids* 357 (2011) 2984–2988.
- [4] S. Houhou. Thèse de doctorat, Université de Biskra. (2012).
- [5] M. Hamzaoui, Thèse doctorat de l'université de Biskra, (2013).
- [6] M. Baazouz Thèse de doctorat L'Université MEK de Biskra (2014).
- [7] H. Hasegawa, M. Stone and M. Imaoka, *Phys. Chem. Glasses*, 19 (1978) 28.
- [8] J. A. Johnson, D. Holland, J Bland, C. E. Johnson and M. F. Thomas J. *Phys. Condens. Matter* 15 (2003) 755–764.
- [9] M. B. Volf, « Mathematical Approach to glass », *Glass Science and Technology* 9, (1988) Ed Elsevier, Amsterdam.
- [10] C. Garnier, « Verres oxyazotés de sialons monolithiques et composites particuliers à hauts modules élastiques », Thèse de l'Université de Rennes 1, (1993).
- [11] A. Dietzel, *Glastech. Ber.*, **22** (7), (1968) 41.
- [12] H. Mori, T. Kitami, H. Sakata, *J. Non Cryst. Solids*, 168 (1-2), 157 (1994).
- [13] C. Kittel, « Physique de l'état solide », 7^{ème} édition, Dunod, Paris, (1998) 539-540.
- [14] K. Ouannes, M.T. Soltani, M. Poulain, G. Boulon, G. Alombert-Goget, Y. Guyot, A. Pillonnet, K. Lebbou, *J. Alloys Compd.* 603 (2014) 132-135.
- [15] H. Touiri, Mémoire de magister de l'Université de Biskra, (2012).

Conclusion générale

Conclusion générale

L'oxyde d'antimoine qui fait partie des verres d'oxydes lourds a attiré l'attention des chercheurs par sa facilité de synthèse, leurs excellentes stabilités chimique et thermique, ainsi sa largeur de transmission infrarouge. Ce mémoire a été consacré à l'étude de verre à base d'oxyde d'antimoine dans le système ternaire $(90-x) \text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{Li}_2\text{O}-x\text{MoO}_3$, 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 Li_2O et nous avons fait le changement entre l'oxyde d'antimoine et l'oxyde de Molybdène $x=0 ; 10 ; 20$ et 30 . Cette étude nous a permis d'élaborer et mesurer quelque propriété des verres suivants :

- $90 \text{Sb}_2\text{O}_3-10 \text{Li}_2\text{O}-0 \text{MoO}_3$.
- $80 \text{Sb}_2\text{O}_3-10 \text{Li}_2\text{O}-10 \text{MoO}_3$.
- $70 \text{Sb}_2\text{O}_3-10 \text{Li}_2\text{O}-20 \text{MoO}_3$.
- $60 \text{Sb}_2\text{O}_3-10 \text{Li}_2\text{O}-30 \text{MoO}_3$.

A l'issue de ce travail les résultats obtenus pour la matrice vitreuse étudiée peuvent se résumer comme suit :

Les variations de la densité et du volume molaire sont quasi-linéaires suivant la concentration en MoO_3 . Les valeurs de la densité et du volume molaire diminuent avec la concentration en oxyde de Molybdène.

La détermination systématique des températures caractéristiques elles 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 MoO_3 est soutenue par une augmentation de T_g et le facteur de stabilité (T_x-T_g) .

La spectroscopie FTIR du verre binaire $\text{Sb}_2\text{O}_3-\text{Li}_2\text{O}$ présente 4 bandes situées autour de 501cm^{-1} , 602cm^{-1} , 746cm^{-1} , 943cm^{-1} assignées aux bandes de vibrations fondamentales de l'unité pyramidale SbO_3 similaire à la structure valentinite .

Les verres $\text{Sb}_2\text{O}_3-\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ présentent 3 bandes principales supplémentaires à 610cm^{-1} , 863cm^{-1} et 920cm^{-1} , qui peuvent être assignées respectivement aux bandes de vibrations : ν_{as} des ions de MoO_4 , ν de groupe $\text{Mo}=\text{O}$, ν_s et ν_{as} de groupe $\text{O}-\text{Mo}-\text{O}$ des unités $[\text{MoO}_6]$.

Résumé

L'oxyde d'antimoine fait parties des verres d'oxydes lourds a pris dernièrement l'intention des chercheurs par sa qualité optique optimale: indice de réfraction élevé, sa transparence dans l' infrarouge et son procédés de fabrication très aisée.

L'objectif de ce travail repose sur l'étude de la propriété physique et optique de verres ternaires de nouveaux systèmes vitreux $Sb_2O_3-Li_2O-MoO_3$, élaborés par voie classique . L'analyse DSC a montré que l'incorporation de MoO_3 fait diminuer la Température de la transition vitreuse T_g , la stabilité thermique , et la densité de la matrice vitreuse $Sb_2O_3-Li_2O-MoO_3$,l'étude vibrationnelle par la spectroscopie FTIR a montré que la structure de ces verres est basée sur des pyramides trigonale SbO_3 avec l'apparition des structure MoO_4 et MoO_6 qui augmentent la cohésion du verre .

mots clés : L'oxyde d'antimoine ; verre ; la transition vitreuse T_g ; la stabilité thermique ; la densité .

Abstract

Antimony oxide is one of the heavy oxide glasses and has recently caught the attention of researchers by its optimal optical quality: high refractive index, its transparency in the infrared and its very easy manufacturing process.

The objective of this work is based on the study of the physical and optical properties of ternary glasses of new $Sb_2O_3-Li_2O-MoO_3$ glass systems, developed by the conventional route. DSC analysis showed that the incorporation of MoO_3 decreases the glass transition temperature T_g , thermal stability, and the density of the glass matrix $Sb_2O_3-Li_2O-MoO_3$, the vibrational study by FTIR spectroscopy has shown that the structure of these glasses is based on trigonal SbO_3 pyramids with the appearance of MoO_4 and MoO_6 structures which increase the cohesion of the glass .

keywords: Antimony oxide ; glass ; the glass transition T_g ; thermal stability ; density.

الملخص

يعتبر أكسيد الأنثيموان هو من مكونات الزجاج الثقيلة، وقد جذب انتباه الباحثين مؤخرًا لجودته البصرية المثلى: معامل الانكسار العالي وشفافيته في الأشعة تحت الحمراء وعملية التصنيع السهلة للغاية.

الهدف من هذا العمل هو دراسة الخواص الفيزيائية والبصرية للزجاج الثلاثي للأنظمة الزجاجية الجديدة $Sb_2O_3-Li_2O-MoO_3$ ، المطورة بالطريقة الكلاسيكية. أظهر تحليل DSC أن دمج MoO_3 يقلل من درجة حرارة التزجيج T_g ، والاستقرار الحراري، وكثافة المصفوفة الزجاجية $Sb_2O_3-Li_2O-MoO_3$ ، وأظهرت دراسة الاهتزازات بواسطة التحليل الطيفي FTIR أن هيكل هذا الزجاج يعتمد على أهرامات ثلاثية الزوايا SbO_3 مع ظهور هياكل MoO_4 و MoO_6 التي تزيد من تماسك الزجاج .

الكلمات المفتاحية : أكسيد الانتيموان، الزجاج ، حرارة التزجيج T_g ، الاستقرار الحراري ، الكثافة .