

UNIVERSITE MOHAMED KHIDER BISKRA
FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET SCIENCES DE LA NATURE ET DE LA VIE
DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIERE



Thèse de Doctorat en Chimie

Présentée par : M. MAKHLOUFI Rachid

Intitulée

**Synthèse et caractérisation de nouveaux verres à base
d'oxysulfure d'antimoine**

Soutenue le 10 Décembre 2017 devant la Commission d'Examen :

BOUAOUD	Salah Eddine	Prof.	Univ. Oum El Bouaghi	Président
BOUTARFAIA	Ahmed	Prof.	Univ. Biskra	Directeur de thèse
MEGHEZZI	Ahmed	Prof.	Univ. Biskra	Examineur
MERAZIG	Hocine	Prof.	Univ. Constantine1	Examineur
BOUDAREN	Chaouki	Prof.	Univ. Constantine1	Examineur
POULAIN	Marcel	Prof.	Univ. Rennes1, France	Examineur

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été effectué au Laboratoire de Matériaux Photoniques de l'Université de Rennes1, France, dirigé par le Professeur Marcel POULAIN. Je le remercie de m'avoir accueilli dans son laboratoire, de ses conseils ainsi que sa grande convivialité et sa connaissance du milieu scientifique. J'aimerais exprimer ma reconnaissance de l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de participer au jury.

Je tiens à exprimer ma grande gratitude à Monsieur Ahmed Boutarfaia, Professeur à l'Université de Biskra pour avoir dirigé très judicieusement ce travail. Toutes ces compétences, ses qualités humaines, son optimisme et son amitié m'ont été d'un soutien inestimable au cours de ces années. Je le remercie pour m'avoir fait confiance et pour la grande liberté dont j'ai bénéficié pendant les années de thèse de Magister et de Doctorat.

Je remercie tout particulièrement Monsieur Salah Eddine Bouaoud, Professeur à l'université de Oum El Bouaghi d'avoir accepté la présidence du jury de cette thèse.

Que Messieurs Hocine Merazig et Chaouki Boudaren, Professeurs à l'université de Constantine1 et Monsieur Ahmed Meghezzi, Professeur à l'université de Biskra, trouvent mes plus sincères remerciements d'avoir accepté d'être membres du jury. Je les remercie vivement de l'intérêt qu'ils ont témoigné et pour le soin qu'ils ont apporté à examiner ce mémoire.

Je tiens à remercier Olivier Rastoix, ingénieur de recherche au laboratoire de Matériaux Photoniques de l'Université de Rennes1 pour son aide et sa disponibilité.

Je tiens à remercier Dr. Franck Tessier de Laboratoire Verres et Céramiques de Rennes1 pour les analyses par DRX sur poudre, et pour sa sympathie.

Je remercie Joseph Le Lannic et Isabelle Perron, Centre de Microscopie Electronique à Balayage et micro-Analyse (CMEBA) de l'université de Rennes1, pour l'imagerie et microanalyse chimique par EDS.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Marie Le Floch pour sa gentillesse et sa disponibilité lors des analyses RMN solide.

Je remercie Alain Moréac, ingénieur de recherche à l'université de Rennes1, pour les analyses en spectroscopie Raman.

J'adresse un grand merci à mes enseignants et collègues M.T. Soltani, Professeur à l'université de Biskra et M. Legouera, Professeur à l'université de Skikda pour l'amitié et pour les nuits passées en manipulations au laboratoire à Renne.

Enfin, je voudrais remercier chaleureusement les personnes qui m'ont accompagné tout au long de ce travail, qu'elles soient à Biskra ou à Rennes. Je ne me lancerai pas dans une liste exhaustive car je ne voudrais oublier aucun des ingénieurs, techniciens, doctorants, stagiaires et collègues. A vous tous, un grand Merci.

DEDICACE

À la mémoire de mon père

À ma mère,

À ma femme,

À mes filles Sirine, Narimene et Yasmine,

À mes frères et sœurs,

À toute ma famille,

À tous ceux qui me sont chers,

Témoignage de ma profonde affection

À la mémoire de Monsieur le Professeur Seïd BAHALALI

Hommage de ma profonde reconnaissance

SOMMAIRE

SOMMAIRE

INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
CHAPITRE I : MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE.	
I.1. INTRODUCTION	4
I.2. DEFINITION DE L'ETAT VITREUX	5
I.2.1. Aspect thermodynamique	5
I.2.1.1. La transition vitreuse	5
I.2.2. Aspect structural	10
I.2.2.1. Du cristal au verre	10
I.2.2.2. Solides non-cristallins : verre ou solide amorphe ?.....	12
I.3. CONDITIONS CINÉTIQUES DE VITRIFICATION	13
I.3.1. La trempe	14
I.4. CONSTITUANTS D'UN VERRE	15
I.4.1. Les formateurs de réseau	15
I.4.2. Les modificateurs de réseau	15
I.4.3. Les composés intermédiaires	15
I.5. RELATION PROPRIÉTÉS – STRUCTURE – COMPOSITION	16
I.6. LES GRANDES FAMILLES DE VERRES	18
I.6.1. Verres d'oxydes	18
I.6.2. Verres d'halogénures	18
I.6.3. Verres de Chalcogénures	19
I.6.4. Verres Métalliques	19
I.7. SULFURE ET OXYDE D'ANTIMOINE	20
I.7.1. Sulfure d'antimoine Sb_2S_3	21
I.7.1.1. Sb_2S_3 cristallin	21
I.7.1.2. Sb_2S_3 Vitreux	24
I.7.2. Oxyde d'antimoine Sb_2O_3	24
I.7.2.1. Sb_2O_3 cristallin	24
I.7.2.2. Sb_2O_3 vitreux	26
I.7.3. Kermésite Sb_2S_2O	26
I.8. RAPPELS SUR LES STRUCTURES ÉLÉMENTAIRES DES PHOSPHATES	27
I.8.1. Tétraèdres Q^3	28
I.8.2. Tétraèdres Q^2	28
I.8.3. Tétraèdres Q^1	29
I.8.4. Tétraèdres Q^0	29
Références bibliographiques	30

**CHAPITRE II : SYNTHÈSE ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES DE
CARACTERISATION**

II. 1. SYNTHÈSE DES VERRES	34
II. 1. 1. Choix du creuset	34
II. 1. 2. Produits de départ commerciaux	35
II. 1. 3. Procédure de synthèse des verres	35
II. 2. CARACTERISATION DES VERRES	37
II. 2. 1. Caractérisations thermiques.....	37
II. 2. 1. 1. Calorimétrie différentielle à balayage « DSC »	37
II.2.1.2. Températures caractéristiques : T_g , T_c , T_p et T_f	38
II.2.1.3. Critères de stabilité thermique	41
II.2.2. Caractérisation Thermo Mécanique (TMA)	42
II. 2. 3. Masse volumique « ρ »	43
II.2.4. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)	45
II.2.5. Microscopie électronique à balayage « MEB »	48
II.2.6. Spectroscopie de dispersion des rayons X «EDS »	48
II.2.7. Spectroscopie Infra rouge (FTIR)	49
II.2.8. Spectroscopie Raman	50
II.2.8.1. Principe.....	50
II.2.8.2. Préparation des échantillons	52
II.2.8.3. Conditions expérimentales d'acquisition	52
II.2.9. Résonance magnétique nucléaire	54
II.2.9.1. Principe	54
II.2.9.2. Préparation des échantillons	56
II.2.9.3. Conditions expérimentales d'acquisition	56
Références bibliographiques	58

CHAPITRE III : LES VERRES BINAIRES A BASE DE SULFURE D'ANTIMOINE

III.1. INTRODUCTION.....	60
III.2. SULFURE D'ANTIMOINE Sb_2S_3 VITREUX	61
III.2.1. Synthèse	61
III.2.2. Propriétés thermiques	63
III.2.3. Masse volumique	64
III.3. SYSTÈMES BINAIRES (100-X) $Sb_2S_3 - X M_mO_n$	64
III.3.1. Domaines vitreux	64
III.3.2. Système binaire (100-X) $Sb_2S_3 - X Cu_2O$	66
III.3.3. Système binaire $Sb_2S_3 - SnO$	69
III.3.4. Système binaire $Sb_2S_3 - Sb_2O_3$	72

III.3.4.1. Propriétés thermiques	72
III.3.4.2. Masse volumique	76
III.3.4.3. Spectroscopie Micro-Raman	78
III.3.4. Autres systèmes binaires $Sb_2S_3 - M_mO_n$	82
III.4. Systèmes binaires $Sb_2S_3 - NaPO_3$ et $Sb_2O_3 - NaPO_3$	87
III.4.1. Domaines vitreux	87
III.4.2. Propriétés thermiques	88
III.4.3. Masse volumique	91
III.4.4. Étude structurale par MAS-RMN du noyau ^{31}P	92
III.5. CONCLUSION	98
Références bibliographiques	99
CHAPITRE IV : LES VERRES TERNAIRES A BASE D'OXYSULFURE D'ANTIMOINE	
IV.1. INTRODUCTION	103
IV.2. MODE OPERATOIRE	104
IV.3. SYSTÈME TERNAIRE $Sb_2S_3 - Sb_2O_3 - ZnO$	105
IV.3.1. Domaine vitreux	105
IV.3.2. Propriétés thermiques	105
IV.3.2.1. Compositions $X Sb_2S_3 - (90-X) Sb_2O_3 - 10 ZnO$	105
IV.3.2.2. Compositions $X Sb_2S_3 - (80-X) Sb_2O_3 - 20 ZnO$	108
IV.3.3. Masse volumique	110
IV.4. SYSTÈME TERNAIRE $Sb_2S_3 - Sb_2O_3 - (\frac{1}{2}Zn, \frac{1}{2}Ba)O$	111
IV.4.1. Domaine vitreux	111
IV.4.2. Propriétés thermiques	112
IV.4.2.1. Compositions $X Sb_2S_3 - (95-X) Sb_2O_3 - 05 (\frac{1}{2}Zn, \frac{1}{2}Ba)O$	112
IV.4.2.2. Compositions $X Sb_2S_3 - (90-X) Sb_2O_3 - 10 (\frac{1}{2}Zn, \frac{1}{2}Ba)O$	114
IV.4.3. Masse volumique et dilatation thermique	117
IV.4.3.1. Compositions $X Sb_2S_3 - (95-X) Sb_2O_3 - 05 (\frac{1}{2}Zn, \frac{1}{2}Ba)O$	117
IV.4.3.2. Compositions $X Sb_2S_3 - (90-X) Sb_2O_3 - 10 (\frac{1}{2}Zn, \frac{1}{2}Ba)O$	118
IV.5. SYSTÈME TERNAIRE $Sb_2S_3 - Sb_2O_3 - V_2O_5$	120
IV.5.1. Domaine vitreux	120
IV.5.2. Propriétés thermiques	120
IV.6. SYSTÈME TERNAIRE $Sb_2S_3 - Sb_2O_3 - NaPO_3$	123
IV.6.1. Domaine vitreux	123
IV.6.2. Propriétés thermiques	124
IV.6.2.1. Compositions $05 Sb_2S_3 - (95-X) Sb_2O_3 - X NaPO_3$	124
IV.6.2.2. Compositions $10 Sb_2S_3 - (90-X) Sb_2O_3 - X NaPO_3$	126
IV.6.2.3. Compositions $15 Sb_2S_3 - (85-X) Sb_2O_3 - X NaPO_3$	128

IV.6.2.4. Compositions 20 Sb ₂ S ₃ - (80-X) Sb ₂ O ₃ - X NaPO ₃	130
IV.6.2.5. Autres compositions du système Sb ₂ S ₃ - Sb ₂ O ₃ - NaPO ₃	132
IV.6.3. Masse volumique et dilatation thermique	132
IV.6.3.1. Compositions 05 Sb ₂ S ₃ - (95-X) Sb ₂ O ₃ - X NaPO ₃	132
IV.6.3.2. Compositions 10 Sb ₂ S ₃ - (90-X) Sb ₂ O ₃ - X NaPO ₃	134
IV.7. MICROANALYSE CHIMIQUE	135
IV.8. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE	137
IV.9. SPECTROSCOPIE Micro RAMAN	139
IV.10. SPECTROSCOPIE MAS-RMN	150
IV.10.1. Effet d'oxyde d'antimoine	158
IV.10.2. Effet de sulfure d'antimoine	159
IV.11. CONCLUSION	162
Références bibliographiques	163
CHAPITRE V : ETUDE DE LA RECRISTALLISATION DES VERRES.	
V.1. INTRODUCTION	166
V.2. LA CRISTALLISATION DES VERRES	166
V.2.1. Rappels théoriques	166
V.2.2. Etude isotherme de la recristallisation	170
V.2.2.1. Détermination de l'exposant d'Avrami n	170
V.2.3. Etude pseudo-isotherme de la recristallisation	172
V.2.3.1. Détermination de l'exposant d'Avrami n	172
V.2.3.2. Détermination de l'énergie d'activation E _a	174
V.2.4. Etude non-isotherme de la recristallisation	174
V.3. RESULTATS ET DISCUSSION	177
V.3.1. Sb ₂ S ₃ vitreux	177
V.3.1.1. Détermination de l'énergie d'activation « E _a »	177
V.3.1.2. Détermination de l'indice d'avrami « n ».....	180
V.3.2. Système Sb ₂ S ₃ - Sb ₂ O ₃ – (Zn,Ba)O	184
V.3.2.1. Détermination de l'énergie d'activation « E _a »	185
V.3.2.2. Détermination de l'indice d'avrami « n ».....	186
V.3.3. Système Sb ₂ S ₃ - Sb ₂ O ₃ – NaPO ₃	193
V.3.3.1. Détermination de l'énergie d'activation « E _a »	193
V.3.3.2. Détermination de l'indice d'avrami « n ».....	194
V.4. CONCLUSION :	198
Références bibliographiques	199
CONCLUSION GÉNÉRALE	201

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale

Le verre est à notre époque un matériau omniprésent dans la vie quotidienne. Pendant des millénaires l'optique a été essentiellement concernée par le domaine visible en raison du seul détecteur existant : l'œil humain. Le verre à base de silice était le matériau couramment utilisé pour la réalisation de pièces d'optique. A cause des progrès techniques et scientifiques, les matériaux vitreux sont devenus d'un intérêt considérable dans le domaine des hautes technologies et particulièrement du transport d'informations [1-4].

Récemment, les verres d'oxydes des métaux lourds (HMOG) ont attiré un intérêt croissant à cause de leurs propriétés optiques non-linéaires [5-7]. Pendant que la plupart des études ont été concentrées sur les verres du tellurium (Te), les verres d'oxyde d'antimoine Sb_2O_3 et de sulfure d'antimoine Sb_2S_3 peuvent avoir des caractéristiques physiques semblables tout en évitant les problèmes spécifiques en rapport avec la toxicité du tellurium. Il a été trouvé que le système binaire $Sb_2S_3 - Sb_2O_3$ possède un domaine vitreux assez large (entre 0 et 80% en mole de Sb_2O_3) [8-11].

L'exploration, la détermination et la caractérisation physico-chimique de l'état vitreux dans de nouveaux systèmes complexes (à plusieurs composants) à base de sulfure d'antimoine Sb_2S_3 et à base du système binaire $Sb_2S_3 - Sb_2O_3$ font l'objet de notre travail de thèse. En effet, les travaux dédiés à ces verres sont peu nombreux alors que leurs caractéristiques semblent très attrayantes. Il semblait donc fondamental de réaliser une étude plus systématique de ces verres.

Dans le premier chapitre, nous avons présenté de façon générale l'état vitreux et les différentes familles de verre. Cette mise au point bibliographique sert de base pour une bonne compréhension de notre travail.

Le deuxième chapitre décrit les différentes techniques expérimentales de synthèse et de caractérisation utilisées pour mener à bien ce travail : élaboration, caractérisation thermique et thermomécanique, mesures spectroscopiques (FTIR, micro-Raman, MAS-RMN du noyau ^{31}P), imagerie MEB et microanalyse chimique élémentaire EDS.

Le troisième chapitre est consacré à l'exploration et la caractérisation de l'état vitreux dans des systèmes binaires oxysulfures à base de sulfure d'antimoine Sb_2S_3 . Nous avons entrepris, dans le quatrième chapitre une étude d'exploration et de caractérisation de nouveaux matériaux vitreux dans les systèmes $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{M}_m\text{O}_n$. Les propriétés physicochimiques et structurales de ces verres ont été étudiées dans le but d'estimer leur potentialité d'utilisation [12].

Enfin, le cinquième et dernier chapitre de cette thèse est dédié à l'étude du phénomène de recristallisation (dévitrification) des verres, paramètre critique pour l'élaboration des échantillons massifs, à l'aide des méthodes isothermes et non isothermes en utilisant l'analyse calorimétrique différentielle (DSC).

Références bibliographiques

- [1] I. Gutzow, J. Schmelzer. The vitreous state, Springer (1995).
- [2] H. Scholze, Le Verre : Nature, Structure et Propriétés, second ed., Institut du verre, Paris, (1981).
- [3] J. Zarzycki, Les verres et l'état vitreux, Masson, Paris, 1982.
- [4] P.H. Gaskell, Structure, glass formation and properties, Journal of Non-Crystalline Solids, 192 (1995) 9-22.
- [5] B. Dubois, H. Aomi, J.J. Videau, J. Portier, P. Hagenmuller, New oxyhalide glasses involving Sb_2O_3 , Materials Research Bulletin, 19 (1984) 1317-1323.
- [6] B. Dubois, J. Portier, J.-J. Videau, Les matériaux vitreux pour l'optique infrarouge, Journal of optics, 15 (1984) 351-356.
- [7] J.-J. Videau, B. Tsobgny, J. Portier, B. Tanguy, P. Hagenmuller, Nouveaux verres thiohalogènes de mercure et de plomb transparents dans l'infrarouge, Materials Research Bulletin, 26 (1991) 375-383.
- [8] L. Zan, L. Huang, C. Zhang, New chalcohalide glasses from the Sb_2S_3 - MX_n system, Journal of Non-Crystalline Solids, 184 (1995) 1-4.
- [9] L. Zan, J. Zhong, Q. Luo, New oxysulphide glasses from the Sb_2O_3 - Sb_2S_3 - M_xS system, Journal of Non-Crystalline Solids, 256 (1999) 396-399.
- [10] M. Guittard, A. Loireau-Lozac'h, M. Pardo, J. Flahaut, G. Lucazeau, Verres formés par les oxysulfures de terres rares Ln_2O_3 , Materials Research Bulletin, 13 (1978) 317-322.
- [11] M. Nalin, M. Poulain, M. Poulain, S.J.L. Ribeiro, Y. Messaddeq, Antimony oxide based glasses, Journal of Non-Crystalline Solids, 284 (2001) 110-116.
- [12] R. Makhloufi, A. Boutarfaia, M. Poulain, New oxysulphide glasses in Sb_2S_3 - M_mO_n and Sb_2S_3 - Sb_2O_3 - M_mO_n systems, Journal of Alloys and Compounds, 398 (2005) 249-255.

CHAPITRE I

Mise au point bibliographique

I.1. INTRODUCTION :

Le verre est un matériau fabriqué par l'homme depuis des millénaires. On trouve son usage couramment dans notre vie quotidienne, que ce soit sur nos tables, dans les bâtiments, dans l'emballage, dans l'ameublement, etc. Le verre est aussi le matériau le plus utilisé en optique. Il présente une stabilité chimique et mécanique élevée, une atténuation modérée dans le visible et le proche infrarouge ainsi qu'un indice de réfraction qui peut être facilement modifié. Ces caractéristiques en ont fait un matériau de choix pour de nombreuses applications récentes telles que les télécommunications optiques par fibres, et les lasers.

Les verres sont des matériaux amorphes, c'est-à-dire que l'invariance par translation de la structure du matériau n'est pas vérifiée à longue distance. Les solides vitreux subissent une transition vitreuse entre l'état liquide et l'état solide. Le mot "verre" a fait l'objet de définitions variées et controversées. Il est devenu de plus en plus difficile à définir étant donné le nombre de situations très diverses qu'il recouvre dans la science des matériaux.

Actuellement, des techniques de plus en plus sophistiquées sont mises au point afin d'obtenir des vitesses de trempe de plus en plus élevées et ainsi multiplier considérablement le nombre de matériaux amorphes. Les liquides en surfusion dont la viscosité, croissante à mesure que la température décroît, est devenue assez grande pour leur conférer la rigidité d'un solide. Ce dernier état de la matière est appelé : état vitreux. Il n'y a pas de discontinuité nette dans le passage de l'état vitreux à l'état liquide ; le corps subit la fusion pâteuse. Au contraire, le passage de l'état cristallin à l'état liquide est accompagné d'une brusque discontinuité de toutes les propriétés physiques du solide. C'est ce qu'on appelle précisément la fusion franche. Les applications du verre sont innombrables et sont toujours en évolutions, ils ont été ouverts par les diverses propriétés et le nombre illimité de possibilités de compositions que représente la substance verre [1-5].

I.2. DEFINITION DE L'ETAT VITREUX :

D'un point de vue scientifique, il n'est pas simple de définir la nature d'un verre. Il existe plusieurs définitions d'un matériau vitreux comme un solide non cristallin (SNC), où l'on ne différencie aucunement les verres des matériaux amorphes. De même, dire qu'un verre est un solide obtenu par figeage d'un liquide qui n'a pas cristallisé, restreint le terme verre aux seuls produits obtenus par trempe d'un liquide (diminution rapide de la température). En fait, il existe plusieurs manières de produire un verre mais la plus courante consiste effectivement à refroidir un liquide suffisamment rapidement pour que la cristallisation n'ait pas le temps de se produire. L'accroissement continu de la viscosité lorsque la température diminue a pour résultat un figeage progressif du liquide jusqu'à sa solidification finale [1-4].

D'après P. W. Anderson (Prix Nobel en 1977), la nature de la transition vitreuse est « *le problème le plus profond et le plus intéressant en physique de l'état condensé* ».

La définition la plus soutenue par la communauté scientifique verrière est celle avancée par Jerzy Zarzycki en 1982 [4]. Elle définit le verre comme étant : « ... *un solide non-cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse* ». L'état physique correspondant est appelé état vitreux. C'est un état hors d'équilibre ou état métastable. Ainsi, le verre se différencie d'un cristal par au moins deux caractéristiques fondamentales qui donnent lieu à deux approches complémentaires de l'état vitreux :

- ✎ Un aspect thermodynamique caractérisé par un excès d'énergie.
- ✎ Un aspect structural caractérisé par une perte de l'ordre à longue distance.

I.2.1. Aspect thermodynamique :

I.2.1.1. La transition vitreuse :

Ce qui caractérise les verres, c'est non seulement l'absence de cristallinité, mais surtout leur faculté de passer progressivement et réversiblement à un état de plus en plus fluide lorsqu'on élève la température.

Au cours de ce passage, on assiste à une modification des propriétés qui traduisent ce que l'on appelle la transition vitreuse, ce phénomène se produisant à une température nommée température de transition vitreuse (T_g). Ce ramollissement progressif lorsqu'on élève la température est d'ailleurs d'une extrême importance car il constitue une des propriétés fondamentales du matériau verre. La transition vitreuse se caractérise par une variation continue des paramètres thermodynamiques extensifs, tels que le volume spécifique V ou l'enthalpie H , au passage de la transition (au contraire d'une véritable transition de phase liquide-solide pour laquelle les mêmes paramètres subissent une discontinuité). A l'état vitreux, le volume diminue linéairement avec la température, autrement dit pour les verres le coefficient de dilatation thermique est constant: il ne dépend pas de la température.

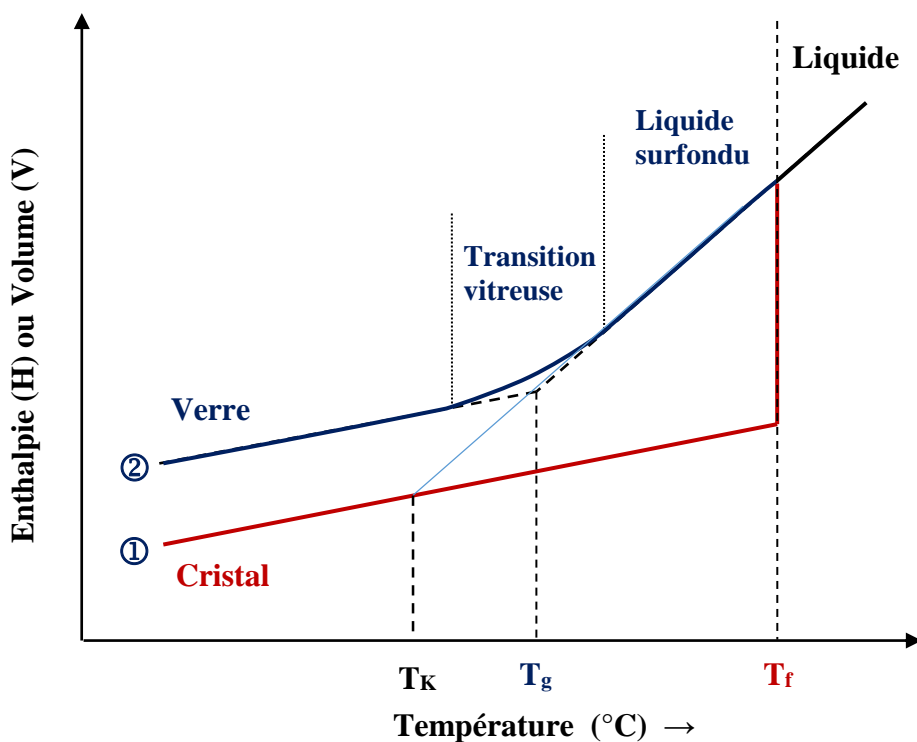


Figure I.1 : Représentation schématique de l'évolution du volume spécifique (ou enthalpie) avec la température pour un matériau cristallin et pour un verre [4, 5].

Étant donné que le verre est dans un état hors équilibre qui dépend de la vitesse de refroidissement, la température de transition vitreuse est donc considérée comme un

paramètre cinétique. Autrement dit, la température T_g sera légèrement différente selon l'histoire thermique du matériau. Comme il est illustré à la figure I.2, plus élevée sera la vitesse de refroidissement et plus élevée sera la température de transition vitreuse T_g . C'est pourquoi on préfère habituellement parler d'un domaine de transition vitreuse.

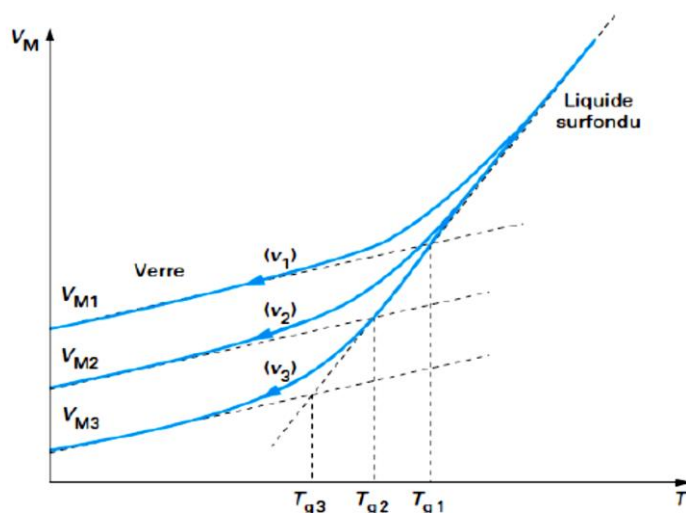


Figure I.2 : Évolution de la température de transition vitreuse en modifiant la vitesse de refroidissement ($v_1 > v_2 > v_3$) [4, 5].

La transition de fusion ou de cristallisation, par exemple, affecte des grandeurs thermodynamiques, comme le volume spécifique à pression constante ($V = (\partial G / \partial T)_p$), et donne lieu à une *transition de premier ordre* faisant intervenir l'énergie libre de Gibbs (G) et la température. Une transition thermique qui implique à la fois une chaleur latente et un changement dans la capacité calorifique du matériau.

La transition vitreuse est la température à laquelle un verre passe d'un état dur et fragile (cassant) à un état mou et souple (visqueux). Le verre subit un accroissement de sa capacité calorifique quand il subit la transition vitreuse. Comme la transition vitreuse implique un changement de capacité calorifique, mais pas de chaleur latente, cette transition est appelée *transition du second ordre*.

la transition vitreuse fait intervenir des grandeurs dérivées comme la capacité calorifique à pression constante ($C_p = -(\partial^2 G / \partial T^2)_p$). À la température T_g , on observe une discontinuité dans la capacité calorifique (C_p) et c'est pourquoi on suggère souvent la possibilité d'une pseudo-transition de phase de deuxième ordre. Par contre, la température T_g n'étant pas une valeur fixe à cause de son caractère cinétique, ceci l'empêche d'être considérée comme une véritable transition de phase d'un point de vue thermodynamique. La capacité calorifique est la quantité de chaleur nécessaire pour augmenter de un degré Celsius la température d'un gramme de matière.

On parle habituellement d'entropie résiduelle pour caractériser la transition vitreuse. Dans un verre, les contributions à l'entropie globale sont de deux types ; l'entropie configurationnelle (S_{conf}) et l'entropie vibrationnelle (S_{vib}) : $S(T) = S_{\text{conf}}(T) + S_{\text{vib}}(T)$. L'entropie vibrationnelle est directement reliée à la capacité calorifique (C_p) selon l'équation : $T dS_{\text{vib}} = C_p dT$.

Pour un cristal idéal, l'entropie globale doit normalement atteindre une valeur nulle à une température de 0 K. Ceci est dicté par la troisième loi de la thermodynamique, également connue sous le nom de principe de Nernst. Par contre, lorsqu'on soumet un verre à une température de 0 K, on mesure tout de même une entropie résiduelle. Par exemple, cette valeur est de 4 J/mol.K pour la silice. C'est à partir d'ici que le concept d'entropie configurationnelle prend toute son importance [4-7].

L'entropie configurationnelle correspond au désordre relié directement avec la structure non-cristalline du réseau. En figeant la configuration lors du refroidissement rapide d'un liquide, on gèle du même coup son entropie configurationnelle. C'est pour cette raison que la variation d'entropie configurationnelle (la pente) d'un verre devient nulle à des températures en-deçà du domaine de transition vitreuse (figure I.3).

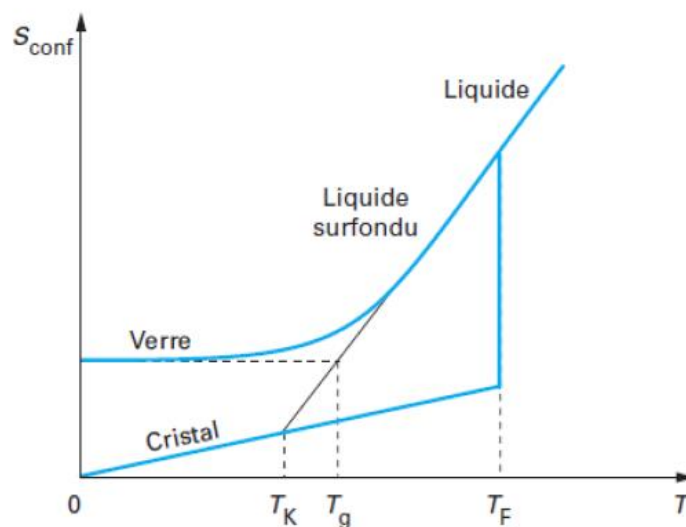


Figure I.3 : Comportement de l'entropie configurationnelle en fonction de la température pour un cristal et un verre [4, 5].

On remarque également sur la figure I.3 la présence de T_K qui correspond au prolongement de la pente du liquide surfondu. C'est la température de Kauzmann. En admettant qu'il soit possible de refroidir un liquide très lentement, on devrait s'attendre à ce que le verre atteigne une entropie équivalente à celle du cristal pour une même température, soit T_K . Ce constat thermodynamique est identifié comme étant le **paradoxe de Kauzmann**. Il n'est jamais observé puisque la transition vitreuse est un phénomène cinétique qui intervient toujours pour conserver un surplus d'entropie. Un refroidissement trop lent mènerait plutôt à la formation d'un solide cristallin.

Indépendamment de la technique de synthèse, tous les solides non-cristallins entretiennent un surplus d'énergie par rapport à la phase cristalline de la même composition. C'est un état métastable (hors équilibre) de la matière. Pour un solide amorphe dont la température augmente, on observe une cristallisation très rapide et hautement favorisée. Pour sa part, le verre a la possibilité de réduire de plus en plus sa viscosité lorsqu'on augmente sa température. Ce qu'il y a de particulier ici, c'est qu'on puisse revenir à la température initiale sans cristalliser. Ceci permet une bonne malléabilité du verre et rend possible les diverses techniques de formation de pièces sans modifier la structure interne du verre. Cette zone de travail, qui correspond à une viscosité d'environ 10^{13} Pa.s est caractéristique du verre et est possible en raison du domaine de transition vitreuse. Il faut donc substituer à la grandeur T_g

la notion d'intervalle de transition vitreuse. Ainsi le T_g n'est pas une caractéristique thermodynamique puisqu'il varie en fonction des cinétiques de trempe [4-7].

Dans la pratique courante la température de transition vitreuse T_g d'un verre est déterminée par dilatométrie, analyse thermique (DSC ou ATD) ou mesure de la conductivité. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est la méthode utilisée dans notre étude.

I.2.2. Aspect structural :

I.2.2.1. Du cristal au verre :

Un cristal possède des propriétés physiques qui dépendent de la direction d'observation ; ce phénomène caractérise l'anisotropie cristalline.

Le caractère ordonné, donc périodique, à l'échelle atomique ou moléculaire est le critère de l'état cristallin. L'arrangement ordonné périodique de la matière cristalline à l'échelle microscopique (c'est-à-dire à l'échelle des dimensions atomiques et moléculaires, soit quelques angströms) a pour conséquence l'anisotropie de la matière cristalline. Elle entraîne aussi, le plus souvent, des propriétés de symétrie qui peuvent être décrites à l'échelle microscopique (symétrie de position) et qui se manifestent à l'échelle macroscopique dans les propriétés physiques des cristaux (symétrie d'orientation). Un cristal est caractérisé par un ordre à longue distance. Il est donc possible de réduire la description structurale d'un solide cristallin à un volume unitaire appelé maille élémentaire qui translatée dans les trois directions de l'espace génère le cristal macroscopique. L'obtention d'un diagramme donnant l'intensité des raies de diffraction en fonction de l'angle d'incidence θ permet de déduire la structure du solide étudié. Les cristallographes utilisent la technique de diffraction des rayons X pour déterminer la maille élémentaire d'un cristal (position des pics de diffraction) ainsi que la position des atomes dans la structure (intensité des raies de diffraction).

Un solide possède deux possibilités d'arrangement : ordonné ou désordonné, c'est-à-dire cristallins ou non-cristallins. Un solide cristallin se caractérise par un réseau d'atomes répétant régulièrement le même patron en coordination et en translation, c'est-à-dire à courte et à grande distance, respectivement (figure I.4a). À l'opposé, le solide non-cristallin démontre plutôt une absence de périodicité sur de grandes distances tout en conservant un ordre à courte distance (figure 1.4b). Dans les deux cas, les cations (en bleu) sont toujours

entourés de trois ou quatre anions (en rouge) alors que les anions sont entre deux cations : c'est l'ordre à courte distance. La formation d'un solide non-cristallin est fortement favorisée en présence de liaisons fortes.

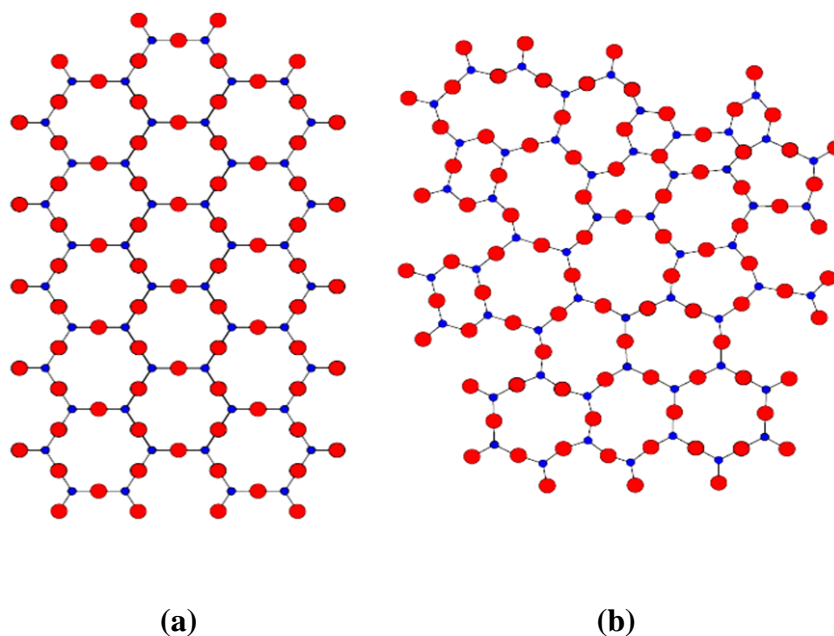


Figure I.4 : Représentation schématique d'un réseau cristallin SiO_2 (a) et d'un réseau non-cristallin SiO_2 (b). Les deux réseaux sont présentés en deux dimensions [4, 5].

La principale caractéristique structurale d'un réseau vitreux est l'absence d'ordre à longue distance. Un rayonnement X sera ainsi diffusé de façon équivalente selon toutes les directions de l'espace. Le diagramme de diffraction X d'un verre est caractérisé par la présence de un ou plusieurs bosses (dômes ou halos de diffusion), dus à un ordre à courte distance entre les différents éléments du verre. La figure I.5 montre les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus pour un matériau cristallisé et pour un matériau vitreux de même composition chimique.

Certains auteurs, dont Arun K. Varshneya [8], résument ce phénomène en stipulant qu'un verre possède la structure d'un liquide à l'état solide. Cette définition affirme assez bien la non-cristallinité du verre mais ne permet de les distinguer des matériaux amorphes. Les solides non-cristallins se divisent en deux grandes familles : les solides amorphes et les verres. Il est donc pertinent de démontrer la différence entre ces deux familles qui sont

pourtant très proches l'une de l'autre. Il est à noter que la différenciation entre ces deux familles de solides non-cristallins demeure très délicate encore aujourd'hui.

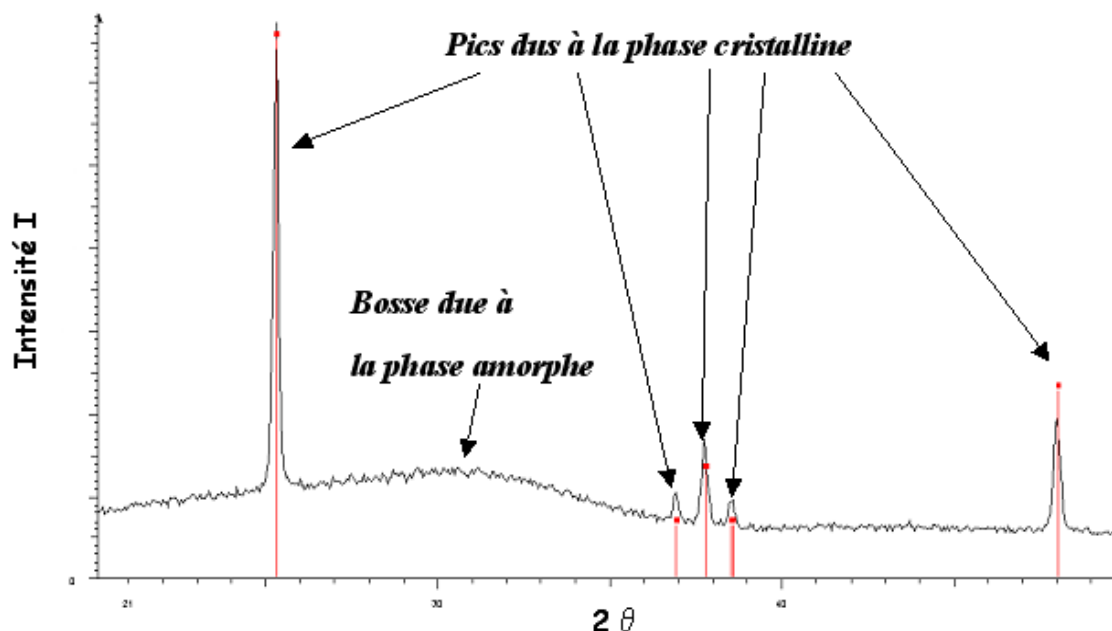


Figure I.5 : Diffractogramme de poudre d'un mélange de composés cristallin et amorphe.

I.2.2.2. Solides non-cristallins : verre ou solide amorphe ?

En 1996, un article de P.K. Gupta [9] propose de faire la lumière sur les deux différentes classes de matériaux non-cristallins en se basant sur des concepts topologiques édifés par Zachariasen en 1932 [1]. Plus spécifiquement, ces concepts sont fondés sur la comparaison des ordres à courte distance.

Pour qu'une substance particulière soit un bon formateur non-cristallin, elle doit former un réseau tridimensionnel sans périodicité à l'infini et posséder une énergie de réseau comparable à celle du cristal correspondant. Pour que cette énergie de réseau soit dite comparable, il faut que la coordination, donc l'**ordre à courte distance** (OCD), soit comparable. On préfère généralement utiliser le terme OCD puisqu'on s'en remet à une

moyenne de coordination plutôt qu'à une coordination précise. En se basant sur la différenciation qui a été faite précédemment entre le solide cristallin et le non-cristallin, ainsi qu'avec la condition proposée par Zachariasen [1], on peut énoncer les règles suivantes :

(1) $OCD(\text{solide non-cristallin}) = OCD(\text{cristal})$;

(2) Le réseau d'un solide non-cristallin est désordonné.

Si les conditions (1) et (2) ne sont pas respectées, le solide sera cristallin. Les critères de la non-cristallinité d'un solide étant maintenant établis, on peut mettre l'accent sur la différenciation d'un verre et d'un solide amorphe. Toujours d'un point de vue topologique, le verre doit aussi respecter une troisième condition supplémentaire :

(3) $OCD(\text{verre solide}) = OCD(\text{verre liquide})$.

Cette dernière condition est assez intuitive lorsqu'on considère un verre obtenu par la technique de fusion/refroidissement. Celle-ci implique le figeage dans le temps de la structure et des contraintes d'un liquide menant à un état métastable. La condition (3) s'observe aussi pour les verres formés par déposition en phase vapeur ou encore en sol-gel. Dans le cas où la troisième condition ne serait pas respectée, on parlerait alors d'un solide amorphe.

I.3. CONDITIONS CINÉTIQUES DE VITRIFICATION :

Un liquide refroidi ne donnera un verre que si la cristallisation est évitée. Il y a deux grandes étapes au cours de la cristallisation :

- ✎ la nucléation ou germination : formation de germes de très petites tailles
- ✎ la croissance cristalline : grossissement des germes

Les vitesses de germination et de croissance dépendent de la température (figure I.6). La germination est nécessaire pour que la cristallisation progresse. Si les deux courbes ne se recouvrent pas ou si elles se recouvrent très peu (figure I.6a), il n'y a pas de cristallisation. Plus le chevauchement est important (figure I.6b) et plus il sera difficile de former un verre ; c'est-à-dire que la nucléation et la croissance se feront de façon instantanée. Un scénario

comme la figure I.6b nécessite une vitesse de refroidissement extrêmement grande pour former un verre [4-7].

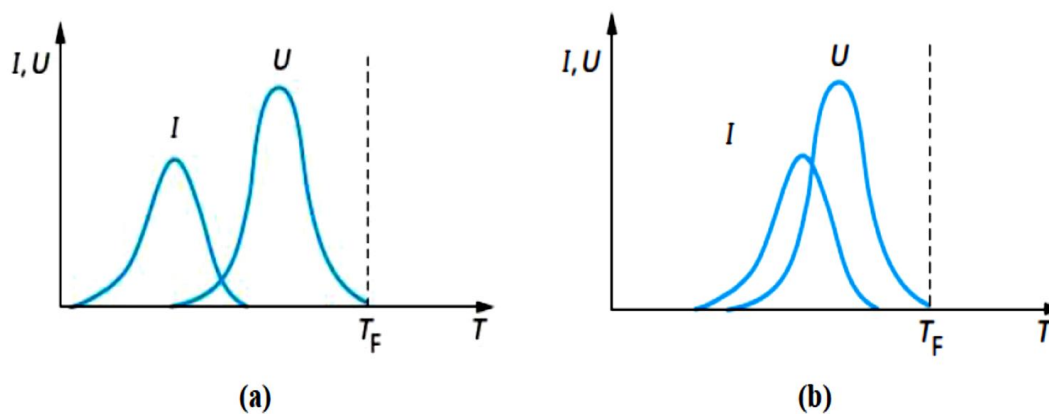


Figure I.6 : Exemples de courbes de vitesse de nucléation (I) et de vitesse de croissance (U) pour deux matrices vitreuses différentes.

Mêmes si ces notions théoriques ne permettent pas de quantifier la vitesse de refroidissement qu'il faut appliquer pour former un verre, elles facilitent la compréhension du phénomène de la cristallisation. Dans le cas de la formation de cristaux menant à des vitrocéramiques, c'est-à-dire la coexistence d'une phase vitreuse et de cristallites, les phénomènes de nucléation et de croissance doivent être bien connus. Le dernier chapitre de cette thèse sera consacré à l'étude de la dévitrification de certaines compositions vitreuses.

Dans la pratique, la cristallisation se produit essentiellement à partir d'impuretés et également à partir de la surface ; on parle alors de cristallisation hétérogène. Afin d'éviter la cristallisation, on prendra soin de limiter la présence d'impuretés, comme des poussières.

I.3.1. La trempe :

La vitrification d'un matériau est étroitement liée à la vitesse de trempe. Ces vitesses varient suivant la méthode de trempe utilisée. Le fait qu'une substance va ou ne va pas former un verre dépendra non seulement de sa composition chimique, mais aussi de la vitesse à laquelle le liquide sera refroidi, c'est à dire de la vitesse de trempe. La trempe, c'est donc

le fait de bloquer le désordre structural d'une phase liquide : en fait, on effectue la trempe d'un liquide surfondu, c'est à dire d'une phase liquide à une température où elle devrait être solide.

Pour une vitesse extrêmement faible, aucun matériau ne formera un verre. La réciproque n'est pas vraie : il n'est pas certain que n'importe quel matériau puisse être vitrifié en employant une vitesse de refroidissement élevée. En tout état de cause, la vitesse de refroidissement dépend d'un certain nombre de facteurs (diffusivité thermique, forme géométrique, conditions de surface, etc.), et en premier lieu du volume de l'échantillon. Il est donc nécessaire en parlant de possibilité de vitrification d'en préciser les conditions et en particulier la masse de produit sur laquelle on opère. Dans certains cas (silicates par exemple), un simple refroidissement à l'air du solide fondu est suffisant ; dans d'autres, une trempe beaucoup plus énergétique est nécessaire pour éviter la recristallisation.

Ainsi pour éliminer les contraintes engendrées par un refroidissement, le verre est stabilisé à une température inférieure à son T_g mais comprise dans l'intervalle de transition vitreuse. Habituellement cette température est prise égale à $T_g - 50\text{ °C}$.

I.4. CONSTITUANTS D'UN VERRE :

Trois grandes catégories de constituants peuvent intervenir dans la composition d'un verre :

I.4.1. Les formateurs de réseau : Ce sont des composés à caractère covalent tels les oxydes ou sulfures de silicium, de bore, de phosphore ou de germanium etc... Généralement ils donnent seuls facilement des verres.

I.4.2. Les modificateurs de réseau : Ce sont des composés qui ont un caractère ionique marqué, on peut citer en particulier les oxydes ou les sulfures alcalins, alcalino-terreux ou de métaux de transition. Ils sont incapables de former par eux-mêmes un réseau vitreux mais sont susceptibles de réagir avec les formateurs et de s'incorporer dans leur réseau en le modifiant considérablement.

I.4.3. Les composés intermédiaires : ils peuvent être introduits dans un réseau vitreux si celui-ci contient déjà un formateur et un modificateur et à cette condition seulement.

I.5. RELATION PROPRIETES – STRUCTURE – COMPOSITION :

Les relations entre propriétés, structure et composition chimique sont depuis toujours au cœur de la recherche sur la matière.

Les propriétés de la matière condensée peuvent être étudiées en utilisant plusieurs techniques. Habituellement, l'application de différentes techniques sur le même échantillon est utile pour obtenir des informations complémentaires afin d'avoir une image complète de la matière.

Le monde du verre est largement dominé par des matériaux à base d'oxydes en particulier la silice, cependant, quelques matériaux solides hors d'équilibre ont pu être identifiés, étudiés et certains ont même donné naissance à des produits industriels. Chacun sait que la naissance d'un verre se produit dans le liquide quand, par le jeu de liaisons chimiques complexes, celui-ci est le lieu de polymérisation dont le premier effet est l'augmentation de la viscosité. Dans ce milieu associé les atomes perdent leur degré de liberté, leur mobilité et la tendance à la recombinaison est ralentie au point que la température baissant, la viscosité devient infinie donnant naissance à ces solides hors d'équilibre, étranges, prêt à changer de statut thermodynamique par cristallisation partielle ou totale.

La principale motivation pour travailler avec les verres est en lien avec leurs propriétés de transparence dans l'infrarouge (IR). Les applications dans ce domaine peuvent être rangées en deux catégories : l'optique active ou passive. Dans le domaine de l'optique active, la basse énergie de phonon des verres permettant d'obtenir un rendement quantique important pour les terres-rares et rend ces matériaux pertinents pour une utilisation en tant qu'amplificateur optique ; Les applications passives sont, quant à elles, liées à la transparence exceptionnelle de ces matériaux dans le moyen infrarouge (mIR), telles que la réalisation de lentilles pour des caméras à vision nocturne, de guides d'onde planaires pour l'optique intégrée ou de capteurs infrarouge. La figure I.7 illustre la fenêtre de transmission optique des trois grandes familles de verre : Oxydes, Fluorures et Chalcogénures. Le tableau I.1 comparatif qui suit résume les énergies de phonon de différentes familles de verres optiques.

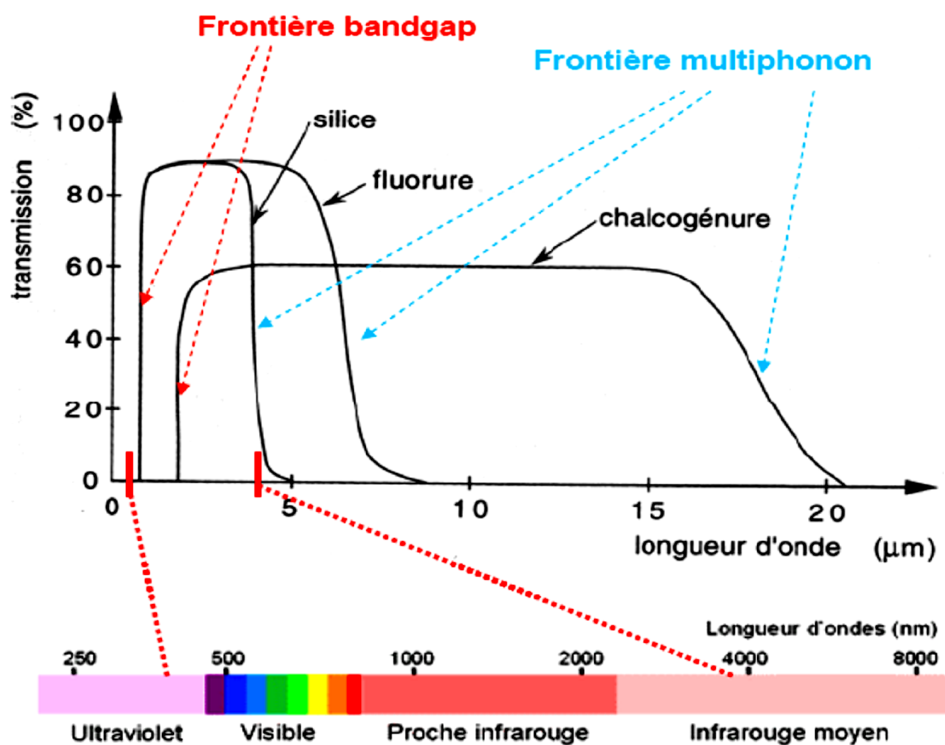


Figure I.7 : Fenêtre de transmission optique des trois grandes familles de verre : Oxydes, Fluorures et Chalcogénures.

Tableau I.1 : Énergie du phonon (Coupe multiphonons) de différentes familles de verre.

Famille de verre	Energie phonon (cm ⁻¹)
Borates	1400
Phosphates	1200
silicates	1100
Germanates	900
Tellurates	700
Fluorures	550
Chalcogénures	350

I.6. LES GRANDES FAMILLES DE VERRES :

I.6.1. Verres d'oxydes :

Les verres d'**oxydes** constituent la plus grande famille de verres industriels. Le constituant majoritaire est la silice SiO_2 [10]. Les verres silicatés sont structurellement constitués de chaînes de tétraèdres SiO_4 de ces verres est la silice SiO_2 plus ou moins réticulées en fonction de la composition du mélange de départ. Par rapport à la silice pure, pour laquelle le réseau est tridimensionnel, l'apport d'oxygène grâce à l'introduction de divers oxydes tels Na_2O , BaO , CaO , PbO , permet d'ouvrir le réseau et les cations viennent alors se placer en positions interstitielles entre les chaînes. Ces constituants sont appelés les modificateurs du réseau vitreux. La plupart des verres techniques sont des verres multicomposants complexes optimisés pour résister à la cristallisation et aux chocs thermiques. Le Pyrex, par exemple, est formé à partir d'une dizaine d'oxydes, comme B_2O_3 , Al_2O_3 , ... Le principal handicap des verres d'oxydes est leur transmission infrarouge se limitant à la région spectrale autour de $3 \mu\text{m}$. Au-delà de cette longueur d'onde ces verres sont opaques et ne peuvent donc être utilisés dans le domaine du moyen infrarouge. C'est notamment pour combler cette lacune, qu'un grand nombre de compositions plus exotiques, c'est-à-dire non oxyde, ont été testées.

I.6.2. Verres d'halogénures :

Les verres d'**halogénures** (fluorures, chlorures, bromures, iodures) forment une famille de verres. La principale motivation lors de cette recherche est de diminuer l'énergie de l'absorption multiphonons en introduisant des éléments dont les masses atomiques sont supérieures à celles de l'oxygène. Le cas des verres de **fluorures** [11-15] est bien représenté par des compositions complexes dont le fluorure de zirconium ZrF_4 est l'élément formateur clé. Le verre ZBLAN (à base de Zr, Ba, La, Al, Na) a une énergie de phonon plus basse que la silice et transmet la lumière de l'UV jusqu'à $7 \mu\text{m}$ et permet la production de guides d'onde opérant dans cette fenêtre optique. Dopés par des terres rares ces verres ont conduit à la fabrication de fibres lasers et d'amplificateurs optiques inédits. Cependant, ces verres présentent tous à des degrés divers, des faiblesses majeures qui limitent leurs utilisations.

D'abord la relative faiblesse de la liaison M-X comparée aux liaisons M-O ou M-OH rend ces verres hygroscopiques. Ils ont une température de transition vitreuse T_g basse comparée à la silice et un coefficient d'expansion thermique élevé qui les rend sensibles aux chocs thermiques. Enfin leur caractère ionique accroît la compétition verre/cristal, il est donc nécessaire de les tremper fortement ce qui limite la possibilité de former des blocs de grandes tailles.

I.6.3. Verres de Chalcogénures :

La dernière famille de verres pour l'optique est formée par les éléments **chalcogènes** tels que le soufre S, le sélénium Se ou le tellure Te. Ces verres chalcogénures forment en combinant ces éléments avec leurs voisins du tableau périodique par exemple As, Sb, Ge, etc. Ayant des électronégativités identiques ces réseaux polymériques ont un caractère covalent et selon les associations la dimensionnalité de la charpente est 1D, 2D ou 3D ce qui influe directement sur la température de transition vitreuse T_g qui dans le cas des verres de chalcogénures varient de quelques dizaines de degrés jusqu'à 350 °C maximum. Ces verres ont des énergies de band-gap faibles ($E_g \leq 2$ eV) et sont opaques dans le visible. Par contre, ces verres noirs transmettent loin dans l'infrarouge par exemple jusqu'à 12 μm pour les **sulfures**, 16 μm pour les **séléniures** et plus de 20 μm pour les **tellurures**. Ils couvrent les régions stratégiques des deux fenêtres atmosphériques 3-5 μm et 8-12 μm et constituent des matériaux adaptés à la fabrication d'optiques moulées pour caméras infrarouges [16-18].

I.6.4. Verres Métalliques :

Notons par ailleurs que certains mélanges de métaux à l'état liquide peuvent être transformés en verre par trempe rapide [19-21]. Les verres métalliques ont fait l'objet de nombreuses recherches en raison de leur caractère légèrement ductile qui les différenciaient des verres usuels qui ont un comportement fragile. Les verres métalliques fabriqués à partir de l'état fondu par trempe rapide ont été découverts en 1960 [19]. En raison de leur haute vitesse critique de trempe (10^4 à 10^6 K/s), seuls, des rubans d'une épaisseur maximale d'environ 0,1 mm ont pu tout d'abord être élaborés. Plusieurs séries de verres métalliques ont pu être élaborées à partir de métaux de transition (Cu-Zn, Cu-Ti, Ni-Ti). Extrêmement difficiles à élaborer, les seules mises en forme possibles sont les fils et des bandes continues.

Les verres métalliques possèdent une structure de type compacte désordonnée, ils ont des propriétés mécaniques particulièrement remarquables, leur résistance mécanique est plus élevée que celle des phases parentes cristallisées, la ténacité est élevée et des effets de plasticité apparaissent autour de la transition vitreuse. L'une des propriétés les plus intéressantes de ces verres est leur haute résistance à la corrosion due à l'absence des dislocations ou des joints des grains ; C'est pourquoi, ils peuvent être utilisés comme revêtement anticorrosion par vitrification superficielle par laser. Ils sont également utilisés pour leurs propriétés magnétiques, puisqu'ils ont peu de pertes par hystérésis et une grande perméabilité,

Les alliages amorphes dotés d'une grande aptitude à la vitrification obéissent à des règles semi-empiriques :

- ✎ plusieurs composants (au moins 3 et très souvent 5) sont requis.
- ✎ différence de taille atomique d'au moins 12 % entre les constituants principaux.
- ✎ eutectiques profonds dans les diagrammes de phase des alliages afin de freiner les mouvements atomiques.
- ✎ énergie de mélange négative entre les principaux éléments.

La recherche du matériau transmetteur idéal pour l'optique IR, utilisable sous forme de fibre ou massive, d'élaboration simple et résistant à l'humidité atmosphérique reste donc d'actualité ; la filière verre semble à l'heure actuelle la plus prometteuses. Pour cette raison, Ils appartiennent de nouveaux verres mixtes [22-27] : Oxyhalogénures, Oxysulfures, Chalcohalogénures, etc.

I.7. SULFURE ET OXYDE D'ANTIMOINE :

Dans la nature, on trouve l'antimoine en combinaison avec de nombreux éléments, les minerais les plus communément rencontrés étant la stibnite (Sb_2S_3), la kermésite ($\text{Sb}_2\text{S}_2\text{O}$), la sénarmontite ($\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$) et la valentinite ($\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$). Le tableau I.2 rassemble quelques caractéristiques des minerais les plus communément rencontrés de l'antimoine.

Tableau I.2 : Caractéristiques des minerais les plus communément rencontrés de l'antimoine [28, 29].

Composé	T _f (°C)	T _{éb} (°C)	Densité	ΔG ^o _f (kJ/mol)	Dureté "Mohs"
α-Sb ₂ O ₃	656	1550	5,50	-633	2 à 2,5
β-Sb ₂ O ₃	-	-	5,76	-626	2,5 à 3
Sb ₂ S ₂ O	517	-	4,8	-406	1 à 1,5
Sb ₂ S ₃	550	1150	4,63	-150	2

I.7.1. Sulfure d'antimoine Sb₂S₃ :

I.7.1.1. Sb₂S₃ cristallin :

Les études archéologiques et historiques s'accordent à l'utilisation de l'antimoine et de ses minerais sulfurés par l'homme depuis au moins 6 000 ans. Dans l'antiquité les nations orientales utilisaient le sulfure d'antimoine (Sb₂S₃), minéral le plus commun, non comme agent de travail mais comme objet de toilette : les femmes embellissaient leurs yeux à l'aide de la poussière noire du minéral. Cet emploi comme khôl ou fard à paupière fut par la suite emprunté par les grecs et les romains qui l'appelèrent *stibium*. Cette appellation a généré le nom de stibine pour ce minéral ainsi que symbole chimique Sb de l'antimoine.

La stibine est une espèce minérale composée de sulfure d'antimoine (Sb₂S₃), mais on peut aussi l'obtenir par synthèse. On l'utilise en pyrotechnie, dans la fabrication des allumettes et des explosifs, comme pigment et plastifiant dans l'industrie du caoutchouc. La stibine (stibnite), cristallise dans le système orthorhombique en cristaux prismatiques et aciculaires, allongés (figure I.8). La stibine existe dans des filons spéciaux de quartz comme principale composante, habituellement aurifère ; on la trouve également dans certains gisements hydrothermaux de minéral de plomb et d'argent. Elle est souvent accompagnée par le cinabre, l'orpiment et le réalgar. Mais les grands gisements de stibine dans le monde résultent du remplacement métasomatique des calcaires et des schistes, comme au Mexique (San José del Oro), en Algérie (Hamman Meskoutine), et en Chine (Si-Kvan-Tchan, dans la province du Kiang Si) [30, 31].



Figure I.8 : Cristaux aciculaires de stibine.

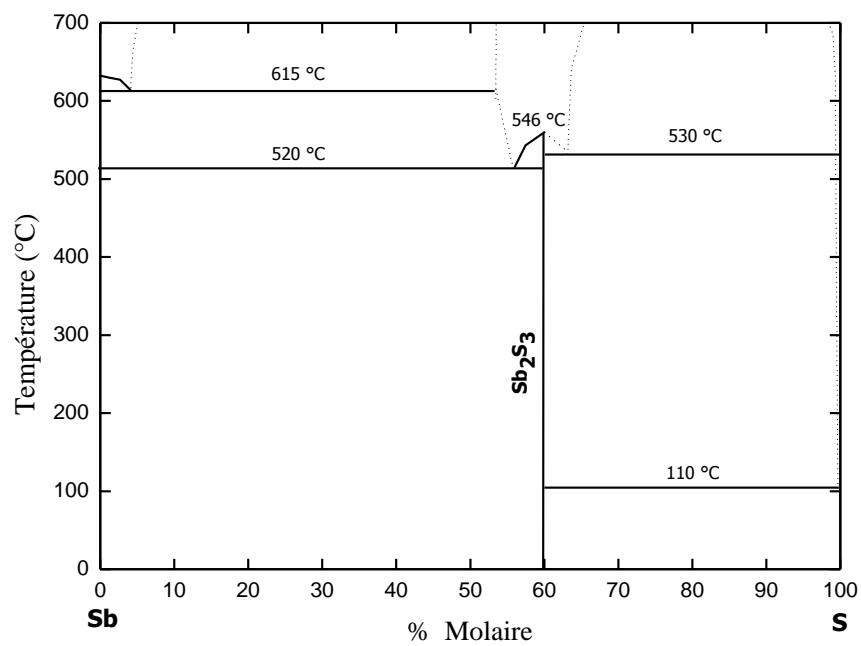


Figure I.9 : Diagramme de phases du système binaire Sb-S [32].

Le diagramme de phase ne donne aucune indication sur la cinétique des transformations. De la même façon, il ne permet pas de représenter les transitions vitreuses. Ainsi le diagramme de phase ne renseigne que sur la présence des phases à l'équilibre thermodynamique, en fonction de la composition et de la température. Comme indiqué en figure I.9, le système binaire à deux composants, Sb–S, subit une réaction chimique pour former le composé défini Sb_2S_3 nommé sulfure d'antimoine. Le composé formé possède un point de fusion congruente $T_f = 546\text{ }^\circ\text{C}$.

Le trisulfure d'antimoine (Sb_2S_3) appartient à la famille A_2X_3 ($\text{A} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$ et $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) de chalcogénures en couches, semi-conducteurs avec des propriétés thermoélectriques remarquables. Sb_2S_3 , connu sous sa forme minérale la stibnite, cristallise dans le système orthorhombique avec le groupe d'espace Pnma [33] (Figure I.10). En particulier, Sb_2S_3 est un semi-conducteur avec une bande interdite directe proche de 1,75 eV qui peut être exploitée dans un large domaine d'applications, telles que les cellules photovoltaïques, appareils optoélectroniques, piles à combustible ou capteurs de gaz.

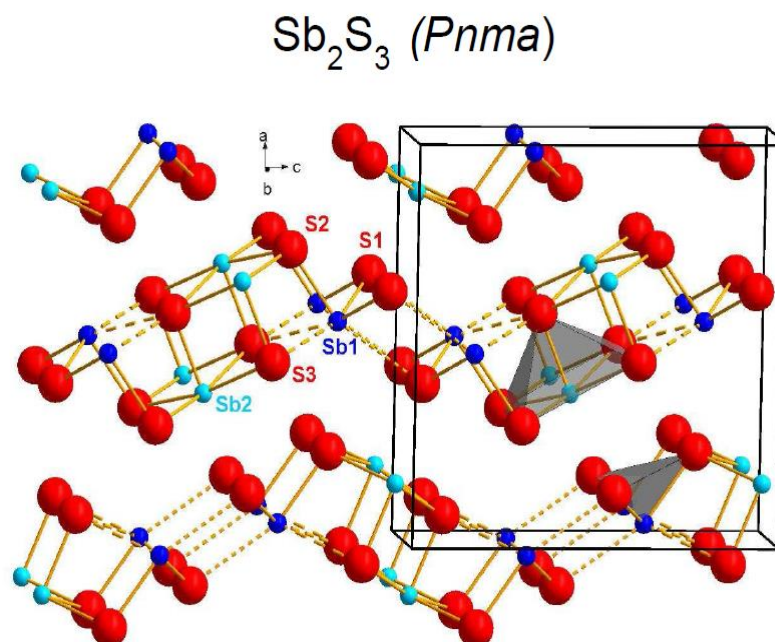


Figure I.10 : Maille cristalline de Sb_2S_3 .

I.7.1.2. Sb₂S₃ Vitreux :

D'après la littérature, L. Červinka [34] fut le premier qui a pu obtenir des fragments vitreux de Sb₂S₃. Il a trouvé une température de transition vitreuse T_g égale à la température de début de cristallisation T_c = 174 °C. Selon le même auteur, la masse volumique de sulfure d'antimoine vitreux est égale à 4,21 g.cm⁻³.

S. de la Parra et al. [35] ont étudié le système x Li₂S – (1-x) Sb₂S₃ : x = 0 - 0,17. Ils ont trouvé les températures caractéristiques T_g = 221 °C et T_c = 274 °C. Le tableau I.3 suivant résume les résultats obtenus par certains auteurs pour le sulfure d'antimoine vitreux.

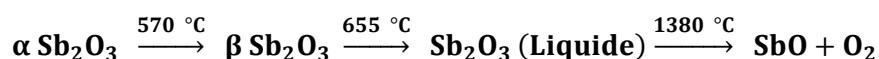
Tableau 1.3 : Températures caractéristiques de Sb₂S₃ vitreux.

T _g ± 2 (°C)	T _c ± 2 (°C)	T _p ± 2 (°C)	T _c -T _g (°C)	Référence
174	174	-	0	L. Červinka [34]
221	274	287	53	S. de la Parra [35]

I.7.2. Oxyde d'antimoine Sb₂O₃ :

I.7.2.1. Sb₂O₃ cristallin :

Il existe plusieurs variantes d'oxydes d'antimoine en fonction de la teneur d'oxygène, dont quatre sont stables en dessous de 525 °C. Comme le montre le diagramme de phases du système binaire Sb-O (figure I.11), l'oxyde Sb₂O₃ ayant deux formes allotropiques : α-Sb₂O₃ de la variété sénarmontite stable à basse température, et β-Sb₂O₃ de la variété valentinite stable à haute température, subit une transformation de phase à 570 °C et fond à une température de 655 °C [36]. Au-delà de 1380 °C sa forme liquide se décompose en SbO et O₂.



La figure I.12 montre la maille cristalline des deux formes de l'oxyde d'antimoine : Sénarmontite et Valentinite.

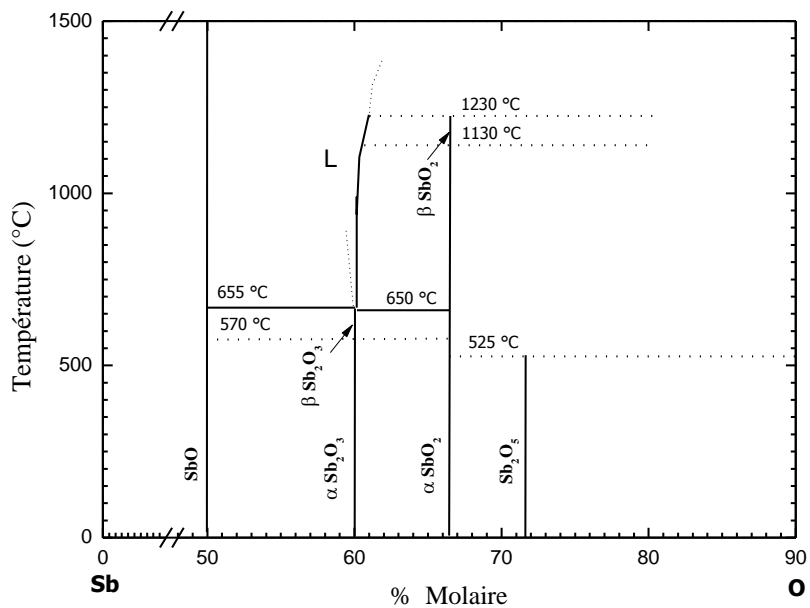


Figure I.11 : Diagramme de phases du système binaire Sb-O [37].

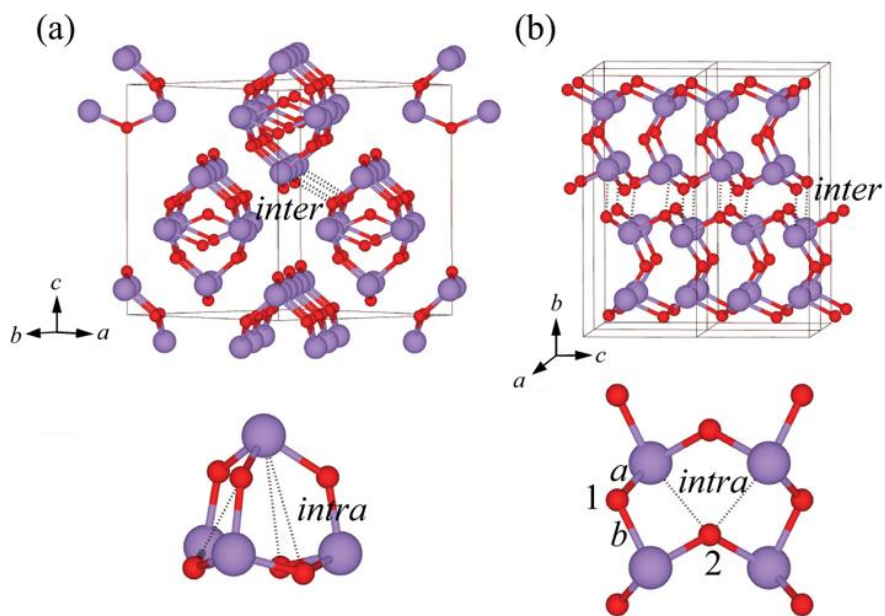


Figure I.12 : Maille cristalline des deux formes de Sb_2O_3 ;

(a) Sénarmontite et (b) Valentinite.

I.7.2.2. Sb_2O_3 vitreux :

La vitrification de l'oxyde d'antimoine pur fut impossible sans ajouts de formateurs classiques de verre tels que SiO_2 , P_2O_5 et B_2O_3 . Bednarik et al. [38] ont obtenu des fragments de verre de Sb_2O_3 par usage d'une hyper trempe d'un bain rapidement amené à la fusion. M.P. Glémot [39] et récemment, M.T. Soltani [40] ont entrepris une étude sur l'oxyde d'antimoine vitreux. Le tableau I.4 suivant résume les résultats obtenus par ces auteurs pour l'oxyde d'antimoine vitreux.

Tableau I.4 : Températures caractéristiques de Sb_2O_3 vitreux.

$T_g \pm 2$ (°C)	$T_c \pm 2$ (°C)	$T_p \pm 2$ (°C)	$T_c - T_g$ (°C)	Référence
245	296	344-390	51	Bednarik [38]
249	340	351	91	Glémot [39]
245	307	322	62	Soltani [40]

I.7.3. Kermésite $\text{Sb}_2\text{S}_2\text{O}$:

La kermésite est une espèce minérale naturelle d'oxysulfure d'antimoine, de formule $\text{Sb}_2\text{S}_2\text{O}$. Les cristaux rouge cerise ou rouge métallique cristallisent dans le système triclinique avec groupe d'espace P-1 et de densité avoisinant 4,8. Ces cristaux forment souvent de fines lamelles flexibles. Ses minces aiguilles monocristallines peuvent mesurer jusqu'à 5 cm de long. Ce minéral assez dense se trouve essentiellement dans les zones d'oxydation des gisements d'antimoine. La kermésite de formation dite secondaire par altération se forme en effet à partir de l'oxydation partielle de la stibine Sb_2S_3 [31, 41].

Puisque une partie de notre travail s'est consacrée à l'étude de la structure locale par diffusion micro Raman, nous allons rassembler dans le tableau I.5 les pics Raman caractéristiques des composés : sulfure d'antimoine, kermésite et les deux variétés (sénarmontite et valentinite) de l'oxyde d'antimoine [42-46].

Tableau I.5 : Les pics Raman caractéristiques, en cm^{-1} , assignés pour chaque phase [42-46].

Sénarmontite $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$		Valentinite $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$	
Pic	I %	Pic	I %
84	26	71	14
124	8.5	103	5
197	53	140	100
261	100	194	15
364	< 1	223	32.5
381	7	269	(shoulder)
458	13.5	294	46
722	2	456,67	7
		502	24
		602	8
		690	3
Stibnite Sb_2S_3		Kermésite $\text{Sb}_2\text{S}_2\text{O}$	
Pic	I	Pic	I
305	Forte	335	Moyenne
280	Forte	317	Très Forte
236	Moyenne	245	Faible
189	Moyenne	175	Très Faible
155	Très Faible	149	Très Faible

I.8. RAPPELS SUR LES STRUCTURES ÉLÉMENTAIRES DES PHOSPHATES :

Les composés phosphatés ont des structures très variables. Ils peuvent former des réseaux tridimensionnels ou linéaires. Dans tous les cas ces réseaux sont basés sur l'agencement de tétraèdres PO_4 . En fait le phosphore lorsque combiné à l'oxygène forme cinq liaisons covalentes avec quatre oxygènes (trois simples liaisons et une double liaison). Les oxygènes possédant une simple liaison avec le phosphore peuvent alors être terminaux (P-O) ou lié à un autre atome de phosphore (P-O-P). C'est le nombre d'oxygènes terminaux et pontants qui va déterminer la nature du site de phosphore. Il existe une nomenclature pour décrire le tétraèdre PO_4 [47, 48]. Ce tétraèdre est appelé Q^n , où n étant le nombre d'atomes d'oxygène pontants. Il existe par conséquent quatre types possibles de tétraèdres Q^n :

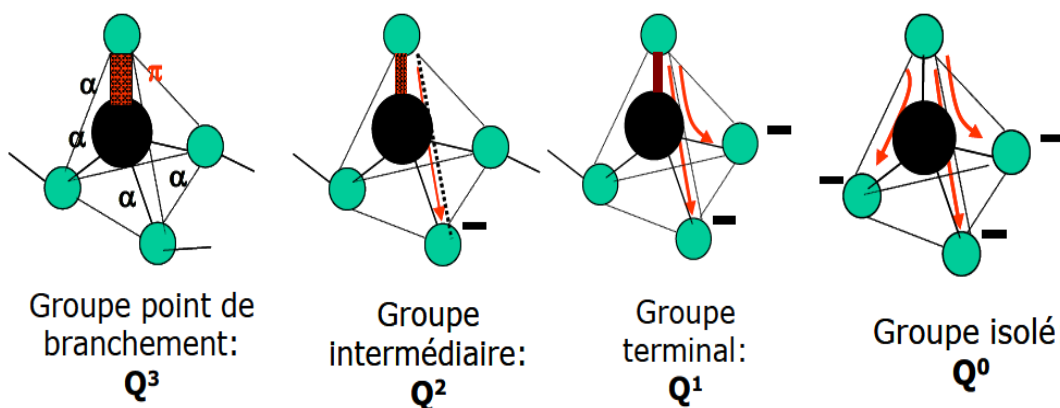


Figure I.13 : Représentation schématique des groupements phosphates et leur dénomination en termes de Q_n . Les atomes d'oxygène pontant étant liés à des groupe PO_4 et les atomes d'oxygène non pontants ont leur charge négative neutralisée par un cation.

I.8.1. Tétraèdres Q^3 :

Les trois atomes d'oxygène formant une simple liaison avec le phosphore sont pontants, c'est à dire liés à un autre phosphore. Dans ce cas l'agencement des tétraèdres PO_4 forme un réseau tridimensionnel et le composé formé est appelé ultraphosphate. Seul le pentoxyde de phosphore P_2O_5 forme ce type de réseau. Ce composé ultraphosphate contient deux types de liaisons phosphore-oxygène distinctes :

- les doubles liaisons $P=O$ terminales.
- les simples liaisons $P-O$ pontantes reliant les tétraèdres PO_4 (liaisons $P-O-P$).

I.8.2. Tétraèdres Q^2 :

Dans ce cas, parmi les trois oxygènes formant une simple liaison avec le phosphore, deux oxygènes sont pontants et un oxygène est terminal. L'agencement des tétraèdres PO_4 forme alors une chaîne monodimensionnelle et le composé est appelé métaphosphate. Dans ce cas les cations stabilisent les oxygènes terminaux chargés négativement. C'est le cas par exemple du métaphosphate de sodium $NaPO_3$. Ces chaînes peuvent avoir des dimensions très variables et il est en général de coutume de donner la longueur moyenne des chaînes, le

composé est alors décrit par $(\text{NaPO}_3)_n$, n étant le nombre moyen de tétraèdres inclus dans ces chaînes linéaires. Ce composé possède également deux types de liaisons phosphore-oxygènes :

- les liaisons P-O pontantes.
- les liaisons P-O terminales. En effet, on considère la double liaison P=O et la simple liaison terminale P-O⁻ identiques car il y a résonance entre les deux liaisons.

I.8.3. Tétraèdres Q¹ :

Parmi les trois oxygènes formant une simple liaison avec le phosphore, un oxygène est pontant et les deux autres sont terminaux, chargés négativement et stabilisés par des cations. Ces tétraèdres sont alors appelés pyrophosphates et parfois notés PO_3^{2-} . Il existe alors deux possibilités : le tétraèdre Q¹ est placé en fin de chaîne métaphosphate donc lié à un Q² ou il est lié à un autre Q¹ formant alors un dimère $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$. Il est donc présent par exemple dans le métaphosphate de sodium NaPO_3 en bout de chaîne ou seulement sous forme de dimères par exemple dans le pyrophosphate de sodium $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

Les tétraèdres pyrophosphate possèdent également deux types de liaisons phosphore-oxygène : les liaisons P-O terminales et les liaisons P-O pontantes.

I.8.4. Tétraèdres Q⁰ :

Dans ce cas, tous les oxygènes liés à l'atome de phosphore sont terminaux donc le tétraèdre PO_4 est isolé. Ces composés sont appelés orthophosphates et les tétraèdres parfois notés PO_4^{3-} . C'est le cas par exemple de l'orthophosphate de sodium Na_3PO_4 . Les tétraèdres orthophosphates ne possèdent qu'un seul type de liaisons phosphore-oxygène car la double liaison est résonnante avec tous les oxygènes.

Références bibliographiques

- [1] W.H. Zachariasen, The atomic arrangement in glass, *Journal of the American Chemical Society*, 54 (1932) 3841-3851.
- [2] F. Meyer, P. Grivet, *Le verre*, Presses universitaires de France, Paris, 1947.
- [3] A. Winter, Glass formation, *Journal of the American Ceramic Society*, 40 (1957) 54-58.
- [4] J. Zarzycki, *Les verres et l'état vitreux*, Masson, Paris, 1982.
- [5] H. Scholze, *Le Verre : Nature, Structure et Propriétés*, second ed., Institut du verre, Paris, (1981).
- [6] A. Dietzel, Glass structure and glass properties, *Glasstech*, 22 (1968) 41.
- [7] N.P. Bansal, R.H. Doremus, Handbook of glass properties, in, Academic Press, Orlando, 1986.
- [8] J.C. Mauro, A.K. Varshneya, A new model of the glass transition, *American Ceramic Society bulletin*, 85 (2006) 25-28.
- [9] P.K. Gupta, Non-crystalline solids: glasses and amorphous solids, *Journal of non-crystalline solids*, 195 (1996) 158-164.
- [10] G. Greaves, A. Fontaine, P. Lagarde, D. Raoux, S. Gurman, Local structure of silicate glasses, *Nature*, 293 (1981) 611-616.
- [11] M. Poulain, M. Poulain, J. Lucas, Verres fluores au tetrafluorure de zirconium proprietes optiques d'un verre dope au Nd³⁺, *Materials Research Bulletin*, 10 (1975) 243-246.
- [12] M. Poulain, New trends in halide glass compositions, *Journal of non-crystalline solids*, 184 (1995) 103-108.
- [13] D.R. MacFarlane, New inorganic glasses for optical waveguides, *Ceramics international*, 22 (1996) 535-541.
- [14] J.A. Duffy, A common optical basicity scale for oxide and fluoride glasses, *Journal of non-crystalline solids*, 109 (1989) 35-39.
- [15] A. Boutarfaia, M. Legouera, M. Poulain, Glass formation and crystallization kinetics in a multicomponent fluoride glass, *Journal of non-crystalline solids*, 291 (2001) 176-180.

- [16] S. Barnier, M. Guittard, J. Flahaut, Etude de verres de chalcogénures contenant de l'euporium divalent système $\text{EuS-Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$, *Materials Research Bulletin*, 15 (1980) 689-705.
- [17] [12] D. Lezal, M. Poulain, J. Zavadil, Sulphide glasses doped with rare earth elements, *Ceramics*, 45 (2001) 105-110.
- [18] D. Lezal, M. Poulain, J. Zavadil, Sulphide glasses doped with rare earth elements, *Ceramics*, 45 (2001) 105-110.
- [19] W. Klement, R. Willens, P. Duwez, Non-crystalline structure in solidified gold–silicon alloys, *Nature*, 187 (1960) 869-870.
- [20] H.S. Chen, A method for evaluating viscosities of metallic glasses from the rates of thermal transformations, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 27 (1978) 257-263.
- [21] A. Inoue, Bulk amorphous alloys, *Pergamon Materials Series*, 2 (1999) 375-415.
- [22] C. Goodman, A new way of looking at glass, *Glass technology*, 28 (1987) 19-29.
- [23] J. Heo, J.S. Sanghera, H. Nasu, J.D. Mackenzie, The structure and properties of infrared transmitting chalcogenide glasses, in: *Materials Science Forum*, Trans Tech Publ, 1987, pp. 55-62.
- [24] C. Carcaly, J. Flahaut, M. Guittard, M.P. Pardo, Verres d'oxysulfures de terres rares conducteurs ioniques, *Materials Research Bulletin*, 13 (1978) 407-412.
- [25] M. Guittard, A.M. Loireau-Lozac'H, F. Berguer, S. Barnier, J. Flahaut, Verres du système $\text{La}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3$, *Journal of Solid State Chemistry*, 62 (1986) 191-198.
- [26] B. Tsobgny, J.-J. Videau, B. Tanguy, J. Portier, Nouveaux verres thiohalogénés à base de sulfure, de bromure et d'iode de plomb, *Comptes rendus de l'Académie des sciences. Série 2, Mécanique, Physique, Chimie, Sciences de l'univers, Sciences de la Terre*, 309 (1989) 191-194.
- [27] G. Poirier, M. Poulain, M. Poulain, Copper and lead halogeno-antimoniate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 284 (2001) 117-122.
- [28] R.C. Weast, M.J. Astle, W.H. Beyer, *CRC handbook of chemistry and physics*, CRC press, Boca raton FL, 1989.
- [29] H.S. Nalwa, *Handbook of advanced electronic and photonic materials and devices: semiconductors*. Vol. 1, Academic Press, 2001.
- [30] <http://www.minerals.net>.

- [31] <http://webmineral.com>.
- [32] B. Predel, S-Sb (Sulfur-Antimony), in: O. Madelung (Ed.) Pu-Re – Zn-Zr, Springer Berlin Heidelberg, (1998), 1-3.
- [33] S. Scavnicar, The crystal structure of stibnite A redetermination of atomic positions, in: *Zeitschrift für Kristallographie*, 114 (1960), 85-97.
- [34] L. Červinka, A. Hruby, Structure of amorphous and glassy Sb_2S_3 and its connection with the structure of As_2X_3 arsenic chalcogenide glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 48 (1982) 231-264.
- [35] S. De la Parra, L. Torres-Gonzalez, L. Torres-Martí, E. Sánchez, Crystallization kinetics and phase transformation of $x \text{Li}_2\text{S}-(1-x) \text{Sb}_2\text{S}_3$, $x=0-0.17$ glass, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 329 (2003) 104-107.
- [36] P.S. Gopalakrishnan, H. Manohar, Kinetics and mechanism of the transformation in antimony trioxide from orthorhombic valentinite to cubic senarmonite, *Journal of Solid State Chemistry*, 15 (1975) 61-67.
- [37] N. Asryan, A. Alikhanyan, G. Nipan, p-T-x Phase Diagram of the Sb-O System, *Inorganic materials*, 40 (2004) 626-631.
- [38] J.F. Bednarik, J.A. Neely, Single-component antimony oxide glass and some of its properties, *Glastechnische Berichte*, 55 (1982) 126-129.
- [39] M. P. Glénot, Synthèse et caractérisation de verres Fluorures et d'Oxyhalogénures lourds, Thèse de l'université de Rennes, (1999).
- [40] M. T. Soltani, Elaboration et étude de nouveaux matériaux pour application optronique dans les systèmes $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O-XO}$, Thèse de l'université de Biskra, (2005).
- [41] P. Bonazzi, S. Menchetti, C. Sabelli, Structure refinement of kermésite: symmetry, twinning, and comparison with stibnite Locality, *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte*, (1987) 557 - 567.
- [42] S. Kharbish, E. Libowitzky, A. Beran, Raman spectra of isolated and interconnected pyramidal XS_3 groups (X= Sb, Bi) in stibnite, bismuthinite, kermésite, stephanite and bournonite, *European Journal of Mineralogy*, 21 (2009) 325-333.
- [43] G.V. Samoilenko, M.A. Tamkin, L.N. Blinov, Synthesis and Properties of Glasses in the $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}(\text{PbBr}_2)_x$ System, *Glass Physics and Chemistry*, 29 (2003) 373-374.

- [44] P. Sereni, M. Musso, P. Knoll, P. Blaha, K. Schwarz, G. Schmidt, Polarization-Dependent Raman Characterization of Stibnite (Sb_2S_3), in: American Institute of Physics Conference Series, (2010) 1131-1132.
- [45] Antimony oxide (Sb_2O_3) Raman frequencies, in: O. Madelung, U. Rössler, M. Schulz (Eds.) Non-Tetrahedrally Bonded Elements and Binary Compounds I, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, (1998) 1-4.
- [46] M. Nalin, Y. Messaddeq, S.J.L. Ribeiro, M. Poulain, V. Briois, G. Brunklaus, C. Rosenhahn, B.D. Mosel, H. Eckert, Structural organization and thermal properties of the Sb_2O_3 - SbPO_4 glass system, Journal of Materials Chemistry, 14 (2004) 3398-3405.
- [47] Van Wazer J. R., « Phosphorus and its compound », vol. 1, Interscience, New York, 1958.
- [48] O. Deutschbein, C. Pautrat, I. Svirchevsky, Les verres phosphates, nouveaux matériaux laser, Revue de physique appliquée, 2 (1967) 29-37.

CHAPITRE II

Synthèse et techniques expérimentales de caractérisation

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.

II. 1. SYNTHÈSE DES VERRES :

Il existe différentes techniques d'élaboration d'un verre. Dans notre cas, la technique qui nous intéresse est celle de la trempe classique à partir d'un bain liquide. Cette technique nécessite de suivre rigoureusement un certain nombre de séquences qui vont être décisives pour la qualité du produit final. En effet, la méthode de synthèse doit assurer une homogénéité physique et chimique au verre obtenu. Plusieurs paramètres rentrent en jeu, notamment, le choix des produits de départ, le creuset choisi, les réactions chimiques et les échanges se produisant pendant la synthèse avec l'atmosphère, et deux paramètres cruciaux à savoir la température et le temps de fusion. Le choix du creuset (platine, or, silice ou carbone vitreux) dépend de la réactivité des produits de départ avec le creuset lui-même et de la température de fusion requise. Typiquement, le profil thermique nécessaire à l'obtention d'un verre se décompose en quatre étapes : fusion, affinage, coulée ou trempe et le recuit [1-6].

II. 1. 1. Choix du creuset :

Dans la synthèse des verres, le choix du creuset dépend de la nature chimique des produits de départ et la température de fusion du mélange réactionnel. Dans notre cas, le creuset en platine ne pouvait pas être utilisé à cause de sa contamination avec l'antimoine Sb présent dans toutes les compositions chimiques étudiées. Les creusets (tubes) de verre en pyrex ont été utilisés au cours la première étape d'exploration de l'état vitreux (détermination de la zone vitreuse) pour chaque système étudié. Les creusets en silice, plus chers que ceux en pyrex, résistent bien aux températures élevées. Ils ont été utilisés pour l'élaboration des verres massifs. Pour la synthèse de sulfure d'antimoine Sb_2S_3 vitreux, on a choisi le creuset en carbone vitreux pour s'assurer de l'homogénéité du verre obtenu.

II. 1. 2. Produits de départ commerciaux :

Les produits de départ utilisés sont des produits commerciaux en poudre de grande pureté. Leur pureté et provenance est illustré dans le tableau II.1.

Tableau II.1. Provenance et qualité des produits de départ utilisés dans la synthèse.

Produits commercialisés	Pureté (%)	Fournisseur
Sb_2S_3	+ 99	Aldrich
Sb_2O_3	+ 99	Acros
$ZnCO_3$	+ 99	Prolabo pur
$BaCO_3$	+ 99	Prolabo pur
$NaPO_3$	$P_2O_5 > 68$	Merck
In_2O_3	+ 99	Metaleurop
V_2O_5	99	Aldrich
Cu_2O	99	Avcado
SnO	99	Alpha
$PbCO_3$	+ 99	Merck
Bi_2O_3	99,9	Aldrich

II. 1. 3. Procédure de synthèse des verres :

La synthèse de nos verres est effectuée à l'air, en tube de silice, à partir du mélange calculé des composants initiaux, par réaction directe et fusion par une flamme de bec Bunsen à température entre 800 °C et 1100 °C. Le mélange est totalement fondu après quelques minutes, le bain est ensuite homogénéisé pendant quelques minutes, ce temps doit

rester limité en raison de la tendance à la vaporisation de l'oxyde d'antimoine Sb_2O_3 et de sulfure d'antimoine Sb_2S_3 dont les températures de fusion sont respectivement 656 °C et 546 °C .

Lors de l'étape de l'exploration de l'état vitreux, le mélange fondu est coulé sur une plaque métallique en laiton à température ambiante et aplati avec une seconde pièce métallique lorsque l'on veut augmenter la vitesse de trempe. Pour les compositions les plus favorables ; le verre est coulé entre deux pièces métalliques à température ambiante, le verre se solidifie présentant une grande fragilité mécanique du fait des contraintes internes résiduelles dues à la trempe.

Pour obtenir des masses vitreuses relativement volumineuses susceptibles d'être taillées et polies, le bain fondu est coulé dans un moule en laiton préalablement chauffé à température proche de T_g (température de transition vitreuse du verre considéré). On procède ensuite à un cycle de recuit : le verre est porté à une température T voisine de T_g ($T \sim T_g - 50\text{ °C}$) pendant quelques heures puis laisser refroidi lentement jusqu'à l'ambiante.

Un bec Bunsen est un appareil de laboratoire qui produit une flamme. Malgré son nom, il n'a pas été inventé par le chimiste Robert Bunsen, mais par l'un de ses assistants, Peter Desdega. Le bec Bunsen se présente sous la forme d'une cheminée, reliée à une arrivée latérale de gaz combustible. Une virole permet de varier l'arrivée d'air par des orifices latéraux afin de régler l'intensité et la chaleur de la flamme qui peut atteindre 1200 °C . Ainsi, on distingue trois sortes de flammes :

- ☑ une flamme éclairante, jaune, due à une combustion incomplète, dont la chaleur est d'environ 800 °C ;
- ☑ une flamme douce, bleue (1000 °C) ;
- ☑ et une flamme forte, due à une combustion complète, qu'on ne voit pas mais que l'on entend (1200 °C).

II. 2. CARACTERISATION DES VERRES :

Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées. La diffraction des rayons X (DRX) permet de s'assurer du caractère amorphe des échantillons vitreux élaborés [7-10]. L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) détermine les températures caractéristiques des verres (T_g , T_c , T_p et T_f), et permet d'obtenir des informations sur le phénomène de recristallisation (dévitrification) par des traitements isothermes et non isothermes [1-4].

L'analyse thermique dilatométrique (TMA) détermine le coefficient de dilatation thermique linéaire α [1, 2].

La technique d'analyse spectroscopique infrarouge définit la fenêtre de transmission optique et les techniques (micro Raman, RMN) contribuent à l'étude de la structure locale au sein de la matrice vitreuse [11-18].

La microscopie électronique à balayage (MEB) donne des images permettant la visualisation du phénomène de dévitrification, elle permet aussi une microanalyse chimique lorsqu'elle est couplée à un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) [19].

II. 2. 1. Caractérisations thermiques :

II. 2. 1. 1. Calorimétrie différentielle à balayage « DSC » :

Le comportement thermique et les températures caractéristiques des verres ont été déterminés par analyse calorimétrique différentielle. L'appareil utilisé est un calorimètre *DSC SEIKO 220 Instrument Inc* préalablement calibré en utilisant des corps standards dont les températures de fusion sont connues. Ces corps standards sont l'indium (In, T_f théorique = 156.6 °C) et l'étain (Sn, T_f théorique = 232°C). Chaque échantillon sous forme de petit morceau, de masse comprise entre 10 et 50 mg, est introduit dans une capsule en aluminium pouvant résister à une température de 600 °C. La capsule est scellée afin d'éviter tout risque de contamination de la cellule du four par des décompositions ou des dégagements gazeux. Une autre capsule vide de même nature est prise comme référence. Les deux capsules sont placées dans l'enceinte du four sur des contacts hautement sensibles (thermocouples). Les mesures DSC ont été effectuées, sous atmosphère inerte d'azote (N_2), entre la température

ambiante et 550 °C avec une vitesse de chauffe de 10 °C.mn⁻¹ pour tous les échantillons. L'erreur estimée est de ± 2°C pour toutes les températures caractéristiques. Au début de chauffage, l'échantillon et la référence ne subissent aucune transformation et absorbent la chaleur du four d'une manière continue (mêmes capsules). Comme il n'y a aucun flux thermique, le thermogramme présente un palier appelé ligne de base.

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) repose sur la comparaison des flux de chaleur ou des températures entre une référence inerte, ici un porte échantillon vide, et un échantillon à caractériser qui subit des transformations de phase exo ou endothermiques. Dans le cas des verres ces mesures permettent de déterminer les températures caractéristiques pour différentes vitesses de chauffe et, pour des maintiens isothermes, de déterminer la cinétique de cristallisation à une température donnée.

Il existe deux types de Calorimètre Différentiel à Balayage (DSC). Le premier type est la DSC à flux de chaleur (à gauche sur la figure II.1), où échantillon et référence sont dans la même enceinte alimentée par la même source de chaleur. Les changements de capacité calorifique ou d'enthalpie de l'échantillon E entraînent une différence de température relative entre la référence et l'échantillon qui sont enregistrées. Il est possible de remonter aux variations d'enthalpie par des expériences de calibration. Le deuxième type de DSC (à droite sur la figure II.1) est la DSC à compensation de puissance, pour laquelle échantillon et référence sont dans des enceintes séparées, dotées de système de chauffe autonome. Dans ce cas, la température de l'échantillon est maintenue égale à celle de la référence en faisant varier la puissance des fours ; l'énergie requise pour ce faire est une mesure des variations d'enthalpie ou de capacité calorifique relatives entre référence et échantillon.

II.2.1.2. Températures caractéristiques : T_g, T_c, T_p et T_f

La transition vitreuse, la cristallisation et la fusion de la phase cristallisée sont des types de transformations thermiques importantes pour un verre. A ces transformations sont associées la température de transition vitreuse T_g, les températures de cristallisation (T_c, T_p) et la température de fusion T_f.

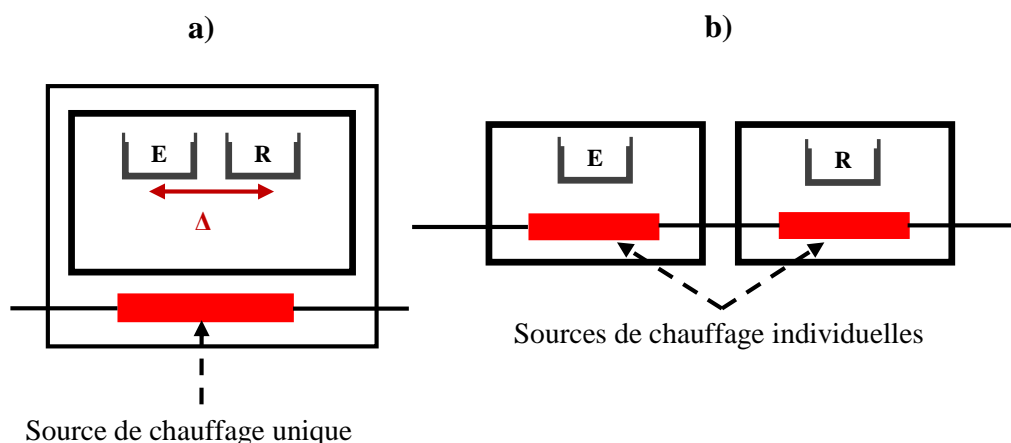


Figure II.1 : Schéma de principe de la DSC.

a) à flux de chaleur et **b)** à compensation de puissance

La transition vitreuse est détectée par un changement (déclanchement) de la ligne de base horizontale. La température de transition vitreuse T_g est déterminée par la mesure de la température initiale extrapolée (*onset*) correspondant à l'intersection entre la ligne de base et la tangente au point d'inflexion. D'un point de vue physique, la température de transition vitreuse T_g correspond à une viscosité du matériau égale à 10^{13} poises (10^{12} Pa.s). En-dessous de cette température, la viscosité étant infinie, le verre a un comportement du type solide (état vitreux dur et fragile). Au-dessus de cette température, la viscosité du matériau diminuant progressivement, le matériau acquiert un comportement de type liquide visqueux (mou) qui permet sa mise en forme.

La cristallisation du verre est caractérisée par un pic exothermique (bosse), sur le thermogramme. Ce pic exothermique est défini par une température de début de cristallisation T_c et une température au maximum de l'exotherme de cristallisation T_p . La cristallisation ou la dévitrification du verre correspond à la transformation de l'état amorphe (désordonné) à l'état cristallisé (ordonné). En fait, Au-dessus de la température de transition vitreuse, la faible viscosité permet une mobilité importante des différentes espèces chimiques (atomes, ions ou molécules) constituant le verre et par conséquent leur

réarrangement, suivant un processus de nucléation et croissance cristalline, conduit à la formation d'un réseau tri-périodiquement ordonné. Parfois, le verre présente plusieurs exothermes provenant de la cristallisation de plusieurs phases ou d'un changement allotropique de phase par augmentation de la température. Le matériau perd alors ses propriétés mécaniques et ses propriétés de transparence. Après la cristallisation vient la fusion, elle est caractérisée par un pic endothermique (creux), sur le thermogramme à une température notée T_f . Elle correspond à la transformation de type (solide \rightarrow liquide) de la (des) phase (s) cristallisée (s). Sur la figure II.2 qui suit, on donne un exemple de courbe conventionnelle DSC d'un verre. La détermination des températures caractéristiques T_g , T_c et T_f est faite à partir de l'intersection de la ligne de base avec la tangente au point d'inflexion de la courbe.

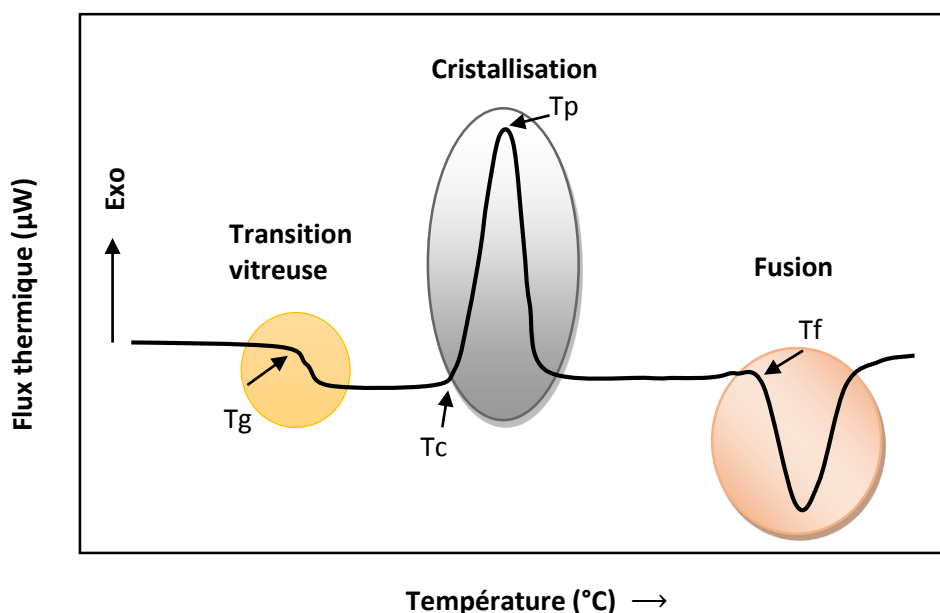


Figure II.2 : Courbe DSC (thermogramme) conventionnelle d'un verre.

Si on regarde la courbe de mesure par DSC d'un verre, on observe une grande différence entre la transition vitreuse et les deux autres transitions thermiques, cristallisation et fusion. Pour la transition vitreuse, il n'y a pas plus de "creux" que de "bosse", car il n'y a aucune chaleur latente diffusée ou absorbée par le verre pendant cette transition. Au contraire, les étapes de cristallisation et de fusion impliquent le dégagement et l'absorption de chaleur respectivement.

La seule chose observée à la température de transition de vitreuse est un changement de la capacité calorifique du verre. Il n'y a donc pas de chaleur latente liée à la température de transition vitreuse, celle-ci sera donc appelée "transition de deuxième ordre". Les transitions de cristallisation et de fusion, caractérisées par des chaleurs latentes, sont appelées transitions de premier ordre.

II.2.1.3. Critères de stabilité thermique :

Le verre est un état métastable ; l'état stable du matériau est une phase cristallisée. La transition verre → cristal est possible et se produit à une température qu'on appelle température de cristallisation T_c . La stabilité thermique d'un verre définit sa stabilité vis-à-vis de la cristallisation (dévitrification). Elle peut être évaluée simplement en mesurant l'écart ΔT entre la température de transition vitreuse T_g et la température de début de cristallisation T_c [20] :

$$\Delta T = (T_c - T_g)$$

Plus cette différence est importante, plus le verre est thermiquement stable vis-à-vis de la cristallisation. On dispose alors d'une marge de sécurité pour la mise en forme des verres.

La forme du pic de cristallisation nous renseigne également sur la stabilité de verre. Ainsi un pic de cristallisation large et de faible intensité signifie une faible cinétique de cristallisation et par conséquent une bonne stabilité thermique vis-à-vis de la dévitrification. Il est ainsi possible d'évaluer la stabilité d'un verre à l'aide de facteur de stabilité, proposé par Saad et Poulain [21], définis par la relation suivante :

$$S = \frac{(T_p - T_c) \cdot (T_c - T_g)}{T_g}$$

Plus la valeur de S est grande, plus le verre est stable vis-à-vis de la dévitrification. Dans cette dernière relation, les températures caractéristiques sont exprimées en Kelvin.

II.2.2. Caractérisation Thermo Mécanique (TMA) :

La dilatabilité thermique d'un matériau est la propriété macroscopique qui prend en compte l'ensemble des changements des distances moyennes entre atomes. En fait, chaque particule de la matière oscille par effet d'agitation thermique. Lorsque la température augmente, l'énergie thermique augmente et il en résulte un accroissement de l'amplitude de vibration asymétrique des particules. Comme tous les corps solides, les verres subissent des variations dimensionnelles avec la température. Les grandeurs habituellement utilisées pour caractériser la dilatabilité thermique d'un matériau sont :

$$\checkmark \text{ Le coefficient de dilatation linéique } \alpha = \frac{1}{L} \frac{\Delta L}{\Delta T} \quad (10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1})$$

$$\checkmark \text{ Le coefficient de dilatation volumique } \beta = \frac{1}{V} \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1})$$

Où L et V sont respectivement la longueur et le volume de l'éprouvette, et ΔT est l'intervalle de température de la mesure.

Puisque les verres sont des matériaux isotropes, on a toujours $\beta = 3\alpha$. Il faut signaler que plus le coefficient de dilatation d'un verre est faible, plus sa résistance aux chocs thermiques est grande [22].

Les mesures du coefficient de dilatation thermique α des verres élaborés sous formes cylindriques ou parallélépipédiques ont été réalisées à l'aide d'un appareil de marque *TMA/SS 120 SEIKO Instruments*. La loi de chauffe régissant la montée en température de l'échantillon, qui donne en général des résultats fiables, est de $4 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{mn}^{-1}$ entre la température ambiante et une température $T \sim (T_g + 50)$. Une vitesse de chauffe supérieure peut altérer les résultats car les verres sont mauvais conducteurs de la chaleur et la température de l'échantillon devant être homogène au cours de la mesure. Les faces en contact avec la canne de quartz permettant de mesurer l'élongation et le support doivent être parallèles. La courbe typique résultant d'une analyse dilatométrique est montrée sur la figure II.3 pour un verre dans le système d'oxysulfure d'antimoine étudié $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-NaPO}_3$. La courbe est une droite de pente α dont la linéarité dépend fortement de la qualité et du recuit de l'échantillon ; les fissures, les tensions internes et l'état de surface de l'échantillon peuvent influencer sur les résultats obtenus de la mesure. Les résultats sont exprimés tels que le

coefficient de dilatation thermique représente la pente moyennée de la section linéaire de la courbe enregistrée et cela avec une erreur d'environ $\pm 2 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

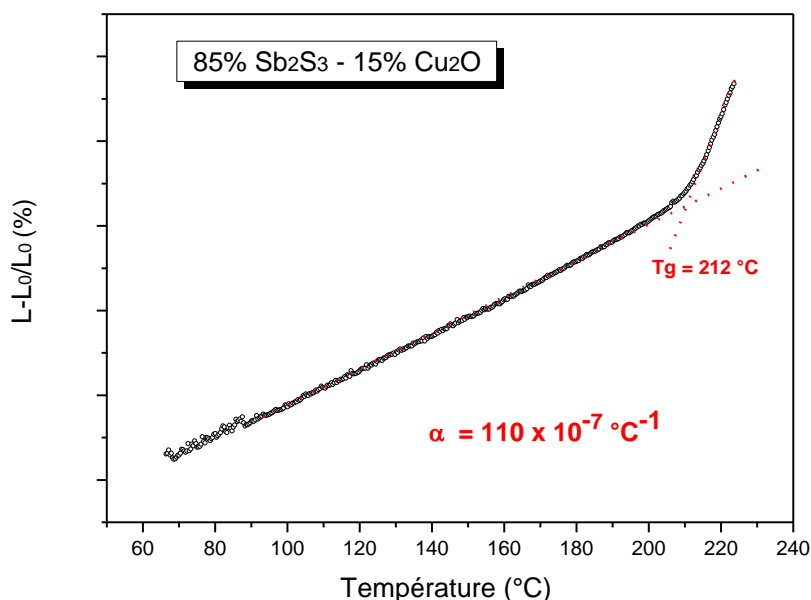


Figure II.3 : Courbe dilatométrique du verre de composition (mol %) :

85 Sb₂S₃ - 15 Cu₂O.

II. 2. 3. Masse volumique « ρ » :

La masse volumique ρ d'un matériau se définit, à température donnée, à partir du rapport de sa masse sur son volume. L'unité usuelle est le g. cm^{-3} de préférence à l'unité universelle MKSA qui est le kg. m^{-3} . La masse volumique du verre est une donnée physique importante et nécessaire pour calculer diverses propriétés des matériaux, notamment le volume molaire et les modules élastiques (module d'Young, module de cisaillement et module de rigidité).

$$\rho = \frac{m}{V}$$

La masse volumique peut être déterminée pour un échantillon de masse connue si le volume peut être mesuré exactement, et cela peut être accompli en mesurant la quantité d'un fluide déplacée par l'échantillon. Dans notre travail, l'appareil servant à déterminer la masse volumique des échantillons vitreux massifs est un pycnomètre à hélium de marque *Micromeritics AccuPyc 1330*. Les masses (quelques grammes) des échantillons vitreux ont été mesurées avec une balance de 0,1 mg de précision.

Un pycnomètre du gaz consiste en deux cellules connectées par une valve, avec une valve supplémentaire sur chaque cellule autorisant l'entrée et la sortie de flux du gaz du système (Figure II.4). Seulement la cellule de mesure est accessible à l'utilisateur. L'échantillon pesé est introduit dans la cellule hermétique de mesure, accompagné d'une bille, en acier inoxydable, dont le volume est initialement connu avec précision. Le pycnomètre mesure le changement dans la pression quand le volume de gaz dans la cellule de mesure se développe dans la cellule de la référence. D'où il permet de mesurer le volume total (de la bille et de l'échantillon) et de déduire donc le volume de l'échantillon. Pour réduire l'erreur, la mesure est répétée automatiquement jusqu'à ce que les lectures de la pression se stabilisent et le volume est alors calculé d'une moyenne des cinq lectures. L'erreur commise sur la mesure de la masse volumique est majorée à $\pm 0,005 \text{ g.cm}^{-3}$.

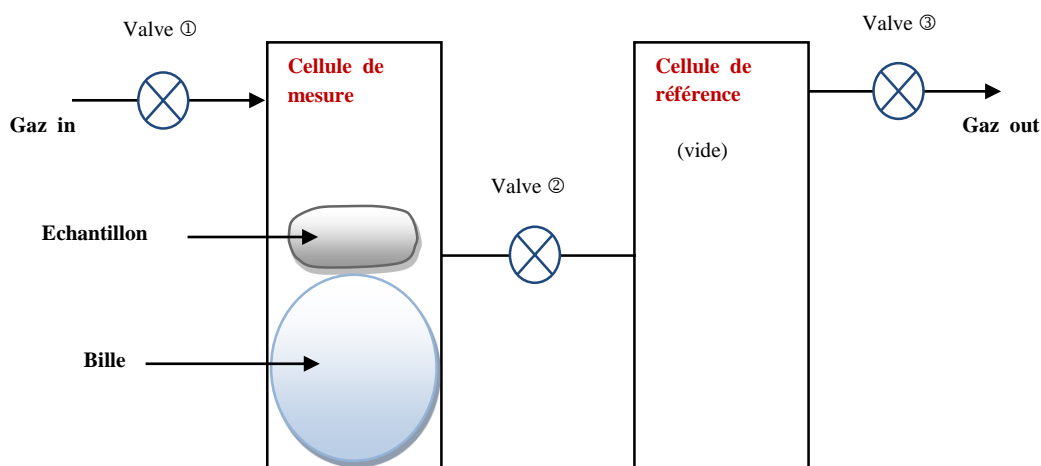


Figure II.4 : Un diagramme schématique d'un pycnomètre de gaz.

II.2.4. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) :

Les matériaux vitreux sont des solides non cristallins (S.N.C.), ne présentant aucun ordre à grande distance. Ils sont caractérisés par un « halo » ou « dôme » se situant entre 1,5 et 3 Å. Cette distance représente l'ordre de grandeur des distances minimales d'approche des atomes. Comme les diamètres de tous les atomes sont peu différents, les dômes des solides non cristallins se trouvent compris dans des limites assez étroites et n'ont pas de détails caractéristiques. Donc la diffraction des rayons X sur poudre permet de vérifier le caractère amorphe des verres synthétisés d'une part, et d'identifier les phases cristallines issues de la recristallisation des verres d'autre part.

La diffraction des rayons X sur poudre est une méthode d'analyse de phases non destructive. Grâce aux technologies modernes, elle permet d'identifier en quelques minutes les phases cristallisées présentes dans tout matériau par comparaison avec un fichier de références réactualisé annuellement (fichier I.C.D.D.).

Sur la figure II.5, on voit une famille de plans réticulaires (hkl) séparés par l'équidistance d_{hkl} . Exposés à un faisceau monochromatique de rayons X, ces plans agiront comme des surfaces réfléchissantes. On aura interférence constructive si la différence de chemin (marche) optique des rayons réfléchis provenant des différents plans, est un multiple entier de la longueur d'onde λ de rayons X. Pour λ fixe, cette condition est liée à l'espacement d_{hkl} et l'angle de diffraction θ selon l'équation de Bragg :

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin(\theta)$$

λ : longueur d'onde du faisceau incident.

n : nombre entier.

d_{hkl} : la distance entre deux plans atomiques (hkl) consécutifs.

θ : l'angle de Bragg.

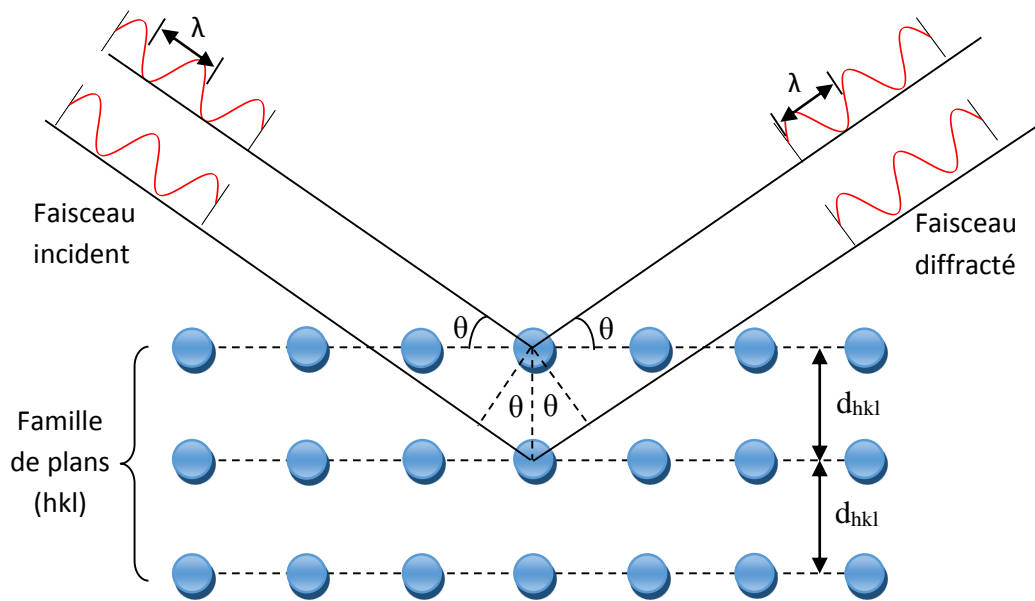


Figure II.5 : Diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl).

La figure II.6 offre une représentation schématisée d'un diffractomètre à poudre avec un montage en réflexion dit de Bragg-Brentano, appareil servant à mesurer les angles auxquels la diffraction se produit dans le cas des échantillons pulvérisés. Un échantillon en forme de plaque unie repose sur un point d'appui de façon à pouvoir tourner sur son axe qui est perpendiculaire au plan de la page. Un faisceau de rayons X monochromatiques est projeté à partir de la source RX, puis l'intensité des faisceaux diffractés est mesurée à l'aide d'un détecteur. L'échantillon, la source de rayons X et le détecteur sont tous coplanaires.

Les diffractogrammes de poudre ont été enregistrés, à température ambiante, sur un diffractomètre à poudre automatique *Philips PW 3020* équipé d'un système goniométrique ($\theta/2\theta$) et muni d'un monochromateur arrière permettant d'éliminer la raie K_{β} de l'anticathode de cuivre. La radiation utilisée correspond à la raie K_{α} du cuivre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). La tension est fixée à 40 kV et le courant à 25 mA. Les phases sont ensuite identifiées par interrogation de la base de données ICDD PDF-2 du programme Search/Match.

La figure II.7 montre un diffractogramme de poudre de sulfure d'antimoine cristallin et celui de sulfure d'antimoine vitreux obtenu par hypertrempe.

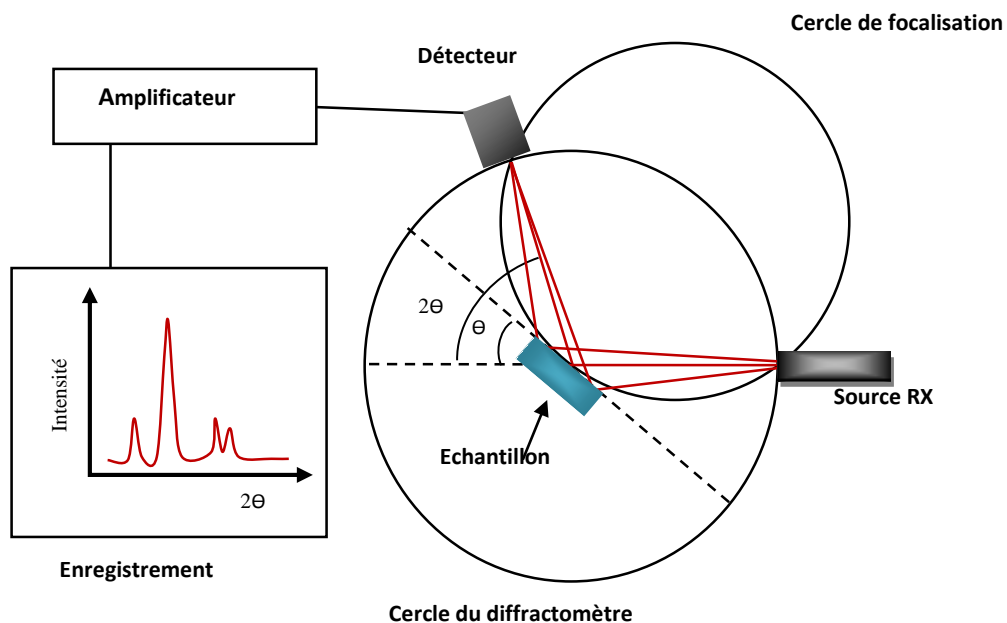


Figure II.6 : Schéma d'un diffractomètre à poudre dans la géométrie de Bragg-Brentano, montage $\theta - 2\theta$.

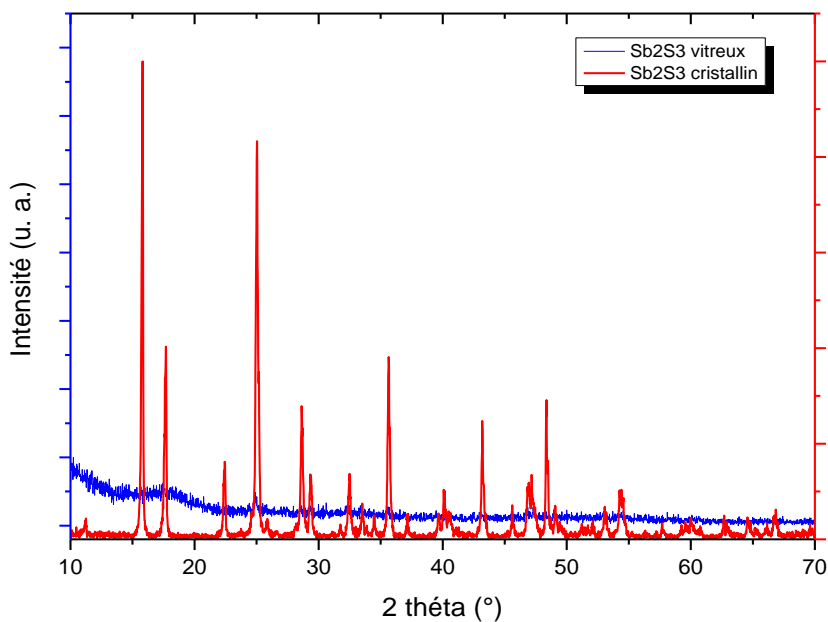


Figure II.7 : diffractogramme de poudre de Sb_2S_3 cristallin et vitreux.

II.2.5. Microscopie électronique à balayage « MEB » :

Le microscope électronique à balayage (ou SEM : Scanning Electron Microscope) est un appareil, pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide. Son utilisation est courante en science des matériaux. Le microscope électronique à balayage au centre CMEBA de l'université de Rennes1 est un *JEOL* modèle *JSM-6400*.

Un MEB utilise un faisceau d'électron à la place des photons utilisés dans un microscope optique. La longueur d'onde du faisceau électronique est cent mille fois plus faible que celle de la lumière, et d'autre part l'ouverture de ce faisceau est très faible. Il en résulte que les appareils modernes permettent des grossissements jusqu'à 100 mille fois sur la plupart des matériaux solides tout en conservant une profondeur de champ compatible avec l'observation de surfaces tourmentées.

II.2.6. Spectroscopie de dispersion des rayons X «EDS » :

La spectroscopie EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) est une méthode de microanalyse chimique. Elle étudie la distribution en énergie des photons primaires et secondaires émis par un échantillon sous l'effet d'un faisceau électronique incident. L'analyse par EDS des éléments présents dans un échantillon est ainsi réalisable par le biais de microscope électronique à balayage (MEB). Le microscope électronique à balayage est couplé à un système de microanalyse (EDX) de marque *Oxford* modèle *Link Isis*. Le système de microanalyse est composé d'un détecteur spécifique de rayons X qui permet de récolter les photons produits par le faisceau d'électron primaire. La zone analysée sera donc celle qui est parcourue par le faisceau. Si l'on est en mode balayage (formation d'une image) alors l'analyse sera celle de toute la surface de l'image. Il est possible de stopper le balayage et donc d'analyser en un point de l'image de son choix.

En effet, les atomes de l'échantillon sont ionisés sous l'incidence du faisceau d'électrons. L'état excité a une durée de vie courte, et l'atome revient dans un état moins énergétique par des transitions électroniques d'un niveau externe vers un niveau interne. Ceci sous libération de la différence d'énergie, soit par émission d'un électron Auger, soit par émission d'un rayon X caractéristique. L'analyse de l'émission X peut être réalisée entre

autres avec un détecteur à dispersion d'énergie (photodiode Si-Li). Le détecteur est capable de déterminer l'énergie des photons qu'il reçoit. Il va donc être possible de tracer un histogramme avec en abscisse les énergies des photons et en ordonnée le nombre de photons reçus. Le rapport des intensités des pics caractéristiques permet d'effectuer une analyse quantitative.

II.2.7. Spectroscopie Infra rouge (FTIR) :

La spectroscopie 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 cm^{-1} . Une bande (positive ou négative) est observable à 4,26 μm quel que soit le verre. Cette bande provient de la différence de concentration entre le CO_2 de l'air et le CO_2 contenu dans l'enceinte du spectromètre lors du passage de la mesure de référence à la mesure de l'échantillon. La spectroscopie infrarouge (IR) permet l'étude des matériaux grâce à l'observation des vibrations moléculaires dans le domaine 10-12500 cm^{-1} . On peut distinguer trois sous domaines à l'intérieur de cette gamme d'énergie :

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

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

☑ **Le proche IR**, compris entre 4000 et 12500 cm^{-1} (soit 2,5 à 0,75 μm) 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 *BOHMEM MICHELSON 100* entre 4000 et 400 cm^{-1} ($2,5\text{ }\mu\text{m}$ - $25\text{ }\mu\text{m}$) sur des échantillons à faces parallèles de $0,5$ à 3 mm d'épaisseur.

II.2.8. Spectroscopie Raman :

II.2.8.1. Principe :

La spectroscopie de diffusion Raman est une méthode d'analyse structurale des matériaux. Elle est non destructive et rapide. Son principe consiste à irradier un matériau à l'aide d'un faisceau laser et à analyser la lumière diffusée. L'onde incidente donne naissance, après couplage avec les vibrations du réseau, à une onde diffusée. Dans le cas d'une diffusion élastique (diffusion Rayleigh), la plus probable, les photons diffusés ont la même énergie que les photons incidents. Dans le cas d'une diffusion inélastique, l'énergie des photons diffusés peut être supérieure (processus anti-Stokes) ou inférieure (processus Stokes) à l'énergie des photons incidents. Ceci peut être schématisé sur la figure II.8 suivante.

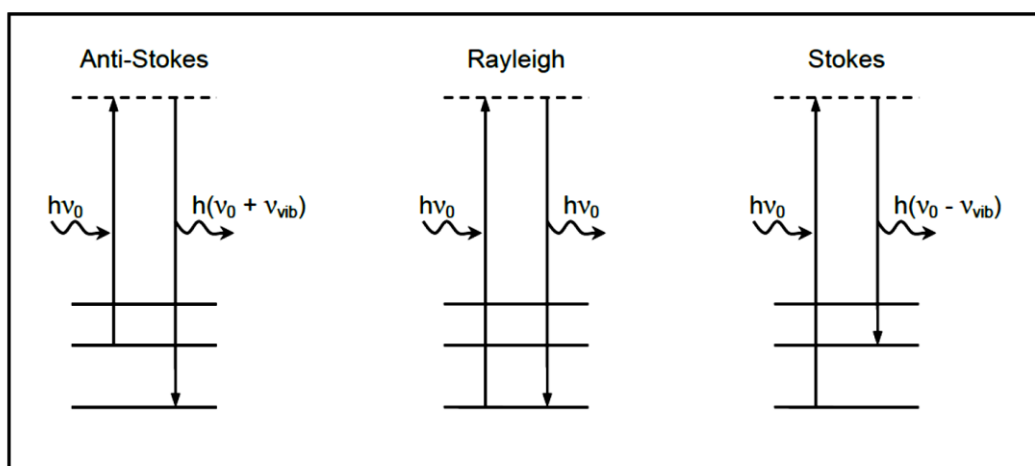


Figure II.8 : Diagramme quantique représentant la diffusion Rayleigh et la diffusion Raman.

La lumière diffusée est recueillie à l'aide d'une autre lentille et est envoyée dans un monochromateur, puis son intensité est mesurée à l'aide d'un photomultiplicateur et on obtient le spectre de diffusion Raman du matériau. L'échelle des abscisses représente une

échelle d'énergie dont le zéro correspond à l'énergie des photons incidents. Comme on peut le voir, la diffusion Stokes est plus intense que la diffusion anti-Stokes car la population du niveau excité diminue conformément à la loi de Boltzmann et par conséquent plus utilisée. Dans le cas des matériaux désordonnés comme les verres, on observe des bandes larges plutôt que des raies fines. Le spectre Raman est essentiellement dominé aux basses fréquences par la présence du « **pic Boson** » résultant de la présence de vibrations acoustiques [23].

Les informations tirées d'un spectre Raman sont multiples (voir Figure II.9) :

- ☑ la position des raies renseigne sur les espèces chimiques en présence dans l'échantillon,
- ☑ la largeur des pics à mi-hauteur fournit des informations sur la structure de l'échantillon,
- ☑ l'intensité d'un pic peut être reliée à la concentration de l'espèce,
- ☑ le déplacement des pics est fonction de l'état de contrainte et/ou de la température.

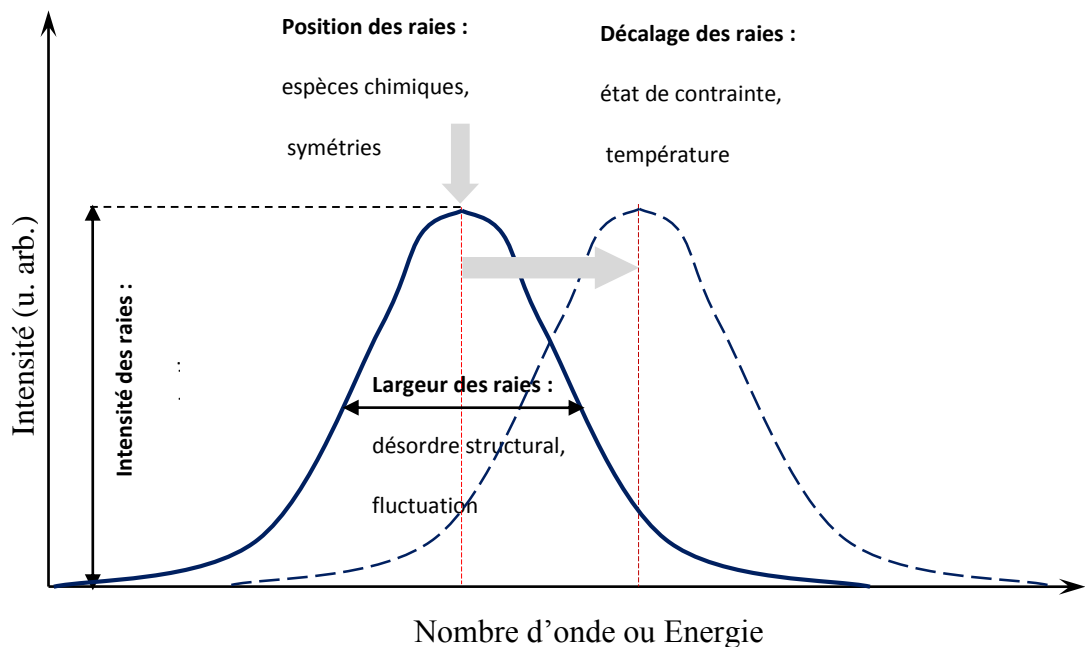


Figure II.9 : Informations qualitatives et quantitatives fournies par une raie Raman.

Il est à noter que la position des raies Raman est indépendante de la fréquence et de la puissance du laser choisi. Cependant un laser trop puissant peut entraîner un échauffement local de l'échantillon et être l'origine d'un déplacement des pics.

II.2.8.2. Préparation des échantillons :

Les échantillons se présentent sous forme de poudres brunes ou colorés orange / rouge.

II.2.8.3. Conditions expérimentales d'acquisition :

Les spectres ont été enregistrés en lumière non polarisée de 16 à 1550 cm^{-1} avec une résolution de 3 cm^{-1} . Le schéma de principe de l'appareillage est donné dans la figure II.10. Le couplage d'un spectromètre Raman conventionnel avec un microscope optique permet d'obtenir des spectres Raman avec une taille de spot de l'ordre du micromètre.

Les mesures de diffusion Raman ont été réalisées sur *un triple monochromateur XY* (appareil commercial de la société *DILOR*) couplé à un laser accordable *Titane-Saphir* (commercialisé par la Société *Spectra Physics*). La longueur d'onde sélectionnée était centrée à 728,72 nm. Afin de ne pas détériorer les échantillons, nous avons utilisé des filtres de densité permettant de limiter la puissance laser à quelques mW dans le plan de l'échantillon. Les expériences ont été faites grâce à une collaboration avec Alain Moréac du laboratoire GMCM de l'Université de Rennes 1.

Dans notre étude, nous avons utilisé le mode micro-Raman, le laser étant focalisé à la surface de l'échantillon via un objectif Olympus x100 ulwd (ultra long working distance). Dans ces conditions de focalisation, la taille du spot laser dans le plan focal était de l'ordre de 1 μm . Le signal Raman collecté en chemin inverse par l'objectif Olympus x100 ulwd (mode dit "rétro-diffusion"), a ensuite été analysé par le triple monochromateur en configuration "soustractif" afin de favoriser les basses fréquences (études jusqu'à 17 cm^{-1}).

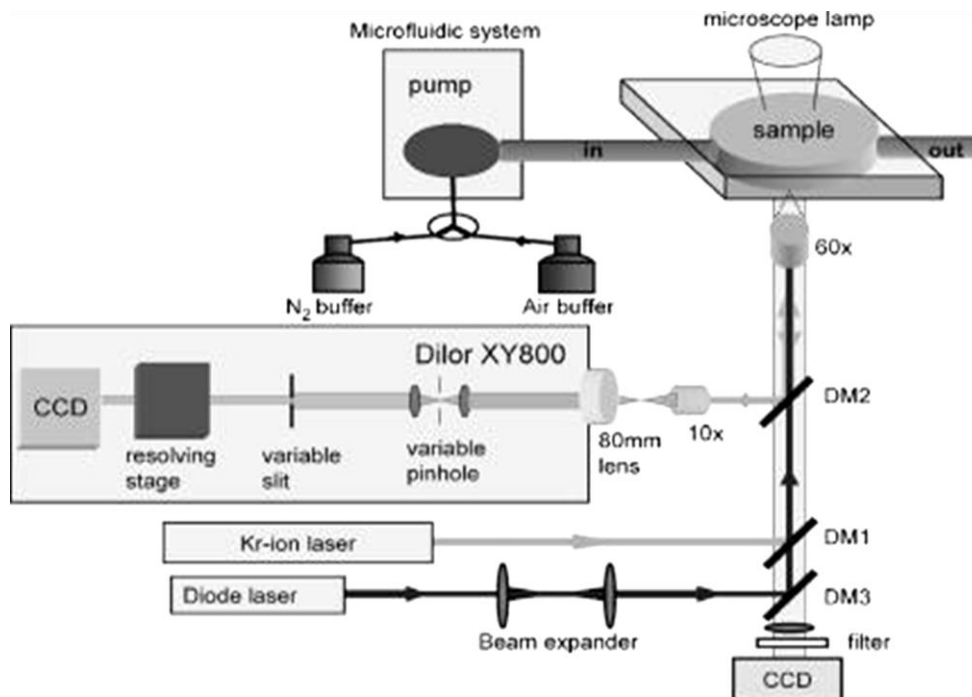


Figure II.10 : Schéma de principe de l'appareillage triple monochromateur XY(DILOR).

Notons que l'échantillon pour lequel nous avons commencé à diminuer la puissance laser, pour lequel nous avons vraiment observé un échauffement avec détérioration de la surface (d'où les tests *heating/heatingno* qui ont été obtenus pour différents filtres neutres), est le Sb_2S_3 vitrocéramique. Pour les autres échantillons (sauf le Sb_2O_3 pour lequel nous n'avons utilisé aucun filtre), les filtres utilisés sont **OD1 + OD0.6**.

La figure II.11 montre cet effet d'échauffement laser. Les spectres 01 et 02 sont successifs, le spectre 03 a été obtenu 45 minutes après le 02. L'échauffement se traduit en particulier par l'augmentation des raies situées à 150 et 110 cm^{-1} . En fin d'acquisition (spectre 03), une détérioration de la surface de l'échantillon a également été observée au point de focalisation du laser.

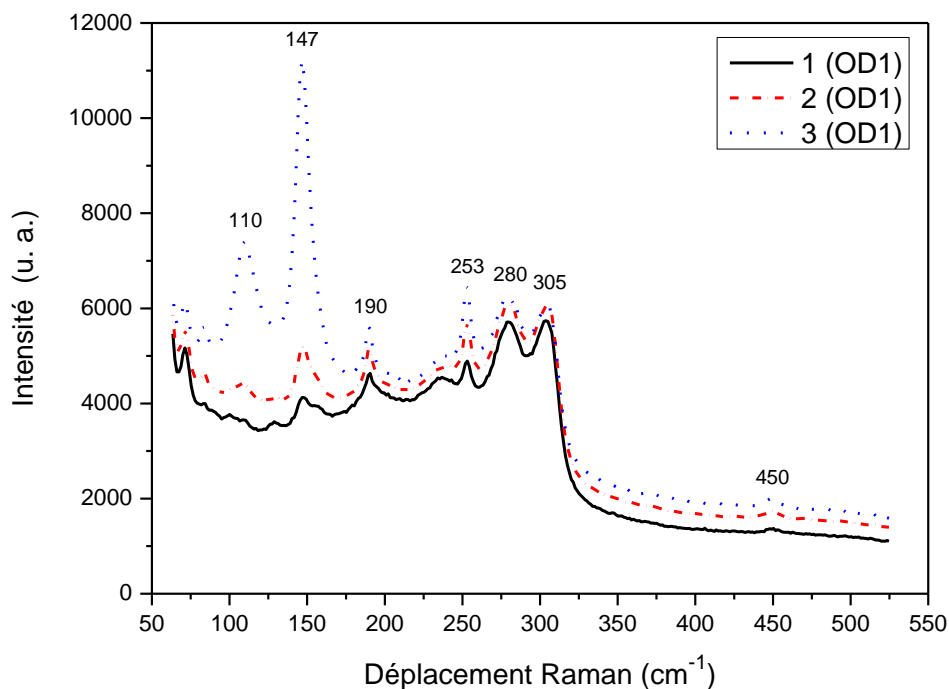


Figure II.11 : Effet de l'échauffement sur l'échantillon Sb_2S_3 vitrocéramique.

II.2.9. Résonance magnétique nucléaire :

II.2.9.1. Principe :

La résonance magnétique nucléaire ou RMN est une technique locale d'analyse structurale qui met à profit la présence de spins nucléaires non nuls, portés par de nombreux noyaux [x].

Lorsque les noyaux de spin non nuls sont en rotation sur eux-mêmes, ils génèrent un moment magnétique de spin. En physique quantique, un moment magnétique de spin $1/2$, placé dans un champ magnétique extérieur B_0 , a deux états d'énergies possibles, appelés niveaux Zeeman. La RMN consiste alors à créer une transition d'un niveau à l'autre grâce à la mise en œuvre d'un champ radiofréquence. La condition de résonance est la suivante :

$$\nu_0 = \gamma \times \frac{B_0}{2\pi}$$

Où ν_0 est la fréquence du champ radiofréquence, γ le rapport gyromagnétique caractéristique de chaque noyau étudié et B_0 le champ magnétique principal.

Lorsque le noyau est entouré d'un cortège électronique, la fréquence de résonance devient :

$$\nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi} (1 - \sigma)$$

Où σ , coefficient d'écrantage, est la signature de l'environnement chimique local. Sur un spectre RMN, l'expérimentateur observe donc autant de raies de résonance qu'il y a de site différent pour l'élément dont le noyau est sondé. De plus, le coefficient d'écrantage est sans unité et sa valeur est de l'ordre de 10^{-6} . Or, il est impossible de connaître avec une telle précision le champ statique B_0 . Aussi, la valeur de la fréquence ν est mesurée relativement à la fréquence $\nu_{\text{réf}}$ d'une substance de référence. Afin de pouvoir s'affranchir de la valeur du champ B_0 et de ses fluctuations, une nouvelle grandeur δ a été définie :

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{\text{réf}}}{\nu_{\text{réf}}} \times 10^6$$

Cette nouvelle échelle de mesure δ est appelée déplacement chimique et s'exprime en ppm.

Compte tenu des fortes interactions inhérentes aux matériaux à l'état solide, la RMN a longtemps été difficile à mettre en œuvre dans la matière condensée. Avec la montée en champ magnétique des spectromètres et la mise au point des techniques dites de haute résolution, la RMN a connu un essor sans précédent pour l'étude d'échantillons à l'état solide. Elle est maintenant devenue une technique d'analyse structurale incontournable, en particulier pour les matériaux amorphes comme les verres.

Parmi ces techniques dites de haute résolution, la rotation à l'angle magique (MAS : Magic Angle Spinning) est mise en œuvre en routine. Elle permet de supprimer l'interaction dipolaire, à l'origine de l'élargissement des raies, et de moyenniser l'interaction de déplacement chimique. Les spectres ainsi enregistrés sont alors plus proches de ceux observés en solution et présentent une résolution suffisante pour distinguer les différents environnements chimiques des éléments dont les noyaux sont étudiés. Expérimentalement,

le MAS consiste à mettre l'échantillon en rotation autour d'un axe à 54° par rapport à B_0 (angle magique) et à des vitesses de rotation pouvant atteindre 30 kHz (figure II.12).

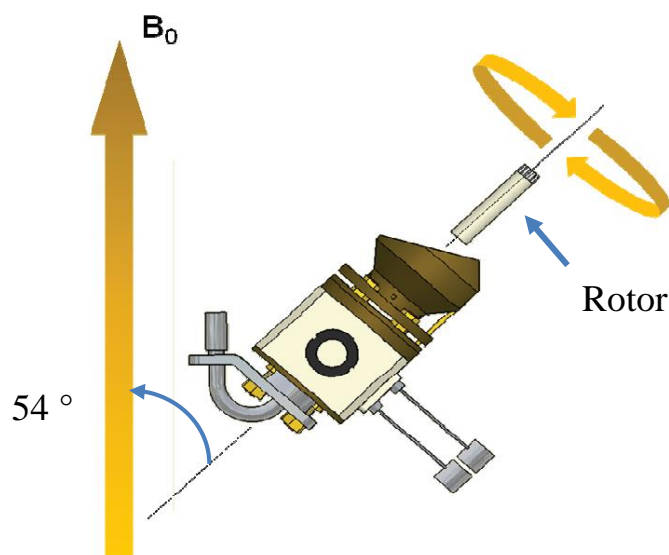


Figure II.12 : Schéma de principe de la rotation à l'angle magique.

II.2.9.2. Préparation des échantillons :

Les échantillons sont finement broyés, puis la poudre est placée dans des rotors en zircone de 3 mm de diamètre et 15 mm de hauteur. Les rotors, sont ensuite placés dans le spectromètre et mis en rotation à l'angle magique.

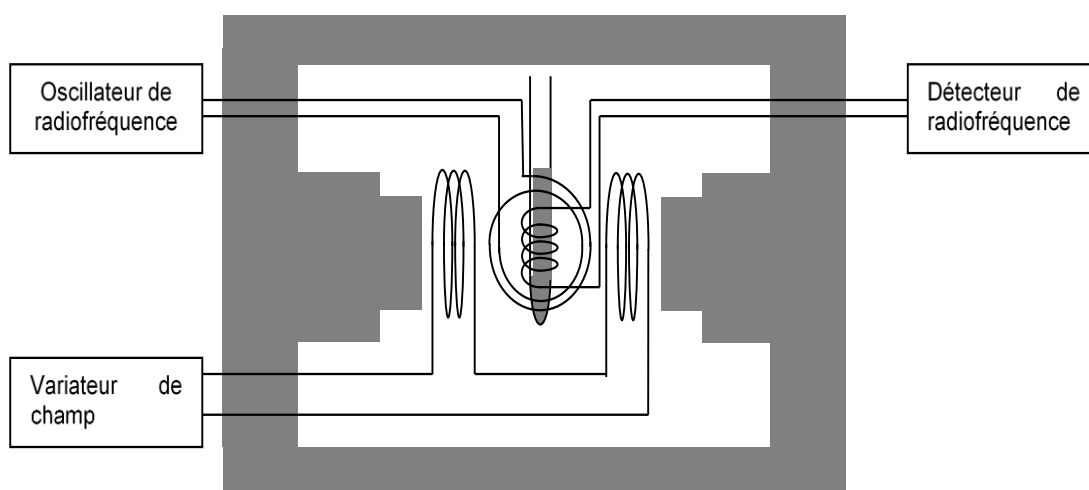
II.2.9.3. Conditions expérimentales d'acquisition :

Le noyau phosphore est avec le proton, le noyau le plus sensible en RMN des solides. Il présente une abondance naturelle de 100 % de l'isotope ^{31}P , un rapport gyromagnétique élevé lui procurant une haute sensibilité et un spin nucléaire $\frac{1}{2}$ permettant d'éviter toutes complications induites par effets quadripolaires. Le tableau II.2 regroupe les paramètres caractéristiques du noyau phosphore et les conditions expérimentales d'acquisition des spectres.

Tableau II.2. Noyau sonde et conditions expérimentales d'acquisition [15].

Noyau	^{31}P
Fréquence (ν) résonance (MHz)	121,442
Vitesse de rotation (kHz)	10
Temps de pulse (μs)	2
Temps mort (s)	5
Référence	H_3PO_4 (85 %)

Les spectres RMN-MAS ont été enregistrés grâce au spectromètre haute résolution de RMN du solide *Bruker ASX 300* (7,04 T), au Centre Régional de Mesures Physiques de l'Ouest (CRMPO) de l'université de Rennes 1 et sous la responsabilité de Dr. Marie Le Floch. Ils ont été traités avec le programme dm20071105, mis au point par le groupe de Dominique Massiot du CRMHT à Orléans [14]. La déconvolution des spectres a été faite par le logiciel OriginLab. La figure II.13 illustre un Schéma de principe d'un spectromètre RMN.

**Figure II.13 :** Schéma de principe d'un spectromètre RMN.

Références bibliographiques

- [1] J. Zarzycki, Les verres et l'état vitreux, Masson, Paris, 1982.
- [2] H. Scholze, Le Verre : Nature, Structure et Propriétés, second ed., Institut du verre, Paris, (1981).
- [3] P.H. Gaskell, Structure, glass formation and properties, Journal of Non-Crystalline Solids, 192 (1995) 9-22.
- [4] M. Ribes, D. Ravaine, J. Souquet, M. Maurin, Synthèse, structure et conduction ionique de nouveaux verres à base de sulfures, Rev Chim Mineral, 16 (1979) 339-348.
- [5] M. Tatsumisago, Preparation and characterization of amorphous based solid electrolytes, Journal of the Ceramic Society of Japan, 109 (2001) 809-814.
- [6] M. Tatsumisago, K. Hirai, T. Hirata, M. Takahashi, T. Minami, Structure and properties of lithium ion conducting oxysulfide glasses prepared by rapid quenching, Solid State Ionics, 86 (1996) 487-490.
- [7] J.P. Mercier, G. Zambelli, W. Kurz, Introduction à la science des matériaux, PPUR presses polytechniques, 1999.
- [8] J.-L. Martin, A. George, Caractérisation expérimentale des matériaux, PPUR presses polytechniques, 1998.
- [9] K. Kamiya, S. Sakka, K. Matusita, Y. Yoshinaga, X-ray diffraction study on $\text{Na}_2\text{O}-\text{Ag}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ glasses, Journal of Non-Crystalline Solids, 38 (1980) 147-152.
- [10] S.R. Elliott, Physics of amorphous materials, Longman Group, Longman House, Burnt Mill, Harlow, Essex CM 20 2 JE, England, (1983).
- [11] S. Onari, M. Taniyama, T. Asami, K. Matsuishi, T. Arai, Raman and infrared spectra of amorphous semiconductors $(\text{GeS}_2)_{1-x}(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x$ systems, Journal of Non-Crystalline Solids, 198 (1996) 700-704.
- [12] J.G. Grasselli, M.K. Snavely, B.J. Bulkin, Applications of Raman spectroscopy, Physics Reports, 65 (1980) 231-344.
- [13] P.J. Bray, Nuclear magnetic resonance studies of glass structure, Journal of Non-Crystalline Solids, 73 (1985) 19-45.
- [14] D. Massiot, Progrès récents de la résonance magnétique nucléaire du solide pour la caractérisation structurale de matériaux, Spectra Analyse, 31 (2002) 27-33.

- [15] NMR of Other Commonly Studied Nuclei, Pergamon Materials Series, 6 (2002) 399-457.
- [16] P.J. Bray, Nuclear magnetic resonance studies of glass structure, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 73 (1985) 19-45.
- [17] A. Hayashi, R. Araki, K. Tadanaga, M. Tatsumisago, T. Minami, High resolution solid state NMR studies of ionically conductive $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ oxysulphide glasses, *Physics and chemistry of glasses*, 40 (1999) 140-145.
- [18] M. Nalin, Y. Messaddeq, S.J.L. Ribeiro, M. Poulain, V. Briois, G. Brunklaus, C. Rosenhahn, B.D. Mosel, H. Eckert, Structural organization and thermal properties of the $\text{Sb}_2\text{O}_3-\text{SbPO}_4$ glass system, *Journal of Materials Chemistry*, 14 (2004) 3398-3405.
- [19] G.B. Carrier, Characterization of glasses and ceramics with the analytical electron microscope, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 38 (1980) 15-20.
- [20] C.A. Angell, The glass transition, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 1 (1996) 578-585.
- [21] M. Saad, M. Poulain, Glass forming ability criterion, in: *Materials Science Forum*, Trans Tech Publ, 1987, pp. 11-18.
- [22] N.P. Bansal, R.H. Doremus, Chapter 6 - Coefficient of Thermal Expansion, in: *Handbook of Glass Properties*, Academic Press, San Diego, 1986, pp. 125-178.
- [23] A. Martin, W. Brenig, Model for Brillouin scattering in amorphous solids, *physica status solidi (b)*, 64 (1974) 163-172.

CHAPITRE III

Les verres binaires à base de sulfure d'antimoine

III.1. INTRODUCTION

Les verres de chalcogénures, comme le nom l'indique, contiennent au moins un élément chalcogène, que ce soit S, Se, ou Te. Ils font l'objet de nombreuses recherches pour des applications passives ou actives, en raison de leur grand domaine de transmission qui s'étend du visible jusqu'à l'infrarouge lointain. Ces verres sont notamment commercialisés pour l'imagerie thermique et ils sont également des matrices très efficaces pour le dopage de terres-rares grâce à leur très faible énergie de phonon. Les chalcogènes présentent une tension de vapeur non-négligeable lorsqu'ils sont fondus. De ce fait, les verres de chalcogénures sont généralement synthétisés dans un tube en silice scellé sous vide. Associés à leur domaine de transmission, ces verres ont des liaisons chimiques relativement faibles conduisant à des propriétés thermomécaniques médiocres par rapport aux verres d'oxydes par exemple [1-11].

Une des propositions pour améliorer ces propriétés est de synthétiser des matériaux vitreux à réseau anionique mixte comme les oxysulfures dont le réseau anionique est constitué des anions O^{2-} et S^{2-} . Les verres d'oxysulfure contenant des oxydes et des sulfures ont été étudiés par nombreux chercheurs. Leur aptitude à former des phases vitreuses stables, durabilité chimique et quelques propriétés sont meilleurs par rapport aux oxydes et sulfures purs correspondant [12-22].

Le sulfure d'antimoine Sb_2S_3 est considéré comme formateur de verre, mais il est très difficile de préparer le verre de Sb_2S_3 pur ($T_g = T_c = 174\text{ °C}$) [23]. Dans notre travail, on a pu synthétiser le verre de Sb_2S_3 sous forme de feuilles par hypertrempe en utilisant la technique de deux cylindres ($T_g = 227\text{ °C}$ et $T_c = 283\text{ °C}$) [24].

L'objectif de cette partie du travail est l'exploration de l'état vitreux, la synthèse et l'étude de certaines propriétés physico-chimiques des compositions vitreuses dans les systèmes binaires $Sb_2S_3 - M_mO_n$ ($M = Cu, Sn, Pb, Zn, Ba, In, Bi, V$ et Sb).

Dans notre travail de thèse, on a mis au point des compositions vitreuses inédites, contenant à la fois des oxydes et des sulfures. La présence simultanée dans la composition chimique de verre des liaisons à caractère covalent (M-S) et ionique (M-O) crée une compétition empêchant une cristallisation rapide.

L'objectif de cette partie du travail est l'exploration de l'état vitreux et l'étude de certaines propriétés physico-chimiques des compositions vitreuses dans des systèmes binaires à base de sulfure d'antimoine (% molaire) : $(100-X) \text{Sb}_2\text{S}_3 - X \text{M}_m\text{O}_n$.

III.2. SULFURE D'ANTIMOINE Sb_2S_3 VITREUX :

III.2.1. Synthèse :

Depuis 1960, de nombreuses techniques de trempe ont été développées. On peut citer par exemple, la trempe des liquides à fort pouvoir calorifique par une coulée suivie d'un laminage entre deux plaques métalliques : le « splat cooling ». Une des techniques de trempe rapide la plus utilisée est celle mise au point par Duwez et al. en 1960 [25]. Elle consiste à fondre l'échantillon dans un creuset possédant un orifice de diamètre tel que le liquide ne puisse s'écouler naturellement : quand la température désirée est atteinte, le liquide est propulsé hors du creuset par un gaz comprimé sur les rouleaux métalliques en rotation. La vitesse de trempe ainsi obtenue se situe entre 10^6 et 10^9 °C/s. En 1970, Chen et Miller ont développé la technique dite du « splat-roller quenching » [26]. Elle consiste à injecter le liquide entre deux rouleaux en alliage Cu-Be disposés tangentiellement et en rotation. En supposant que le liquide se solidifie au moment où il passe entre les rouleaux.

L'appareillage utilisé dans notre travail, pour préparer le sulfure d'antimoine Sb_2S_3 vitreux, est représenté à la figure III.1. La poudre de sulfure d'antimoine est portée à fusion dans un creuset en carbone vitreux à 800 °C à l'aide de la flamme d'un bec bunsen. Le liquide obtenu est laminé par passage entre deux rouleaux cylindriques en cuivre mis en contact par un système mécanique et tournant à vitesse élevée (quelque mille de tours par minutes). La rotation des deux cylindres est assurée par un système pneumatique utilisant l'air comprimé.

Les feuilles minces de Sb_2S_3 vitreux obtenu (figure III.2) sont recueillies sur une plaque de cuivre situé à la base de l'appareil.

Le caractère amorphe de sulfure d'antimoine préparé par hypertrempe est confirmé par diffraction des rayons X sur poudre à la longueur d'onde $\text{CuK}\alpha$. Le caractère vitreux est confirmé par calorimétrie différentielle à balayage DSC.



Figure III.1 : Appareillage d'hypertrempe utilisé pour la préparation de Sb_2S_3 vitreux.

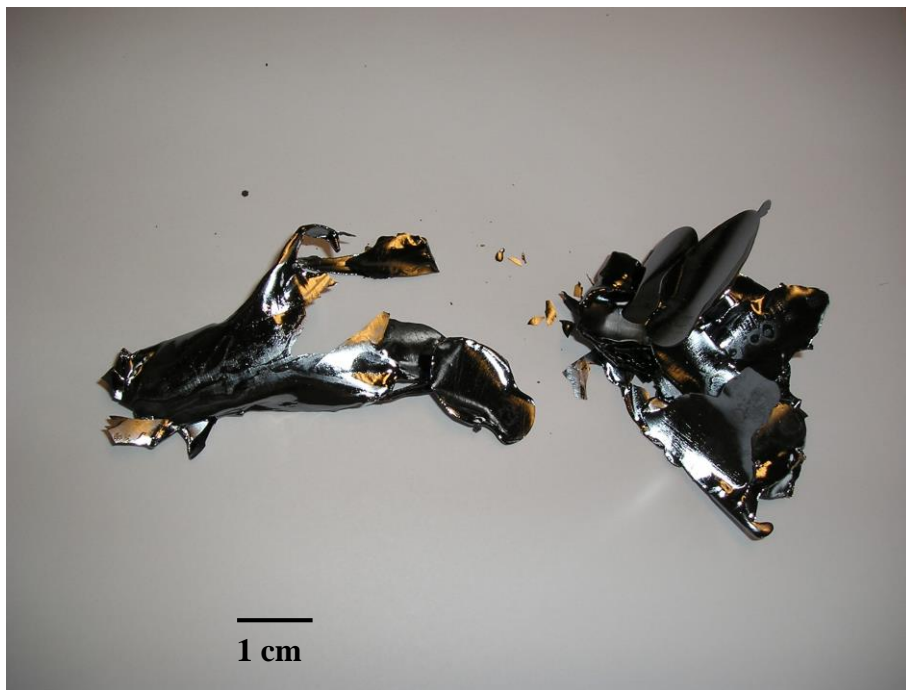


Figure III.2 : Feuilles de Sb_2S_3 vitreux préparé par hypertrempe.

III.2.2. Propriétés thermiques :

Les températures caractéristiques T_g , T_c , T_p et T_f ont été mesurées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) avec une vitesse de chauffe de 10 °C/mn . La figure III.3 présente le thermogramme DSC de sulfure d'antimoine Sb_2S_3 vitreux à partir duquel on peut déterminer ses températures caractéristiques.

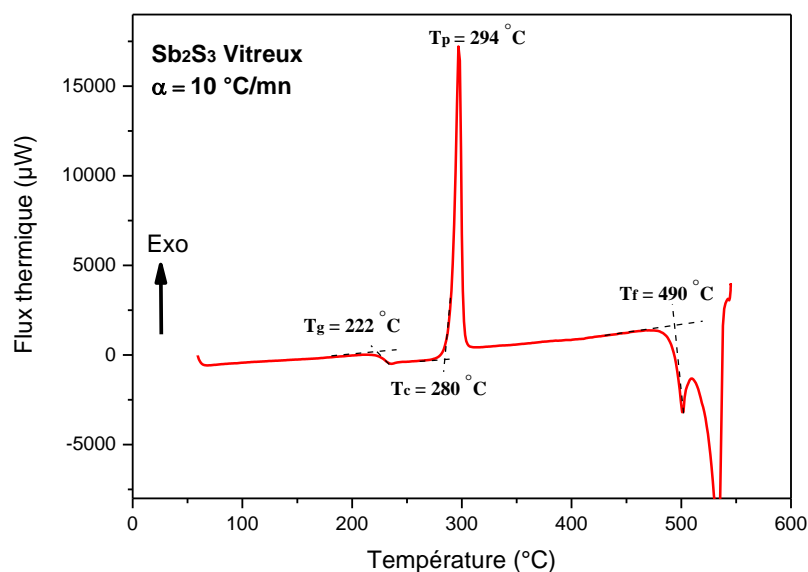


Figure III.3 : Thermogramme DSC de Sb_2S_3 vitreux préparé par hypertrempe.

Le tableau III.1 regroupe les valeurs des températures caractéristiques, critères de stabilité thermique et masse volumique de Sb_2S_3 vitreux élaboré par hypertrempe.

Tableau III.1. Températures caractéristiques, critères de stabilité thermique et masse volumique de Sb_2S_3 vitreux élaboré par hypertrempe.

Sb_2S_3 vitreux	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	T_c ($^{\circ}\text{C}$)	T_p ($^{\circ}\text{C}$)	T_f ($^{\circ}\text{C}$)	$T_c - T_g$ ($^{\circ}\text{C}$)	S (K)	T_g/T_f (K/K)	ρ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
L. Červinka et al. [23]	174	174	-	-	0	0	-	4,21
Présent travail [24]	222	280	294	490	58	1,64	0,649	4,42

Les températures caractéristiques de Sb_2S_3 vitreux élaboré dans notre travail [24] par hypertrempe sont très différentes à celles trouvées par Červinka et al. [23]. Ces différences peuvent être dues à plusieurs facteurs :

- La pureté du produit de départ.
- La vitesse de trempe.
- Le rôle éventuel de facteurs de nucléation hétérogène lors de la trempe.

Pour Sb_2S_3 vitreux, la règle classique des deux tiers ($T_g/T_f = 2/3$) [27] s'applique bien, en effet le rapport T_g/T_f est égal à 0,649.

III.2.3. Masse volumique :

La masse volumique de sulfure d'antimoine Sb_2S_3 vitreux mesurée par pycnométrie à hélium est estimée à $4,42 \text{ g.cm}^{-3}$, valeur un peu différente de celle trouvée par Červinka et al. [23]. Le sulfure d'antimoine Sb_2S_3 cristallin de maille orthorhombique possède une masse volumique de $4,63 \text{ g.cm}^{-3}$ plus grande [28, 29]. En effet, La masse volumique est un indice du volume libre présent dans la structure et le matériau vitreux possède toujours une masse volumique plus faible que celle du matériau cristallin de même composition.

III.3. SYSTÈMES BINAIRES (100-X) Sb_2S_3 – X M_mO_n :

III.3.1. Domaines vitreux :

Les diagrammes représentés sur la figure III.4 montrent les zones vitreuses observées dans les systèmes binaires à base de sulfure d'antimoine : Sb_2S_3 – M_mO_n .

L'état amorphe des phases obtenues est confirmé par diffraction des rayons X sur poudre à la longueur d'onde $\text{CuK}\alpha$. Le caractère vitreux est confirmé par calorimétrie différentielle à balayage DSC.

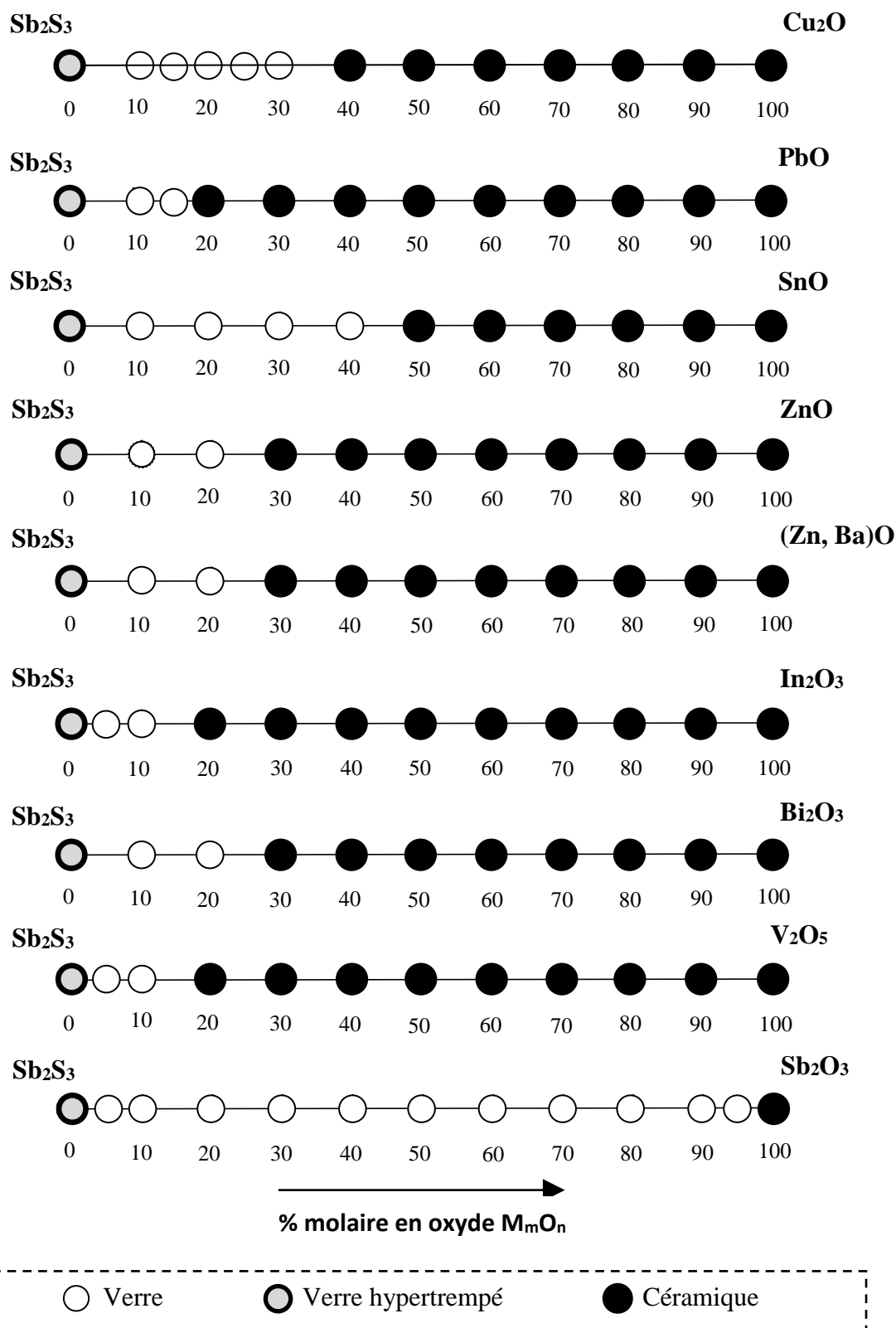


Figure III.4 : Domaines vitreux des systèmes binaires à base de sulfure d'antimoine étudiés.

À partir des thermogrammes tracés avec une vitesse de chauffe 10 °C/mn, les températures caractéristiques T_g , T_c , T_p et T_f et les critères de stabilité thermique, $T_c - T_g$ et S , sont déterminés. Nous présentons, pour chaque système binaire, les résultats sous la forme d'un tableau puis nous traçons les graphiques illustrant l'évolution des propriétés en fonction du pourcentage molaire en oxyde M_mO_n . Notons aussi que nous avons tracé des courbes de tendances afin de guider l'œil dans la lecture des résultats bien qu'elles ne sauraient représenter fidèlement la réalité.

La température de transition vitreuse, étant un paramètre utile dans la technologie du verre, elle est sensible aux changements de la structure au sein de la matrice vitreuse, ce qui peut se produire en raison des changements de composition. Très souvent, la température de transition vitreuse est un indice de rigidité du réseau vitreux. Plus T_g est grande plus le verre est rigide [30-32].

III.3.2. Système binaire (100-X) Sb_2S_3 – X Cu_2O :

Les températures caractéristiques et les critères de stabilité thermique sont déterminés et rassemblés dans le tableau III.2.

Tableau III.2 : Températures caractéristiques et critères de stabilité thermique des verres dans les systèmes binaires de composition molaire : (100-X) Sb_2S_3 - X Cu_2O .

X (% mol.)	T_g (°C)	T_c (°C)	T_p (°C)	T_f (°C)	$T_c - T_g$ (°C)	S (K)	T_g/T_f (K/K)
10	212	286,2	302,7	460	74,2	2,52	0,662
15	210	295,5	314,2	460	85,5	3,31	0,659
20	208,3	297	321,3	457,5	88,7	4,48	0,659
25	206,1	294,1	317,6	456	88	4,32	0,657
30	203	268	277,4	451	65	1,28	0,657

Dans ce système binaire, la règle classique des deux tiers ($T_g/T_f = 2/3$) s'applique bien, en effet le rapport T_g/T_f est constant et égal à 0,66 pour les compositions 10 % $\leq X \leq$ 30 % en oxyde de cuivre Cu_2O .

Comme le montre la figure III.5, la température de transition vitreuse T_g diminue légèrement d'une façon quasi linéaire avec l'addition de l'oxyde de cuivre Cu_2O tandis que la température de début de cristallisation T_c augmente puis diminue.

En fait, la température de transition vitreuse T_g d'un verre dépend de la rigidité de la structure vitreuse d'une part et de la masse molaire de ses constituants d'autre part. Le remplacement de sulfure Sb_2S_3 de masse molaire 339,7 g/mol par l'oxyde Cu_2O de masse molaire 143,1 g/mol plus faible a pour effet la diminution de T_g . Ce résultat est en bon accord avec la règle générale : T_g augmente avec la concentration en élément vitrificateur [30].

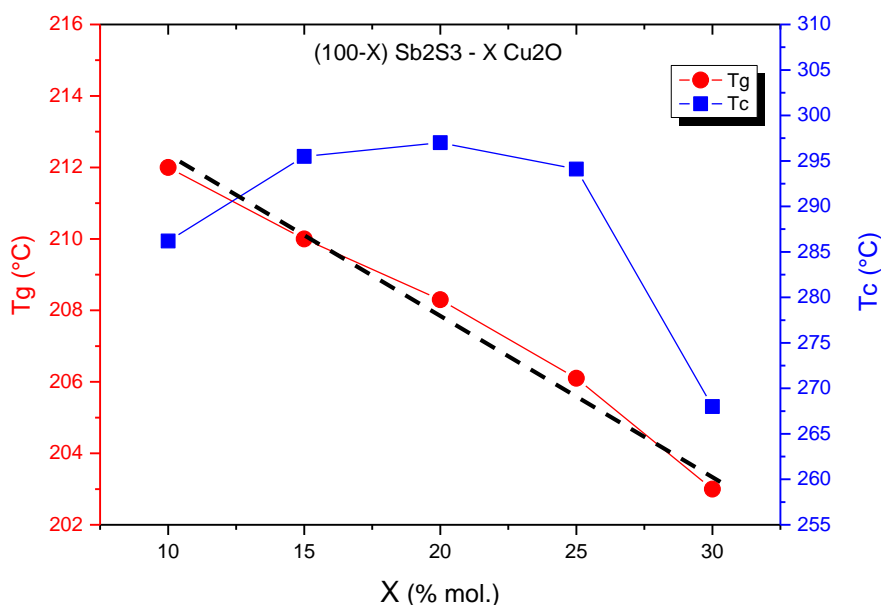


Figure III.5 : Évolution des températures caractéristiques T_g et T_c des verres dans le système binaire de composition molaire : **(100-X) Sb_2S_3 - X Cu_2O .**

L'examen de la figure III.6 montre que les deux critères de stabilité thermique $T_c - T_g$ et S évoluent de la même manière ; augmentent puis diminuent avec l'addition de l'oxyde de cuivre Cu_2O . Ils s'accordent à désigner la composition à **20 %** de Cu_2O comme la plus stable de ce binaire.

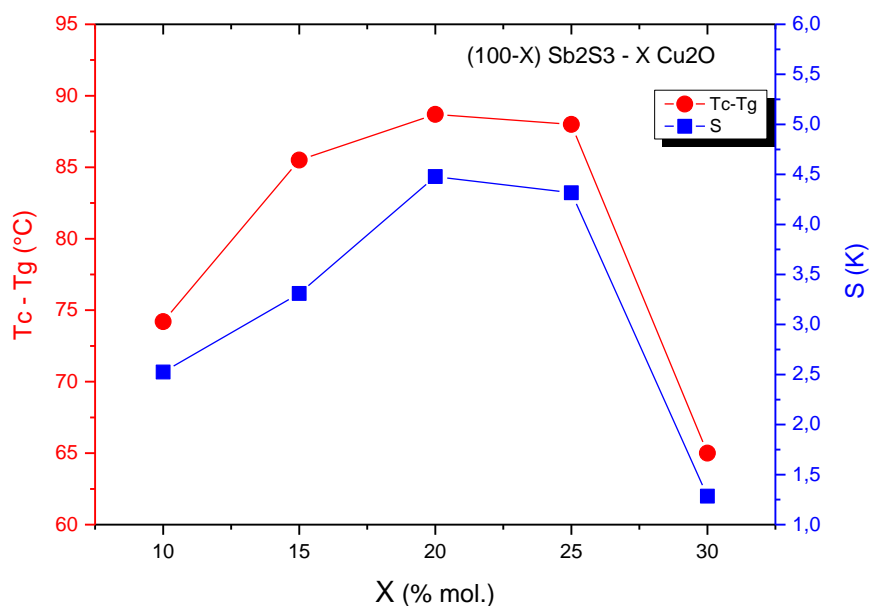


Figure III.6 : Évolution des critères de stabilité T_c-T_g et S des verres dans le système binaire de composition molaire : $(100-X) \text{Sb}_2\text{S}_3 - X \text{Cu}_2\text{O}$.

Les valeurs des masses volumiques des échantillons étudiés dans ce binaire sont rassemblées dans le tableau III.3. Elles augmentent linéairement en fonction du pourcentage molaire X en oxyde Cu_2O (Figure III.7). Fort logiquement, l'ajout de Cu_2O entraîne une augmentation de la masse volumique, qui passe de 4,344 et 4,682 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ pour une concentration en Cu_2O variant de 10 % à 30 % molaire. Ceci s'explique par la différence entre les masses volumiques de Sb_2S_3 (4,6 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) et de Cu_2O (6 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$).

Tableau III.3 : Masse volumique des verres dans le système binaire de composition molaire : $(100-X) \text{Sb}_2\text{S}_3 - X \text{Cu}_2\text{O}$.

X (% mol.)	Masse volumique ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
10	4,344
15	4,446
20	4,510
25	4,629
30	4,682

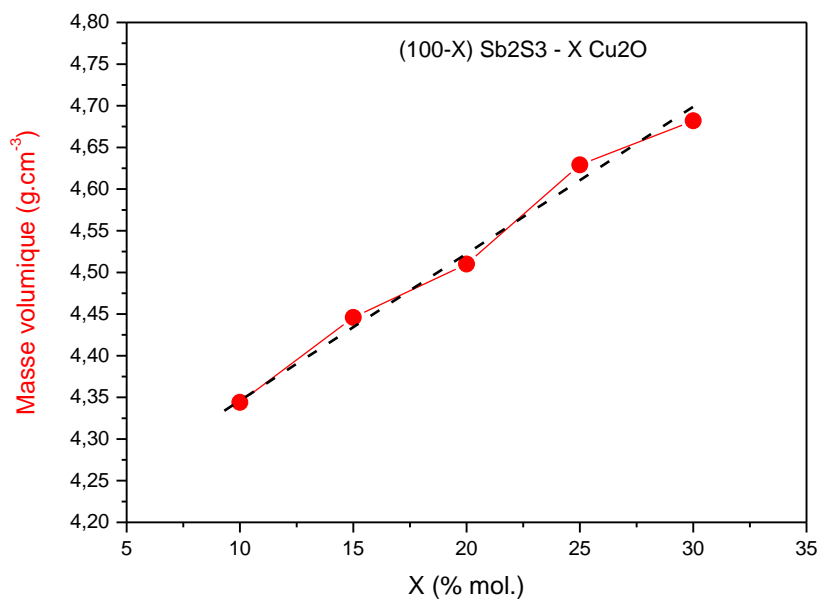


Figure III.7 : Évolution de la masse volumique des verres dans le système binaire de composition molaire : $(100-X) \text{Sb}_2\text{S}_3 - X \text{Cu}_2\text{O}$.

III.3.3. Système binaire $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnO}$:

Le tableau III.4 rassemble les températures caractéristiques T_g , T_c , T_p et T_f des compositions vitreuses obtenues dans ce binaire, ainsi que les valeurs des facteurs de stabilité $T_c - T_g$ et S . L'influence de l'oxyde d'étain SnO sur les températures caractéristiques et les critères de stabilité thermique est illustrée par les courbes sur les figures III.7 et III.8.

Tableau III.4 : Températures caractéristiques et critères de stabilité thermique des verres dans les systèmes binaires de composition molaire : $(100-X) \text{Sb}_2\text{S}_3 - X \text{SnO}$.

X (% mol.)	T_g (°C)	T_c (°C)	T_p (°C)	T_f (°C)	$T_c - T_g$ (°C)	S (K)	T_g/T_f (K/K)
10	223,1	295,4	307,7	482,7	72,3	1,79	0,656
20	222,3	280	290,8	471	57,7	1,26	0,666
30	222,7	258,2	262,1	454	35,5	0,28	0,682
40	220	243,5	250	455	23,5	0,31	0,677

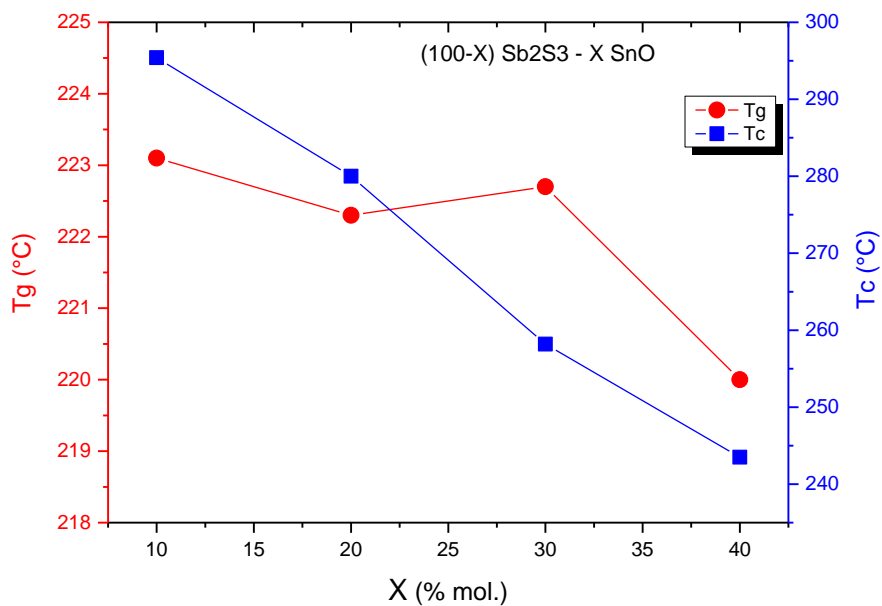


Figure III.7 : Évolution des températures caractéristiques T_g et T_c des verres dans le système binaire de composition molaire : $(100-X) \text{Sb}_2\text{S}_3 - X \text{SnO}$.

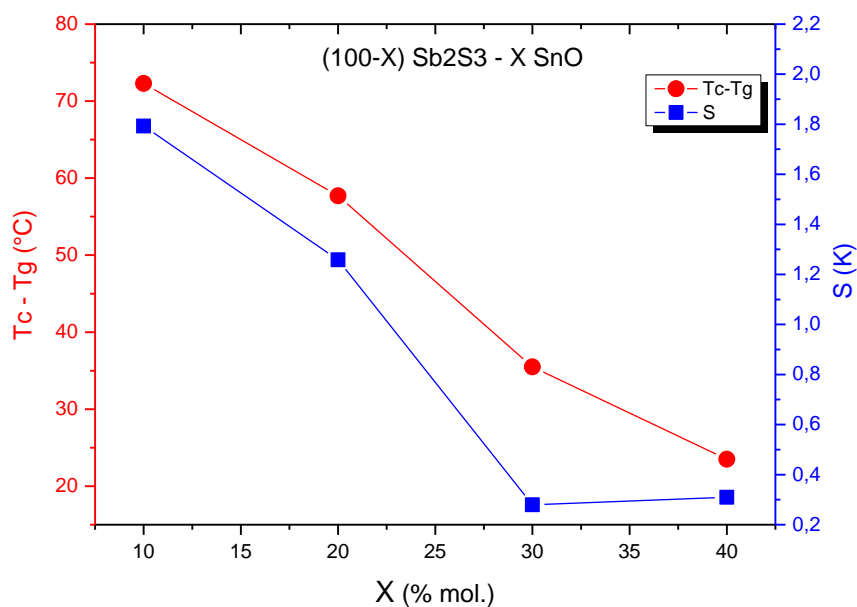


Figure III.8 : Évolution des critères de stabilité $T_c - T_g$ et S des verres dans le système binaire de composition molaire : $(100-X) \text{Sb}_2\text{S}_3 - X \text{SnO}$.

La règle classique des deux tiers ($T_g/T_f = 2/3$) s'applique bien, en effet le rapport T_g/T_f dans ce binaire est compris entre 0,66 et 0,68.

L'introduction de l'oxyde SnO dans la matrice Sb_2S_3 affecte très peu T_g mais influe sur T_c , T_p et T_f . L'examen de la figure III.8 montre que les critères de stabilité thermique T_c , T_g et S évoluent de la même manière ; diminuent avec l'addition de l'oxyde d'étain SnO. Les deux critères de stabilité thermique s'accordent à désigner la composition à **10 %** de SnO comme la plus stable de ce binaire. Il faut noter que la stabilité thermique des compositions vitreuses dans ce système binaire est faible. En effet, tous les verres synthétisés sont tapés.

Les valeurs des masses volumiques des échantillons étudiés dans ce binaire sont rassemblées dans le tableau III.5. Elles sont comprises entre 4,283 et 4,476 $g.cm^{-3}$ et croissent linéairement entre ces deux valeurs en fonction du pourcentage molaire X en oxyde SnO (Figure III.9). Fort logiquement, l'ajout de SnO entraîne une augmentation de la masse volumique pour une concentration en SnO variant de 10 % à 40 % molaire. Ceci s'explique par la différence entre les masses volumiques de Sb_2S_3 (4,6 $g.cm^{-3}$) et de SnO (6,45 $g.cm^{-3}$).

Tableau III.5 : Masse volumique des verres dans le système binaire de composition molaire : **(100-X) Sb_2S_3 – X SnO**.

X (% mol.)	Masse volumique ($g.cm^{-3}$)
10	4,283
20	4,350
30	4,401
40	4,476

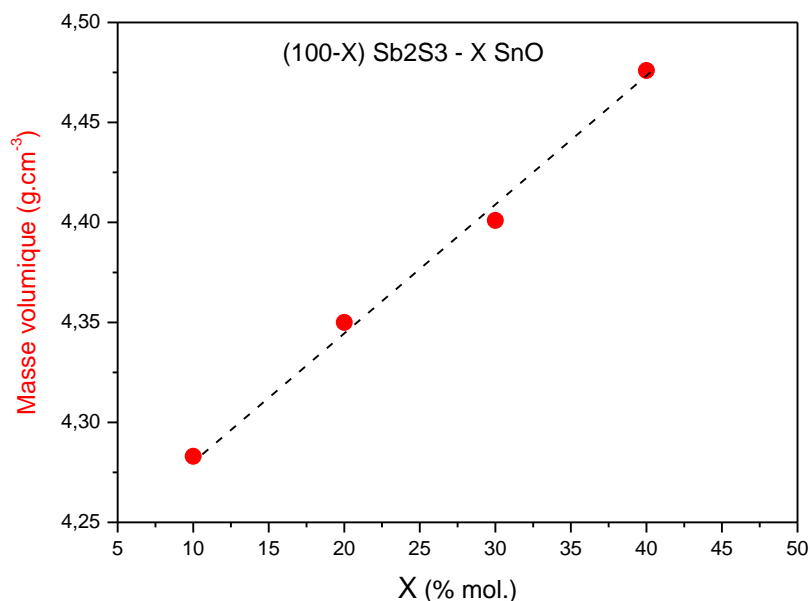


Figure III.9 : Évolution de la masse volumique des verres dans le système binaire de composition molaire : $(100-X) \text{Sb}_2\text{S}_3 - X \text{SnO}$.

III.3.4. Système binaire $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_3$:

Comme signalé plus haut, le sulfure d'antimoine vitreux est considéré comme formateur de verre mais très difficile d'obtenir Sb_2S_3 vitreux [23, 24]. L'oxyde d'antimoine Sb_2O_3 est aussi considéré comme formateur de verre [33-36], mais aussi il est très difficile de synthétiser le verre pur de Sb_2O_3 . Récemment, M.T. Soltani et al. [36] ont trouvé, pour Sb_2O_3 vitreux synthétisé dans un creuset en carbone vitreux, les températures caractéristiques $T_g = 245 \text{ °C}$, $T_c = 307 \text{ °C}$ et $T_p = 322 \text{ °C}$.

L'exploration systématique de l'état vitreux dans ce binaire nous a permis de mettre en évidence l'existence d'une large zone vitreuse s'étendant de $X = 05 \%$ à $X = 95 \%$ (% molaire) domaine plus étendu que celui trouvé par L. Zan et al. [22] sur ce système.

III.3.4.1. Propriétés thermiques :

Le tableau III.6 résume les températures caractéristiques T_g , T_c , T_p et T_f des verres obtenus dans ce binaire, ainsi que les valeurs des facteurs de stabilité $T_c - T_g$ et S .

Tableau III.6 : Températures caractéristiques et critères de stabilité thermique des verres dans le système binaire de composition molaire : **(100-X) Sb₂S₃ - X Sb₂O₃**.

X (mol %)	T_g (°C)	T_c (°C)	T_p (°C)	T_f (°C)	T_c - T_g (°C)	S (K)	T_g/T_f (K/K)
00	222	280	294	420	58	1,64	0,714
05	225	308	322	487	83	2,34	0,656
10	229	319	334	474	90	2,69	0,672
20	235	333	346	476	98	2,51	0,678
30	239	318	327	-	79	1,39	-
40	242	320	326	-	78	0,91	-
50	246	344	356	-	98	2,27	-
60	248	334	348	-	86	2,31	-
70	255	333	350	480	78	2,51	0,701
80	256	325	334	470	69	1,17	0,712
90	256	359	375	500	103	3,12	0,684
95	254	341	358	550	87	2,81	0,640
100	245	307	322	-	62	1,79	-

La règle classique des deux tiers ($T_g/T_f = 2/3$) s'applique relativement bien, en effet le rapport T_g/T_f est compris entre 0,64 et 0,71.

La figure III.10 montre les courbes d'analyse calorimétrique différentielle de la série de compositions étudiées dans ce binaire. L'influence de l'oxyde d'antimoine, sur les températures caractéristiques et les critères de stabilité thermique, est illustrée par les courbes sur les figures III.11 et III.12.

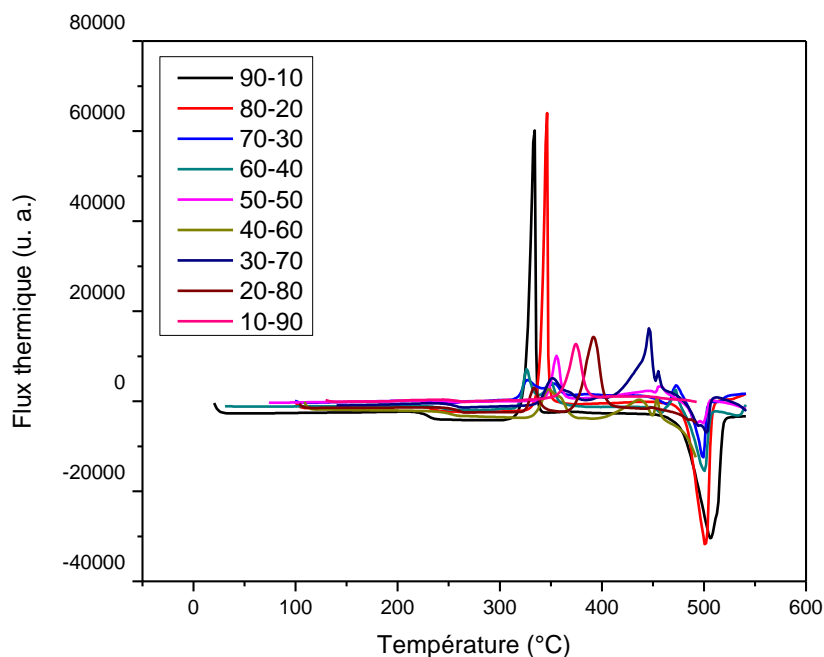


Figure III.10 : Thermogrammes DSC des verres **(100-X) Sb₂S₃ - X Sb₂O₃**.

À la figure III.11, nous avons présenté l'évolution des températures caractéristiques T_g et T_c . L'introduction de l'oxyde Sb_2O_3 dans le sulfure Sb_2S_3 affecte ces températures caractéristiques différemment. Dans ce système binaire, et à l'exception des deux compositions limites $X = 0$ (Sb_2S_3 vitreux) et $X = 100$ (Sb_2O_3 vitreux), la température de transition vitreuse T_g augmente avec le pourcentage molaire en Sb_2O_3 . Ceci peut être interprété comme un renforcement de la structure vitreuse. La température de début de cristallisation augmente puis diminue dans trois régions différentes de composition.

L'examen de la figure III.12 montre l'existence de trois régions d'évolution des deux critères de stabilité thermique $T_c - T_g$ et S . Dans chaque région de composition ces critères augmentent puis diminuent avec l'addition de l'oxyde d'antimoine Sb_2O_3 . Ils s'accordent à désigner la composition à **90 %** de Sb_2O_3 comme la plus stable de ce binaire. Les valeurs de critère de stabilité ΔT sont nettement supérieures à 70 °C.

La composition 10 Sb_2S_3 – 90 Sb_2O_3 présente la plus grande valeur $T_c - T_g = 103$ °C. En pratique, il a été possible de préparer des échantillons vitreux de plusieurs millimètres d'épaisseur dans ce binaire.

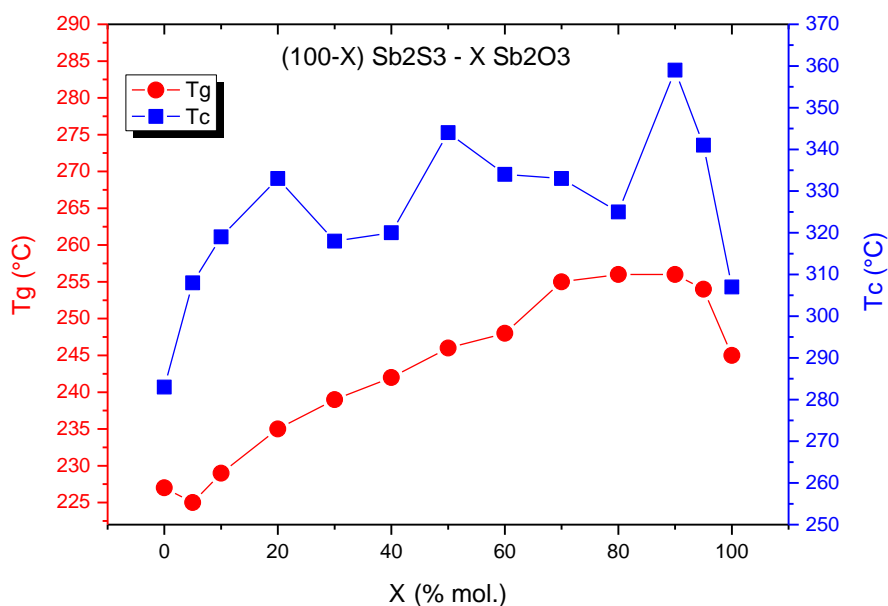


Figure III.11 : Évolution des températures caractéristiques T_g et T_c des verres dans le système binaire de composition molaire : $(100-X) \text{Sb}_2\text{S}_3 - X \text{Sb}_2\text{O}_3$.

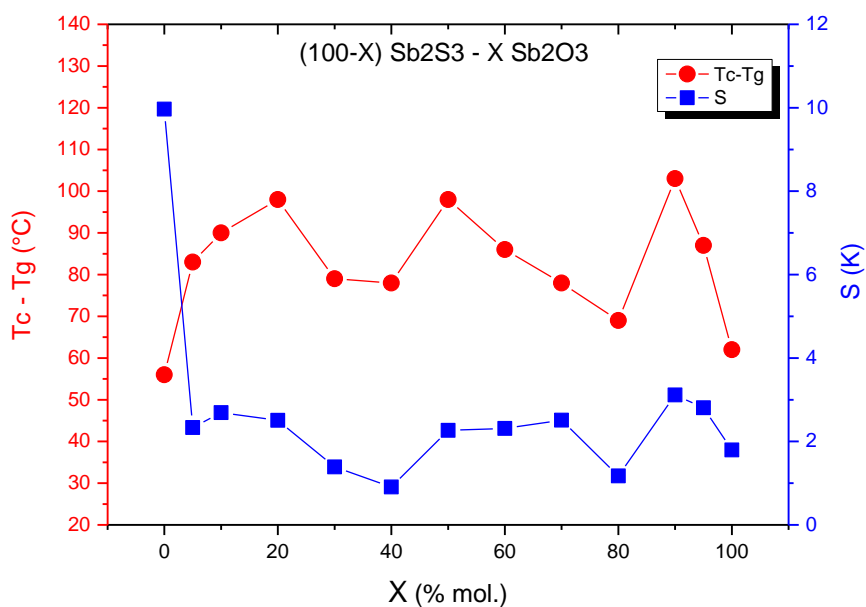


Figure III.12 : Évolution des critères de stabilité $T_c - T_g$ et S des verres dans le système binaire de composition molaire : $(100-X) \text{Sb}_2\text{S}_3 - X \text{Sb}_2\text{O}_3$.

III.3.4.2. Masse volumique :

Les masses volumiques sont déterminées par pycnométrie à hélium et les résultats ainsi obtenus sont donnés dans le tableau III.7.

Tableau III.7 : Masse volumique des verres dans le système binaire de composition molaire : $(100-X) \text{Sb}_2\text{S}_3 - X \text{Sb}_2\text{O}_3$.

X (% mol.)	Masse volumique (g.cm⁻³)
00	4,42
05	4,43
10	4,44
20	4,47
30	4,48
40	4,52
50	4,64
60	4,69
70	4,77
80	5,04
90	5,16
95	5,24
100	5,07

L'examen de la figure III.13 met en évidence une variation en trois segments linéaires de la masse volumique en fonction de la composition. Ce résultat peut laisser présager une évolution structurale monotone par incorporation de Sb_2O_3 en trois régions de composition (% molaire) où la structure du réseau vitreux dans chaque région est différente :

Région ① : $0 \leq X \leq 40$

Région ② : $40 \leq X \leq 70$

Région ③ : $70 \leq X \leq 95$

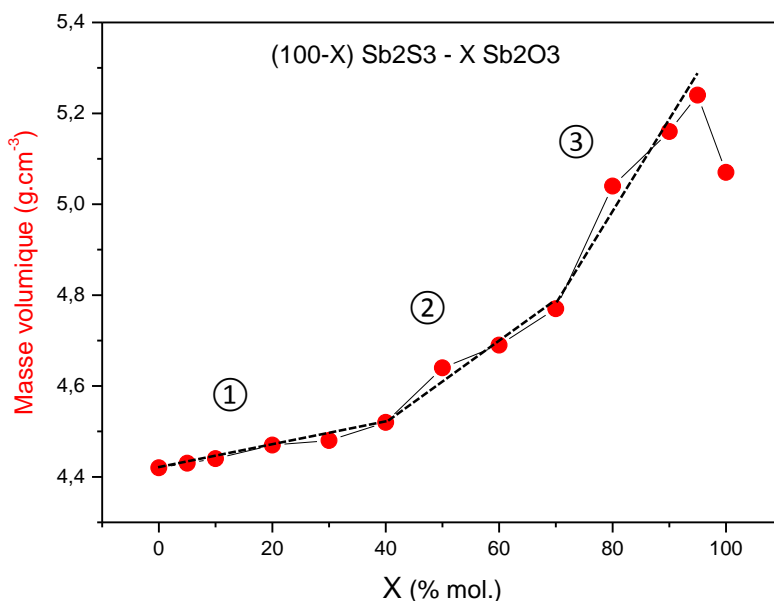


Figure III.13 : Évolution de la masse volumique des verres dans le système binaire de composition (% molaire) : $(100-X)\text{Sb}_2\text{S}_3 - X\text{Sb}_2\text{O}_3$.

D'une manière générale, la masse volumique d'un verre est directement influencée par la masse volumique des éléments qui le composent. Ceci peut être expliqué par deux manières :

- ✎ Le remplacement des anions moins denses S^{2-} (rayon ionique 1,84 Å, masse atomique 32 u. m. a) par des anions plus denses O^{2-} (rayon ionique 1,32 Å, masse atomique 16 u. m. a) [27, 28] a pour effet la densification du réseau vitreux. La particularité de ce système binaire réside dans le fait que le réseau cationique est constitué d'un seul type de cations Sb^{+3} . La masse volumique de Sb_2O_3 vitreux ($X = 100$) fait exception à cette évolution.
- ✎ Fort logiquement, l'ajout de Sb_2O_3 entraîne une augmentation de la masse volumique, qui passe de 4,42 et 5,24 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ pour une concentration en Sb_2O_3 variant de 0 % à 95 % molaire. Ceci s'explique par la différence entre les masses volumiques de Sb_2S_3 (4,6 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) et de Sb_2O_3 (sénarmonite 5,2 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ et valentinite 5,67 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$).

Le système binaire $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_3$ possède le domaine vitreux le plus large parmi les systèmes binaires étudiés dans ce chapitre, il présente une bonne résistance vis-à-vis de la dévitrification lors de la coulée. Ces résultats nous ont donc conduit à choisir le système $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_3$ comme composition de base pour poursuivre une étude sur des verres ternaires à base d'oxysulfure d'antimoine $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{M}_m\text{O}_n$ (Chapitre IV).

III.3.4.3. Spectroscopie Micro-Raman :

Le spectre Raman de Sb_2S_3 cristallin est présenté sur la figure III.14, il est constitué de plusieurs pics fins, dont le principal est centré à 306 cm^{-1} . Le spectre Raman de Sb_2O_3 cristallin (sénarmontite) sur la figure III.15 est constitué de plusieurs pics fins, dont le principal est centré à 255 cm^{-1} .

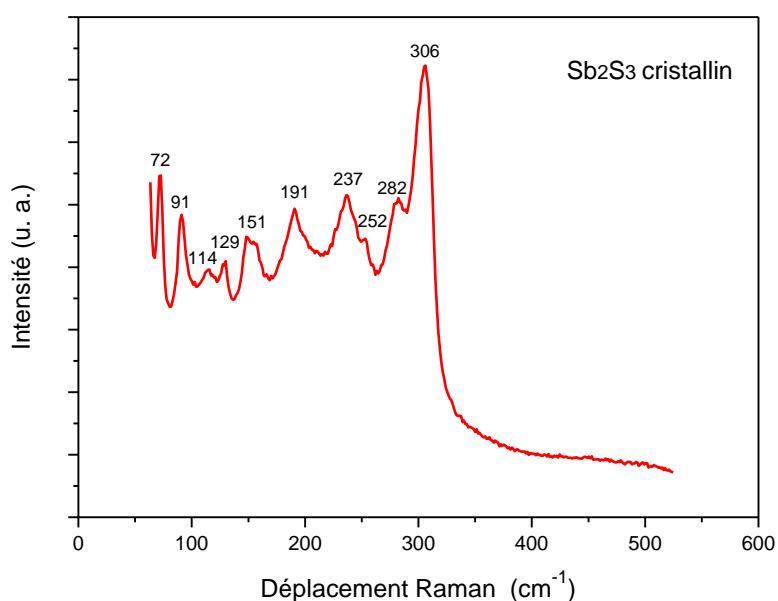


Figure III.14 : Spectre Micro-Raman de Sb_2S_3 cristallin.

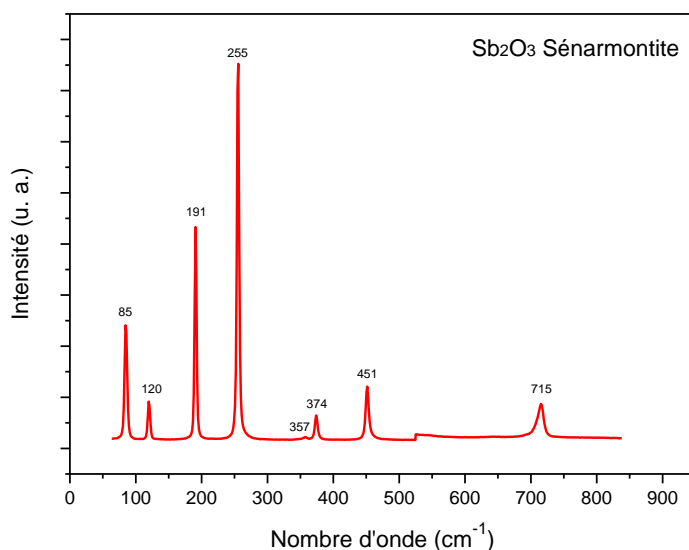


Figure III.15 : Spectre Micro-Raman de Sb_2O_3 cristallin (sénarmontite).

Des travaux antérieurs de Miller et Cody [37] ont montré que le Sb_2O_3 vitreux présente un spectre Raman complexe, constitué de bandes larges situées respectivement à 605 cm^{-1} (faible), 465 cm^{-1} (moyenne) et 408 cm^{-1} (**forte**), formant un massif asymétrique mal résolue ainsi qu'une bande d'intensité **moyenne** à 165 cm^{-1} . Le spectre sur la figure III.16 a été obtenu par K. Terashima et al. [38] et interprété en termes d'édifices moléculaires $\text{O}_2\text{Sb-O-SbO}_2$ constitués d'unités pyramidales à base triangulaire SbO_3 , reliées entre elles par des ponts Sb-O-Sb ; Ainsi les bandes à 165 cm^{-1} et 605 cm^{-1} ont été attribuées respectivement aux vibrations de valence symétrique et antisymétrique des ponts Sb-O-Sb , et les bandes situées à 408 cm^{-1} et 465 cm^{-1} aux vibrations de valence symétrique et antisymétrique des pyramides SbO_3 . La structure de Sb_2O_3 vitreux est différente de celle des deux variétés cristallines la sénarmontite et la valentinite. K. Michio et al. [39] ont étudié le système $(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x$ avec $0 \leq x \leq 0,6$. Ils ont estimé une bande Raman centrée sur 297 cm^{-1} (figure III.17) pour le sulfure d'antimoine dans la matrice vitreuse. Cette bande correspond aux vibrations des entités pyramidales à base triangulaire SbS_3 . La structure de Sb_2S_3 vitreux est très proche de celle de Sb_2S_3 cristallin.

M.A. El Idrissi Raghni et al. [39] ont montré pour le système $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-As}_2\text{S}_3\text{-Ti}_2\text{S}$ deux bandes Raman à 308 cm^{-1} et 330 cm^{-1} caractéristiques aux modes de vibration symétriques des pyramides à base trigonale SbS_3 .

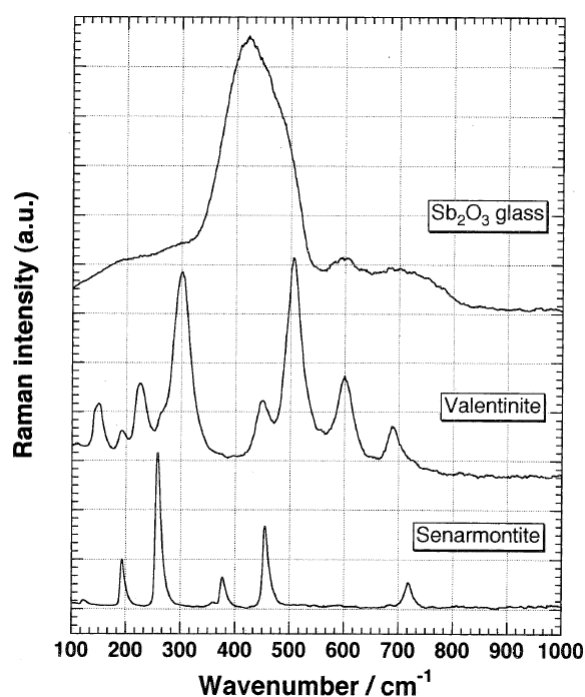


Figure III.16 : Spectre Micro-Raman de Sb_2O_3 vitreux ainsi que de leurs variétés cristallines : sénarmontite et valentinite (d'après [38]).

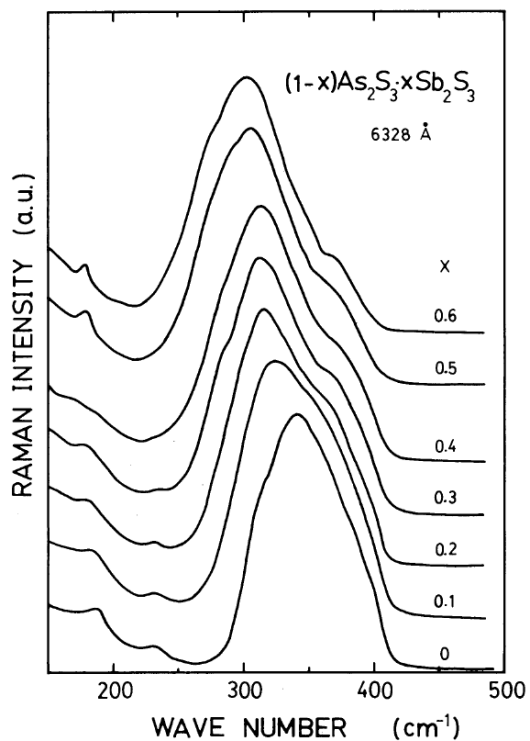


Figure III.17 : Spectre Micro-Raman du système vitreux $(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x$ (d'après [39]).

La kermésite $\text{Sb}_2\text{S}_2\text{O}$ est un oxysulfure d'antimoine, issu de l'oxydation de stibine (Sb_2S_3), son spectre Raman est caractérisé par deux bandes principales ; une bande à 335 cm^{-1} d'intensité moyenne correspond aux vibrations d'élongation symétrique des pyramides SbS_2O , l'autre bande à 317 cm^{-1} de forte intensité correspond aux vibrations d'élongation antisymétrique [41].

Le spectre Micro-Raman de Sb_2S_3 vitreux préparé par hypertrempe est illustré sur la figure III.18. Il est constitué d'une bande large principale centrée sur 290 cm^{-1} , dont la largeur à mi-hauteur est environ 100 cm^{-1} (entre 250 et 350 cm^{-1}). Cette bande est associée à la vibration des pyramides à base trigonale SbS_3 . La bande centrée sur 150 cm^{-1} est associée à la vibration des ponts Sb-S-Sb entre les pyramides SbS_3 .

La comparaison du spectre Raman de Sb_2S_3 vitreux (bandes larges) avec celui de Sb_2S_3 cristallin (bandes fines) montre qu'il est possible de relever la présence de cristallisation par spectroscopie Raman.

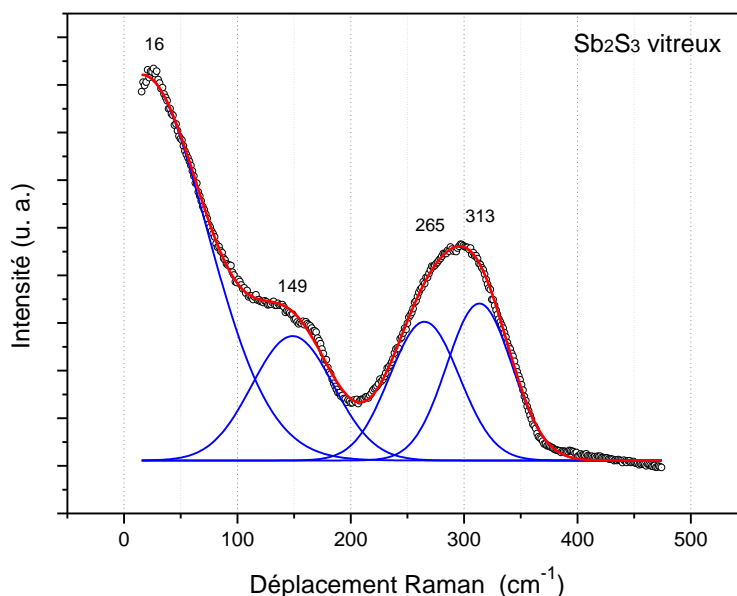


Figure III.18 : Spectre Micro-Raman de Sb_2S_3 vitreux préparé par hypertrempe.

La figure III.19 représente un spectre micro-Raman d'un verre de composition similaire à la kermésite $\text{Sb}_2\text{S}_2\text{O}$. Nous constatons l'absence de la bande à 410 cm^{-1}

caractéristique des pyramides à base triangulaire SbO_3 . Ceci peut être s'expliqué par la formation des pyramides oxysulfures SbOS_2 et SbO_2S liés par des ponts Sb-O-Sb ou Sb-S-Sb au sein de la matrice vitreuse du système binaire $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_3$. Donc, nous excluons la possibilité d'existence des pyramides SbS_3 et SbO_3 seuls. La bande à 480 cm^{-1} caractéristique des liaisons S-S est absente sur le spectre, nous pouvons envisager l'inexistence de ce type de liaison dans ce binaire.

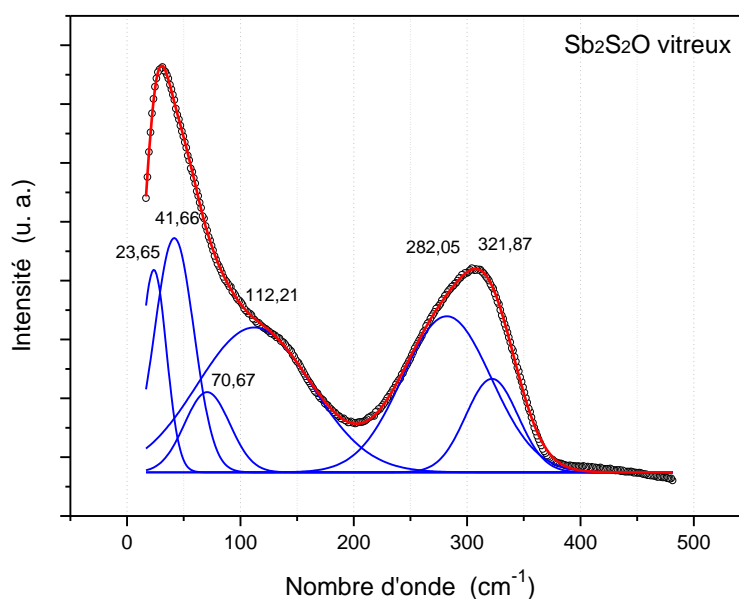


Figure III.19 : Spectre Micro-Raman de $\text{Sb}_2\text{S}_2\text{O}$ vitreux préparé par trempe.

En résumé, la structure locale des verres dans le système binaire d'oxysulfure d'antimoine est constituée essentiellement d'unités pyramidales à base triangulaire $\text{Sb}(\text{S},\text{O})_3$, reliées entre elles par des ponts Sb-O-Sb et/ou Sb-S-Sb selon le pourcentage du soufre et de l'oxygène.

III.3.4. Autres systèmes binaires $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{M}_m\text{O}_n$:

L'examen des diagrammes vitreux pour les systèmes binaires étudiés $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-PbO}$, $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-ZnO}$, $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-(Zn,Ba)O}$, $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-In}_2\text{O}_3$, $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ et $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ amène la constatation suivante :

La zone vitreuse est plus étroite, les oxydes PbO, ZnO, (Zn, Ba)O, In₂O₃, Bi₂O₃ et V₂O₅ ne peuvent substituer que très faiblement le sulfure d'antimoine Sb₂S₃ (entre 05 % et 20 %).

Le tableau III.8 regroupe les températures caractéristiques T_g, T_c, T_p et T_f des verres obtenus dans ces binaires, ainsi que les valeurs des facteurs de stabilité T_c-T_g et S.

Tableau III.8 : Températures caractéristiques et critères de stabilité thermique des verres dans les systèmes binaires de composition molaire : **(100-X) Sb₂S₃ - X M_mO_n**.

Système binaire	Composition (% mol.)	T _g (°C)	T _c (°C)	T _p (°C)	T _f (°C)	T _c - T _g (°C)	S (K)	T _g /T _f (K/K)
Sb ₂ S ₃ -PbO	90 - 10	229,7	285,3	299,4	471,8	55,6	1,56	0,67
	85 - 15	229,5	265,5	282,4	461	36	1,21	0,68
Sb ₂ S ₃ -ZnO	90 - 10	215	265	285	450	60	2,05	0,67
	80 - 20	221,6	289,2	302,9	466	67,6	1,87	0,67
Sb ₂ S ₃ -(Zn, Ba)O	90 - 05 - 05	236	306,6	322,2	455	70,6	2,16	0,70
	80 - 10 - 10	247,9	342,8	362,8	458	94,9	3,64	0,71
Sb ₂ S ₃ -In ₂ O ₃	95 - 05	236,5	303	318,2	475	66,5	1,98	0,68
	90 - 10	243,9	291	310,8	485	47,1	1,80	0,68
Sb ₂ S ₃ -Bi ₂ O ₃	90 - 10	224,2	271,2	282,3	492	47	1,05	0,65
	80 - 20	190	259	264,4	500	69	0,81	0,60
Sb ₂ S ₃ -V ₂ O ₅	95 - 05	227	285	296,7	490	58	1,36	0,66
	90 - 10	222,5	281,5	293,4	488	59	1,42	0,65

La règle classique des deux tiers ($T_g/T_f = 2/3$) s'applique relativement bien, en effet le rapport T_g/T_f est compris entre 0,60 et 0,71.

Le critère de stabilité thermique T_c-T_g ne dépasse généralement pas 70 °C sauf la composition 80Sb₂S₃ - 20(Zn, Ba)O qui possède un critère de stabilité thermique 95 °C.

La composition molaire **90 Sb₂S₃ - 10 M_mO_n** étant une composition commune dans tous les systèmes binaires étudiés dans ce chapitre. Par conséquent, nous allons tracer les résultats ainsi obtenus sous forme d'histogrammes (figures III.20, III.21, III.22 et III.23) pour mieux voir l'effet de la nature de l'oxyde sur l'évolution des températures caractéristiques, critères de stabilité et de la masse volumique.

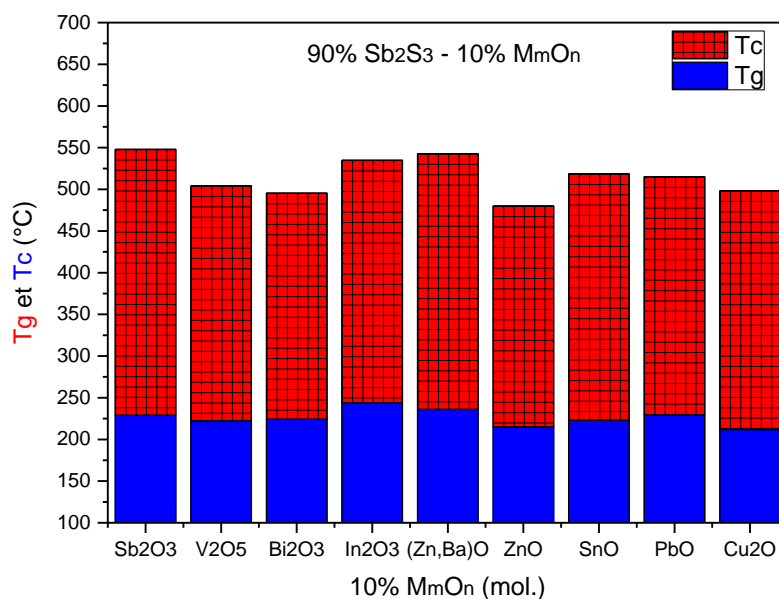


Figure III.20 : Évolution des températures T_g et T_c en fonction de la nature de l'oxyde dans les verres de composition molaire : **90 Sb₂S₃ – 10 M_mO_n**.

L'examen des figures III.21 et III.22 montre que la composition 90 Sb₂S₃ – 10 Sb₂O₃ présente les plus grandes valeurs des critères de stabilité thermique $T_c - T_g$ et S . Ceci confirme le rôle stabilisant joué par l'oxyde d'antimoine dans la stabilité de la matrice vitreuse de sulfure d'antimoine.

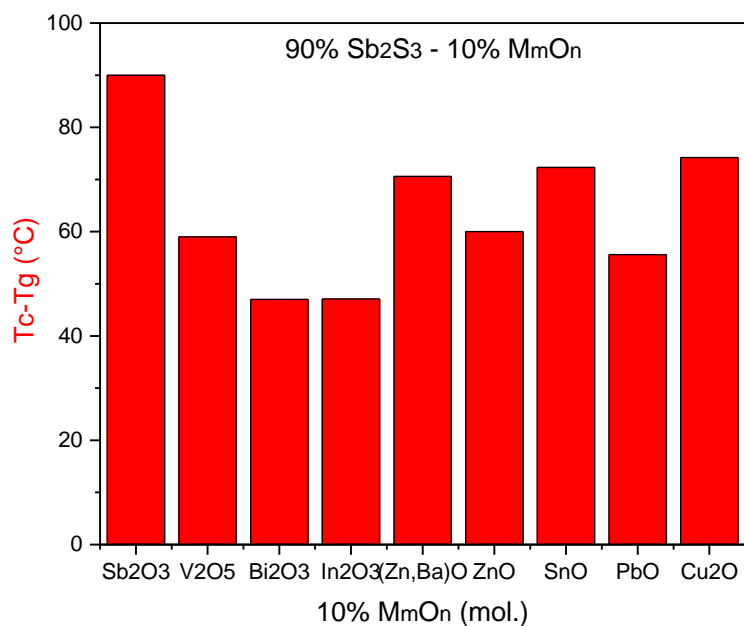


Figure III.21 : Évolution des températures T_g et T_c en fonction de la nature de l'oxyde dans les verres de composition molaire : **90 Sb₂S₃ – 10 M_mO_n**.

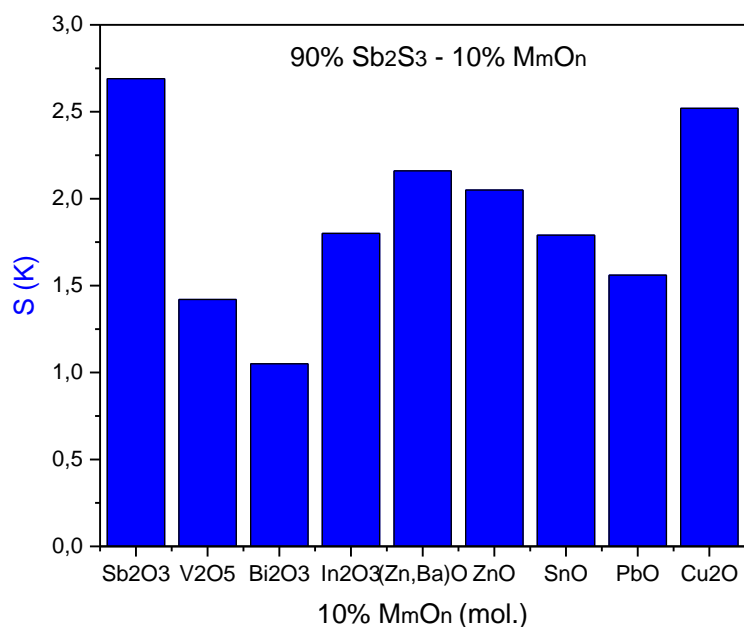


Figure III.22 : Évolution des critères de stabilité T_c-T_g et S en fonction de la nature de l'oxyde dans les verres de composition molaire : **90 Sb₂S₃ – 10 M_mO_n**.

Le tableau III.9 qui suit résume les valeurs de la masse volumique des compositions vitreuses déterminées dans les systèmes binaires $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-PbO}$, $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-ZnO}$, $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-(Zn,Ba)O}$, $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-In}_2\text{O}_3$, $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ et $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-V}_2\text{O}_5$. En se référant aux masses volumiques des oxydes cristallins pour mieux voir l'effet de la nature de l'oxyde sur l'évolution de la masse volumique des compositions vitreuses $90 \text{ Sb}_2\text{S}_3 - 10 \text{ M}_m\text{O}_n$.

Tableau III.9 : Masses volumiques des verres dans les systèmes binaires de composition molaire : $(100\text{-X}) \text{ Sb}_2\text{S}_3 - \text{X} \text{ M}_m\text{O}_n$.

Système binaire	Composition (% mol.)	Masse volumique ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
$\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-PbO}$	90 – 10	4,511
	85 – 15	4,549
$\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-SnO}$	90 – 10	4,283
	80 – 20	4,350
	70 – 30	4,401
	60 – 40	4,476
$\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-ZnO}$	90 – 10	4,485
	80 – 20	4,514
$\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-(Zn, Ba)O}$	90 – 05 – 05	4,522
	80 – 10 – 10	4,545
$\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-In}_2\text{O}_3$	95 – 05	4,281
	90 – 10	4,328
$\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$	90 – 10	4,532
	80 – 20	4,566
$\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-V}_2\text{O}_5$	95 – 05	4,424
	90 – 10	4,433

Le tableau III.10 regroupe, par ordre croissant, les valeurs de la masse volumique des oxydes cristallins M_mO_n que nous allons utiliser pour comparer l'effet de la nature de l'oxyde sur la masse volumique des compositions $90 \text{ Sb}_2\text{S}_3 - 10 \text{ M}_m\text{O}_n$ [41].

Tableau III.10 : Masses volumiques des oxydes M_mO_n cristallins [41].

Oxyde	V_2O_5	ZnO	Sb_2O_3	BaO	Cu_2O	SnO	In_2O_3	Bi_2O_3	PbO
ρ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	3,4	5,61	5,67	5,72	6	6,45	7,18	8,9	9,5

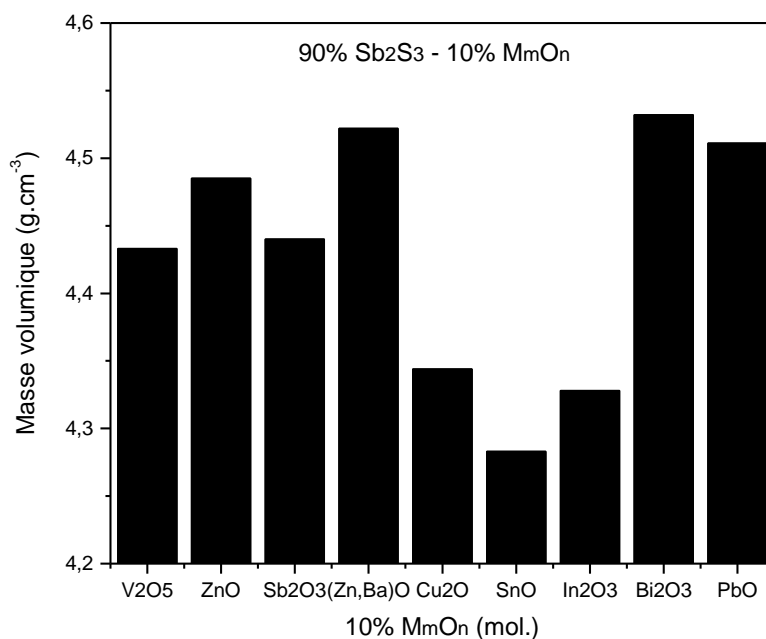


Figure III.23 : Évolution de la masse volumique en fonction de la nature de l'oxyde dans les verres de composition molaire : **90 Sb₂S₃ – 10 M_mO_n**.

L'évolution de la masse volumique des compositions binaires 90 Sb₂S₃ – 10 M_mO_n illustrée sur la figure III.23 ne suit pas l'ordre croissant des masses volumiques des oxydes cristallin. Ceci peut s'expliquer par un rôle différent de chaque oxyde dans la structure vitreuse. En effet, la masse volumique est une grandeur sensible à l'arrangement spatial et à la nature des atomes et des liaisons chimiques au sein la structure vitreuse. Cette différence de comportement des oxydes M_mO_n peut s'expliquer par leur différence structurale.

III.4. Systèmes binaires Sb₂S₃ – NaPO₃ et Sb₂O₃ – NaPO₃ :

III.4.1. Domaines vitreux :

Les diagrammes représentés sur la figure III.24 montrent les zones vitreuses observées dans les deux systèmes binaires Sb₂S₃ – NaPO₃ et Sb₂O₃ – NaPO₃.

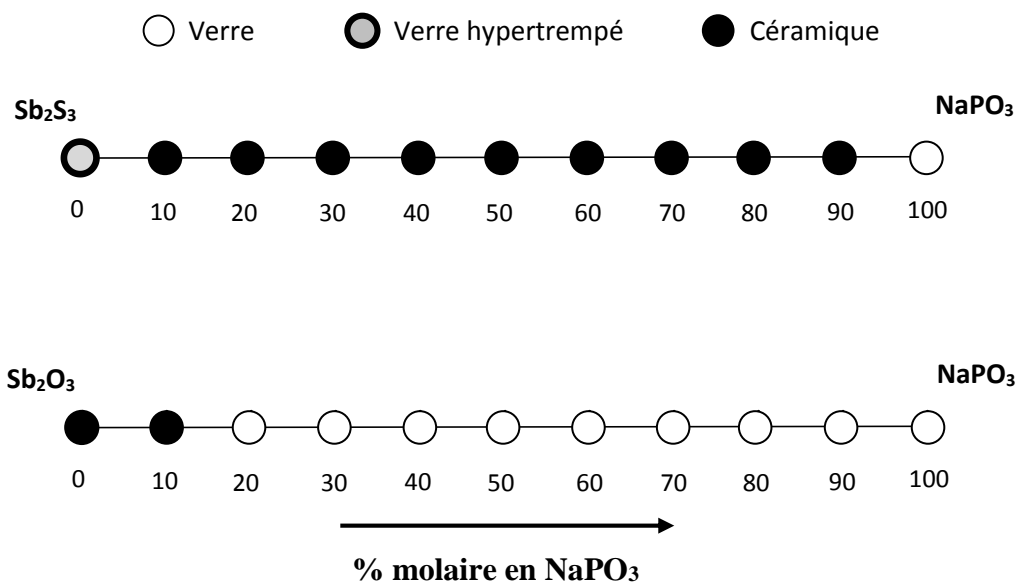


Figure III.24 : Domaines vitreux des systèmes binaires Sb_2S_3 - NaPO_3 et Sb_2O_3 - NaPO_3 .

Les deux composés de base Sb_2S_3 et NaPO_3 sont bien considérés comme formateurs de verre. Cependant, l'incorporation de métaphosphate de sodium NaPO_3 dans le sulfure d'antimoine Sb_2S_3 se révèle en réalité très difficile, voire impossible. Puisque, à l'état fondu, ce mélange binaire présente une immiscibilité liquide-liquide. Ce phénomène de séparation de phase est bien connu sous le nom de démixtion. Par conséquent, nous n'avons pas pu synthétiser aucune composition vitreuse dans ce système binaire Sb_2S_3 - NaPO_3 .

Contrairement au binaire précédent, le système binaire Sb_2O_3 - NaPO_3 montre un très large domaine vitreux puisque pratiquement toutes les compositions peuvent vitrifier. Un autre avantage des verres synthétisés dans ce système binaire est que les températures de fusion nécessaires sont plus basses car la température de fusion du NaPO_3 ($T_f = 610 \text{ }^\circ\text{C}$) est relativement faible par rapport aux autres oxydes.

III.4.2. Propriétés thermiques :

Le tableau III.11 résume les températures caractéristiques et les critères de stabilité thermique des verres synthétisés dans le binaire Sb_2O_3 - NaPO_3 .

Tableau III.11 : Températures caractéristiques et critères de stabilité thermique des verres dans le système binaire de composition molaire : $(100-X) \text{Sb}_2\text{O}_3 - X \text{NaPO}_3$.

X (mol %)	T_g (°C)	T_c (°C)	T_p (°C)	T_c - T_g (°C)	S (K)
10	267	358	372	91	2,36
20	289	384	395	95	1,86
30	302	403	429	101	4,57
40	309	430	461	121	6,45
80	311.7	476	534.6	164,3	16,47
100	272	352	380	80	4,11

La température de transition vitreuse T_g varie entre 267 et 312 °C. La température de début de cristallisation T_c varie entre 352 et 476 °C. La figure III.25 montre que les deux températures T_g et T_c augmentent puis diminuent, leurs valeurs maximales correspondent à la même composition 20 $\text{Sb}_2\text{O}_3 - 80 \text{NaPO}_3$.

Le critère de stabilité $\Delta T = T_c - T_g$ est supérieur à 80 °C et il atteint sa valeur maximale à 165 °C pour la composition 20 $\text{Sb}_2\text{O}_3 - 80 \text{NaPO}_3$. L'examen de la figure III.26 montre que les deux critères de stabilité thermique $T_c - T_g$ et S évoluent de la même manière et s'accordent à désigner la composition à **80 %** de NaPO_3 comme la plus stable de ce binaire. En fait, on a pu élaborer des échantillons vitreux de quelques centimètres de dimension.

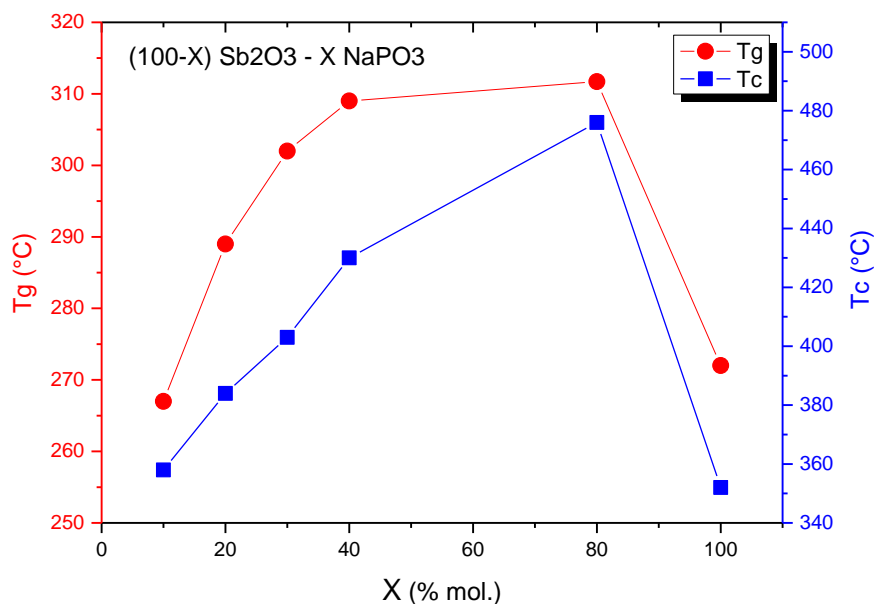


Figure III.25 : Évolution des températures caractéristiques T_g et T_c des verres dans le système binaire de composition molaire : $(100-X) \text{Sb}_2\text{O}_3 - X \text{NaPO}_3$.

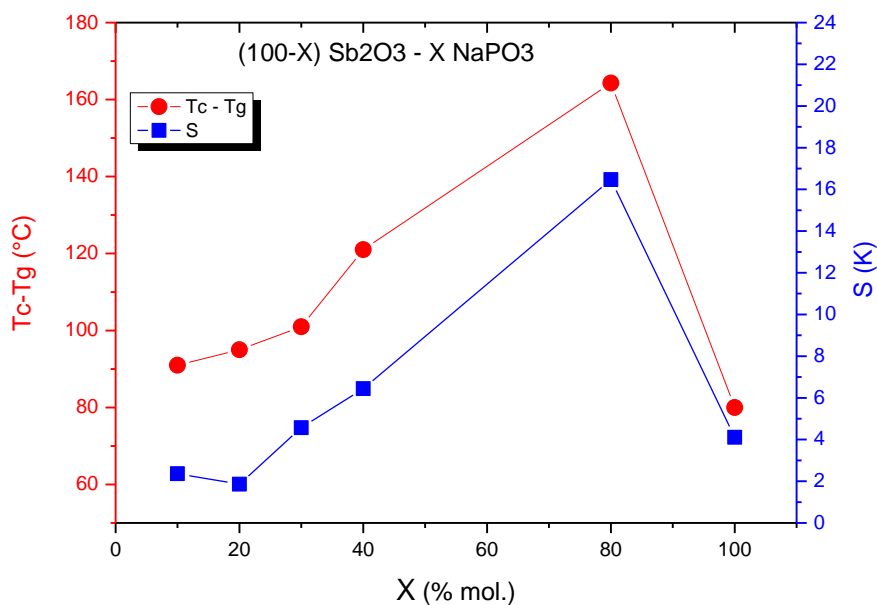


Figure III.26 : Évolution des critères de stabilité $T_c - T_g$ et S des verres dans le système binaire de composition molaire : $(100-X) \text{Sb}_2\text{O}_3 - X \text{NaPO}_3$.

III.4.3. Masse volumique :

Les valeurs des masses volumiques des échantillons étudiés dans ce binaire sont rassemblées dans le tableau III.12. Elles décroissent quasi linéairement en fonction du pourcentage molaire X en NaPO₃ (Figure III.27). La masse volumique est en relation directe avec la compacité de réseau vitreux, plus elle est grande, plus les volumes libres sont moindres

Fort logiquement, l'ajout de NaPO₃ entraîne une diminution importante de la masse volumique, qui passe de 5,188 à 2,486 g.cm⁻³ pour une concentration molaire en NaPO₃ variant de 10 % à 100 %. Ceci s'explique par :

- ✎ la différence entre les masses volumiques de Sb₂O₃ (sénarmontite 5,2 g.cm⁻³ et valentinite 5,67 g.cm⁻³) et de NaPO₃ (2,50 g.cm⁻³) [42].
- ✎ le remplacement d'un composé de masse molaire élevée (Sb₂O₃ = 291,50 g/mole) par un composé de masse molaire plus faible (NaPO₃ = 101,96 g/mole).

Tableau III.12 : Masses volumiques des verres dans le système binaire de composition molaire : (100-X) Sb₂O₃ - X NaPO₃.

X (mol %)	Masse volumique (g.cm ⁻³)
10	5.188
20	4.736
30	4.369
40	4.311
50	4.160
70	3.640
80	3.324
90	2.931
100	2.486

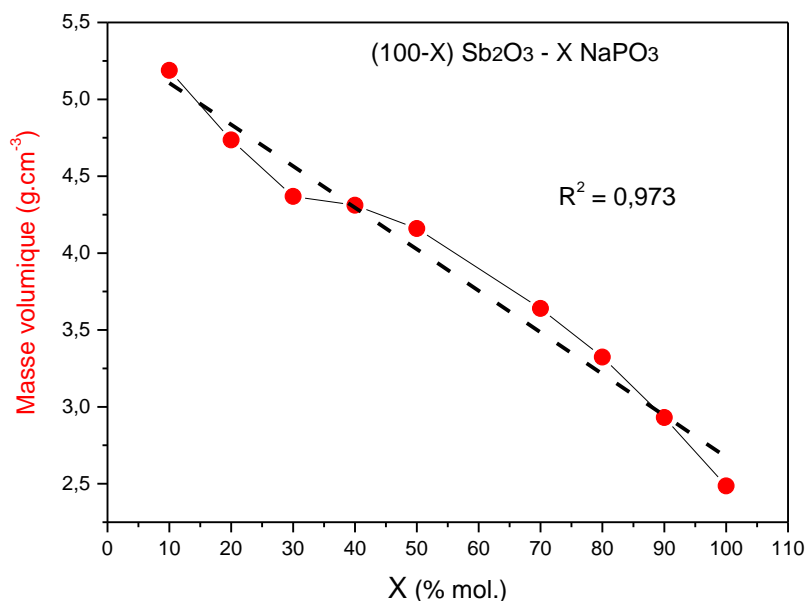


Figure III.27 : Évolution de la masse volumique des verres dans le système binaire de composition molaire : $(100-X)\text{Sb}_2\text{O}_3 - X\text{NaPO}_3$.

III.4.4. Étude structurale par MAS-RMN du noyau ^{31}P :

Dans le but d'étudier, dans le chapitre IV suivant, la structure locale des verres dans le système ternaire $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{NaPO}_3$ nous allons tout d'abord étudier la connectivité des tétraèdres PO_4 dans la structure vitreuse du système binaire $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{NaPO}_3$. Cette étude a été faite par résonance magnétique nucléaire avec rotation à l'angle magique **MAS-RMN** des noyaux ^{31}P . L'oxyde d'antimoine ajouté favorise la dépolymérisation des chaînes linéaires de métaphosphate de sodium NaPO_3 : tétraèdres $\text{Q}^{n=2} \Leftrightarrow$ tétraèdres $\text{Q}^{n=1}$, où n est le nombre d'atomes d'oxygène pontants.

Il est important de rappeler que les spectres RMN présentent des bandes latérales plus ou moins intenses de part et d'autre des bandes caractéristiques (indiquées par * sur la figure III.28). L'intensité de ces bandes est liée au degré de symétrie autour du site considéré.

D'une manière générale, moins ces bandes sont intenses et plus l'entourage du site est symétrique.

Le spectre déconvolué de métaphosphate de sodium NaPO_3 (figure III.29) présente une bande principale centrée à $-20,67$ ppm (95,34 %). Cette bande est caractéristique des tétraèdres Q^2 . La bande observée à $-8,71$ ppm de faible intensité (4,66 %) est due aux tétraèdres terminaux Q^1 [23-25]. Les spectres MAS-RMN du ^{31}P montrent des largeurs de raies typiques des matériaux vitreux, où la distribution de différents sites de phosphore est relativement importante. L'asymétrie des pics indique la présence de plusieurs sites Q^n . Ces pics peuvent être décomposés (ou déconvolués) en plusieurs gaussiennes.

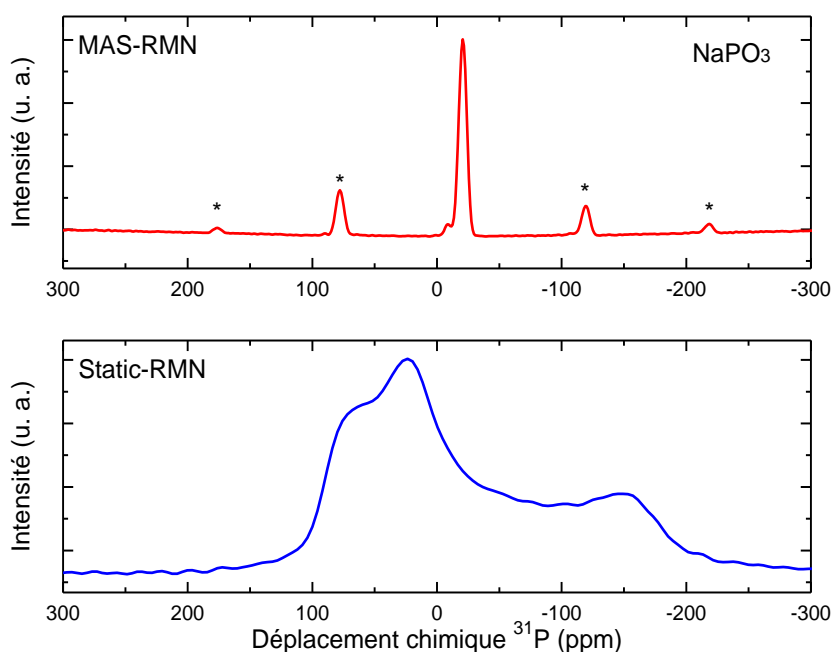


Figure III.28 : Spectre ^{31}P MAS-RMN et Statique de NaPO_3 . Les astérisques (*) représentent les bandes de rotation.

Les figures III.29 à III.33 représentent les spectres déconvolués pour les échantillons B0 à B4 (voir tableau III.13). Elles mettent en évidence une importante modification de la nature des tétraèdres de phosphate.

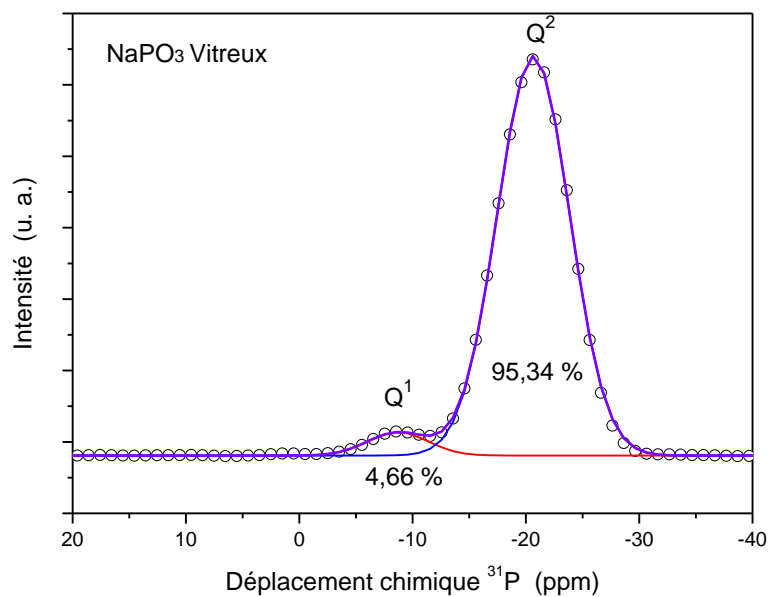


Figure III.29 : Spectre ^{31}P MAS-RMN déconvolué de NaPO_3 vitreux.

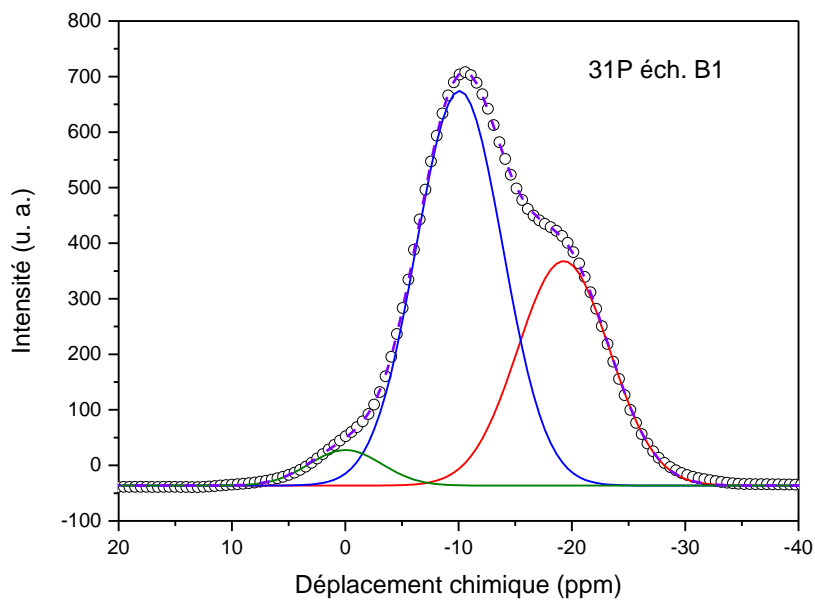


Figure III.30 : Spectre ^{31}P MAS-RMN déconvolué de l'échantillon vitreux **B1**.

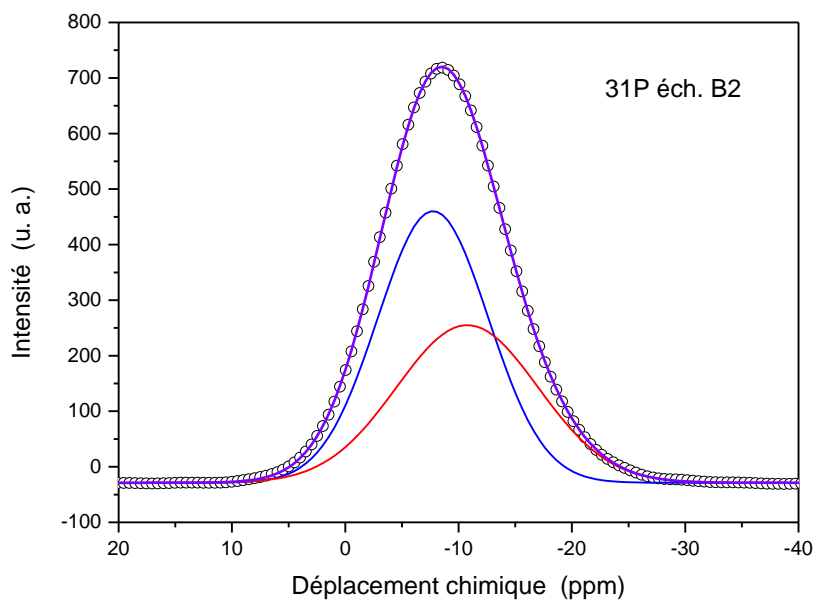


Figure III.31 : Spectre ^{31}P MAS-RMN déconvolué de l'échantillon vitreux **B2**.

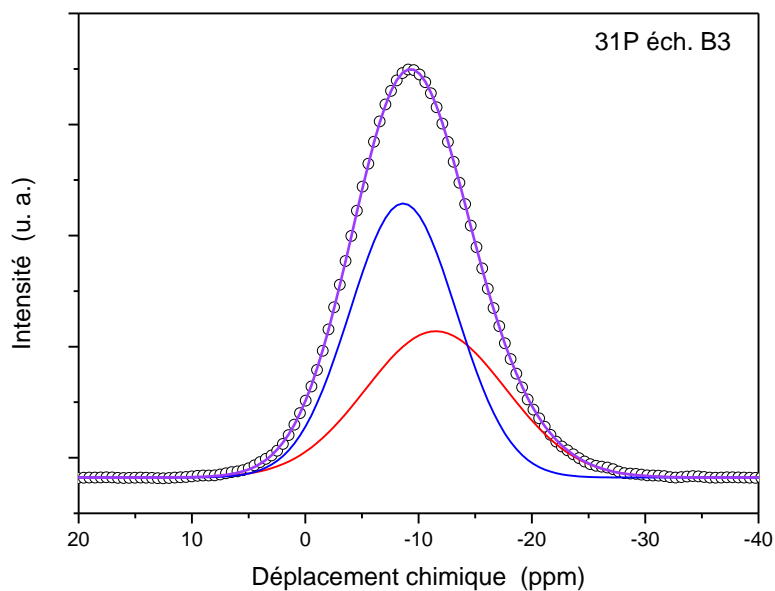


Figure III.32 : Spectre ^{31}P MAS-RMN déconvolué de l'échantillon vitreux **B3**.

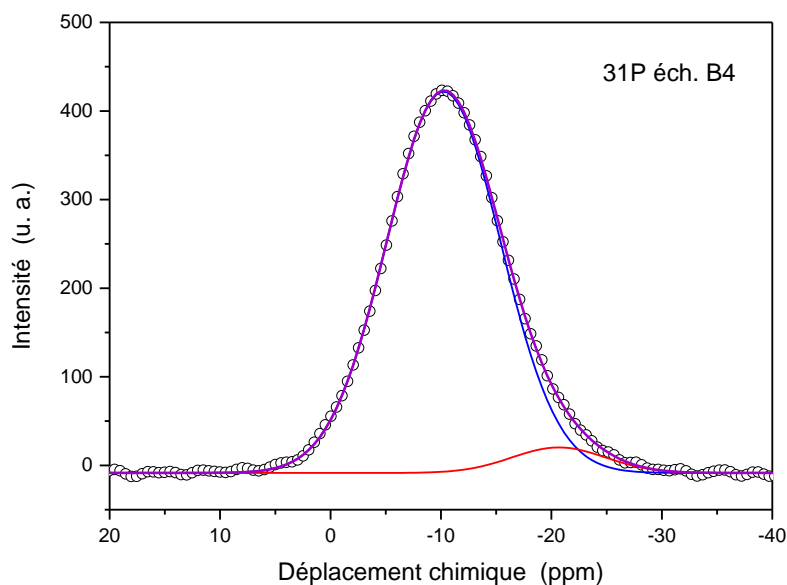


Figure III.33 : Spectre ^{31}P MAS-RMN déconvolué de l'échantillon vitreux **B4**.

Le tableau III.13 attribue les bandes élémentaires pour chaque échantillon et donne la position et le pourcentage de chaque site Q^n . Nous avons utilisé l'aire du pic pour quantifier la proportion ou le pourcentage de chaque site Q^n .

Tableau III.13 : Attribution, position et pourcentage des bandes élémentaires des sites Q^n .

Attribution	Position des bandes élémentaires (ppm)			Q^2
	Q^0	Q^1		
B0 NaPO₃	—	—	-8,71	-20,67
			4,66 %	95,34 %
B1	-0,02	—	-10,08	-19,26
10 Sb₂O₃-90 NaPO₃	36 %		59,5 %	4,5 %
B2	—	-7,75	-10,77	—
67 Sb₂O₃-33 NaPO₃		57,42 %	42,58 %	
B3	—	-8,63	-11,52	—
80 Sb₂O₃-20 NaPO₃		58,77 %	41,23 %	
B4	—	—	-10,24	-20,66
95 Sb₂O₃-05 NaPO₃			94,78 %	5,22 %

Cette méthode de déconvolution met en évidence de manière précise la nature des sites Q^n dans lesquels se trouve l'atome de phosphore au sein de la structure vitreuse. L'incorporation de l'oxyde d'antimoine Sb_2O_3 au métaphosphate $NaPO_3$ conduit à une importante diminution du nombre de tétraèdres Q^2 et à l'augmentation des tétraèdres Q^1 . Ceci peut s'expliquer par une rupture des chaînes linéaires caractéristiques de métaphosphates purs. On observe également une bande centrée à $-0,02$ ppm pour l'échantillon B1. Cette bande est caractéristique des tétraèdres Q^0 isolés (orthophosphate) [43]. La figure III.34 représente l'évolution du pourcentage de chaque tétraèdre Q^2 , Q^1 et Q^0 en fonction du pourcentage molaire en Sb_2O_3 . Le nombre de tétraèdres Q^2 diminue brusquement jusqu'à leur disparition puis apparaît de nouveau en faible quantité pour fort pourcentage en Sb_2O_3 . L'incorporation, même en faible quantité, de Sb_2O_3 provoque une rupture importante des chaînes linéaires de tétraèdres Q^2 et l'apparition de pyrophosphates Q^1 et orthophosphate Q^0 . Donc nous pouvons conclure que le caractère polymérique en chaînes du réseau phosphaté disparaît brusquement et est remplacé principalement par des ions isolés $P_2O_7^{4-}$ et PO_4^{3-} . Pour les compositions très riches en oxyde d'antimoine, nous constatons l'apparition de nouveaux des sites Q^2 et la disparition des sites Q^0 .

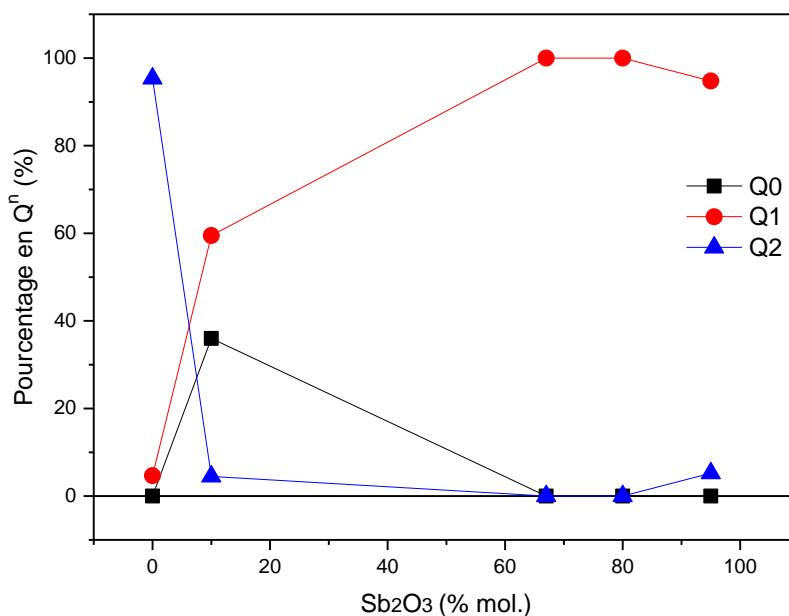


Figure III.34 : Evolution du pourcentage en tétraèdres Q^n dans la structure vitreuse du système $Sb_2O_3 - NaPO_3$.

III.5. CONCLUSION

Les domaines vitreux dans différents systèmes binaires à base de sulfure d'antimoine ont été définis : **Sb₂S₃-PbO**, **Sb₂S₃-Cu₂O**, **Sb₂S₃-SnO**, **Sb₂S₃-ZnO**, **Sb₂S₃-(Zn,Ba)O**, **Sb₂S₃-In₂O₃**, **Sb₂S₃-Bi₂O₃**, **Sb₂S₃-V₂O₅** et **Sb₂S₃ - Sb₂O₃**. Le caractère vitreux des phases obtenues est vérifié par diffraction des rayons X sur poudre et calorimétrie différentielle à balayage.

L'évolution des propriétés des verres (températures caractéristiques, critères de stabilité thermique et masse volumique) dans les systèmes binaires **(100-X) Sb₂S₃ -X M_mO_n** a été suivi et interprété. Dans certains systèmes, l'évolution linéaire de la température de transition vitreuse T_g et de la masse volumique, suggèrent une variation monotone de la structure en fonction de la composition.

Le système binaire **Sb₂S₃ – Sb₂O₃** possède le domaine vitreux le plus large parmi les systèmes binaires étudiés dans ce chapitre, il présente une bonne résistance vis-à-vis de la dévitrification lors de la coulée. Ces résultats nous ont donc conduit à choisir le système **Sb₂S₃ – Sb₂O₃** comme composition de base pour poursuivre une étude sur des verres ternaires à base d'oxysulfure d'antimoine **Sb₂S₃ – Sb₂O₃ – M_mO_n** (Chapitre IV).

L'étude par diffusion Micro-Raman de certaines compositions dans le système binaire **Sb₂S₃ – Sb₂O₃** confirme la structure en chaîne des entités pyramidales à base trigonale Sb(S,O)₃ liées par des ponts Sb-S-Sb et/ou Sb-O-Sb.

L'étude des compositions vitreuses dans le système binaire **Sb₂O₃ – NaPO₃** par résonance magnétique nucléaire de ³¹P confirme la rupture des chaînes linéaires de tétraèdres O=PO₃ (sites Q²) et identifie la formation parallèle de tétraèdres P₂O₇⁴⁻ (sites Q¹) et PO₄³⁻ (sites Q⁰). Des études complémentaires faisant appel à d'autre moyen d'analyse sont nécessaires pour affiner le modèle structural et lui apporter une base quantitative.

Références bibliographiques

- [1] J. Flahaut, M. Guittard, Rare-earth sulfide and oxysulfide glasses, *Glass Technology*, 24 (1983) 149-156.
- [2] K. Michio, O. Seinosuke, A. Toshihiro, Far Infrared and Raman Spectra in $(As_2S_3)_{1-x}(Sb_2S_3)_x$ Glasses, *Japanese Journal of Applied Physics*, 22 (1983) 1382.
- [3] A. Takehisa, O. Seinosuke, A. Toshihiro, Raman and Infrared Spectra of Amorphous Semiconductors $(GeS_2)_{1-x}(Sb_2S_3)_x$ Systems, *Japanese Journal of Applied Physics*, 32 (1993) 784.
- [4] M.A. El Idrissi Raghni, P.E. Lippens, J. Olivier-Fourcade, J.C. Jumas, Local structure of glasses in the As_2S_3 - Sb_2S_3 system, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 192 (1995) 191-194.
- [5] S. Onari, M. Taniyama, T. Asami, K. Matsuishi, T. Arai, Raman and infrared spectra of amorphous semiconductors $(GeS_2)_{1-x}(Bi_2S_3)_x$ systems, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 198 (1996) 700-704.
- [6] E.I. Kamitsos, J.A. Kapoutsis, I.P. Culeac, M.S. Iovu, Structure and Bonding in As-Sb-S Chalcogenide Glasses by Infrared Reflectance Spectroscopy, *The Journal of Physical Chemistry B*, 101 (1997) 11061-11067.
- [7] Z.H. Zhou, H. Nasu, T. Hashimoto, K. Kamiya, Non-linear optical properties and structure of Na_2S - GeS_2 glasses, *Journal of non-crystalline solids*, 215 (1997) 61-67.
- [8] V. Dimitrov, T. Komatsu, Electronic polarizability, optical basicity and non-linear optical properties of oxide glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 249 (1999) 160-179.
- [9] T. Honma, R. Sato, Y. Benino, T. Komatsu, V. Dimitrov, Electronic polarizability, optical basicity and XPS spectra of Sb_2O_3 - B_2O_3 glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 272 (2000) 1-13.
- [10] D. Lezal, J. Pedlikova, P. Kostka, J. Bludska, M. Poulain, J. Zavadil, Heavy metal oxide glasses: preparation and physical properties, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 284 (2001) 288-295.
- [11] V. Dimitrov, T. Komatsu, Classification of Simple Oxides: A Polarizability Approach, *Journal of Solid State Chemistry*, 163 (2002) 100-112.

- [12] K. Takada, N. Aotani, K. Iwamoto, S. Kondo, Solid state lithium battery with oxysulfide glass, *Solid State Ionics*, 86 (1996) 877-882.
- [13] A. Hayashi, R. Araki, R. Komiya, K. Tadanaga, M. Tatsumisago, T. Minami, Thermal and electrical properties of rapidly quenched $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-Li}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ oxysulfide glasses, *Solid State Ionics*, 113 (1998) 733-738.
- [14] F. Changming, G. Haichun, H. Yan, C. Zengliang, Z. Yi, Oxysulphide glasses - a new kind of lithium ion conductors, *Solid State Ionics*, 48 (1991) 289-293.
- [15] H. Yayama, S. Fujino, K. Morinaga, H. Takebe, D.W. Hewak, D.N. Payne, Refractive index dispersion of gallium lanthanum sulfide and oxysulfide glasses, *Journal of non-crystalline solids*, 239 (1998) 187-191.
- [16] T. Minami, A. Hayashi, M. Tatsumisago, Preparation and characterization of lithium ion-conducting oxysulfide glasses, *Solid State Ionics*, 136 (2000) 1015-1023.
- [17] A. Hayashi, R. Komiya, M. Tatsumisago, T. Minami, Development of Lithium Ion Conducting Oxysulfide Glasses, in: *Solid State Ionics: Materials and Devices*, World Scientific, 2000, pp. 177-186.
- [18] L. Vila, N. Aranha, Y. Messaddeq, E.B. Stucchi, S. Ribeiro, D. Fagundes, L. Nunes, Spectroscopic properties of Er^{3+} in oxysulfide glasses, *Journal of alloys and compounds*, 344 (2002) 226-230.
- [19] J. Schrooten, B. Meyer, S. Martin, F. Borsa, Preparation and characterization of boron oxysulfide glasses, *Journal of non-crystalline solids*, 319 (2003) 136-144.
- [20] Y. Kim, J. Saienga, S.W. Martin, Preparation and characterization of germanium oxysulfide $\text{GeS}_2\text{-GeO}_2$ glasses, *Journal of non-crystalline solids*, 351 (2005) 1973-1979.
- [21] R.C. Bapna, R.L. Verma, 12. Optical properties of amorphous $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{:Sb}_2\text{O}_3$ systems, *Vacuum*, 30 (1980) 507-509.
- [22] L. Zan, J. Zhong, Q. Luo, New oxysulphide glasses from the $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-M}_x\text{S}$ system, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 256 (1999) 396-399.
- [23] L. Červinka, A. Hruby, Structure of amorphous and glassy Sb_2S_3 and its connection with the structure of As_2X_3 arsenic chalcogenide glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 48 (1982) 231-264.
- [24] **R. Makhloufi**, A. Boutarfaia, M. Poulain, New oxysulphide glasses in $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-M}_m\text{O}_n$ and $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-M}_m\text{O}_n$ systems, *Journal of Alloys and Compounds*, 398 (2005) 249-255.

- [25] P. Duwez, R. Willens, W. Klement Jr, Continuous series of metastable solid solutions in silver-copper alloys, *Journal of Applied Physics*, 31 (1960) 1136-1137.
- [26] H. Chen, C. Miller, A rapid quenching technique for the preparation of thin uniform films of amorphous solids, *Review of Scientific Instruments*, 41 (1970) 1237-1238.
- [27] S. Sakka, J. Mackenzie, Relation between apparent glass transition temperature and liquids temperature for inorganic glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 6 (1971) 145-162.
- [28] The crystal structure of stibnite. A redetermination of atomic positions, in: *Zeitschrift für Kristallographie*, 1960, pp. 85.
- [29] J.-P. Roucan, N.-D. Marie-Christine, *Propriétés physiques des composés minéraux*, Ed. Techniques Ingénieur, 1987.
- [30] J. Zarzycki, *Les verres et l'état vitreux*, Masson, Paris, 1982.
- [31] C.A. Angell, The glass transition, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 1 (1996) 578-585.
- [32] P.G. Debenedetti, F.H. Stillinger, Supercooled liquids and the glass transition, *Nature*, 410 (2001) 259-267.
- [33] H. Hasegawa, M. Sone, M. Imaoka, X-ray diffraction study of the structure of vitreous antimony oxide, *Physics and chemistry of glasses*, 19 (1978) 28-33.
- [34] B. Dubois, H. Aomi, J.J. Videau, J. Portier, P. Hagenmuller, New oxyhalide glasses involving Sb_2O_3 , *Materials Research Bulletin*, 19 (1984) 1317-1323.
- [35] B. Dubois, J. Videau, M. Couzi, J. Portier, Structural approach of the $(x\text{PbCl}_2 - (1-x)\text{Sb}_2\text{O}_3)$ glass system, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 88 (1986) 355-365.
- [36] M.T. Soltani, A. Boutarfaia, **R. Makhloufi**, M. Poulain, New alkali antimonate glasses, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 64 (2003) 2307-2312.
- [37] P.J. Miller, C.A. Cody, Infrared and Raman investigation of vitreous antimony trioxide, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 38 (1982) 555-559.
- [38] K. Terashima, T. Hashimoto, T. Uchino, S.-H. Kim, T. Yoko, Structure and nonlinear optical properties of Sb_2O_3 - B_2O_3 binary glasses, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 104 (1996) 1008-1014.
- [39] K. Michio, O. Seinosuke, A. Toshihiro, Far Infrared and Raman Spectra in $(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x$ Glasses, *Japanese Journal of Applied Physics*, 22 (1983) 1382.

- [40] M.A. El Idrissi Raghni, B. Bonnet, M.L. Hafid, J. Olivier-Fourcade, J.C. Jumas, Raman spectroscopic study of the ternary system Sb_2S_3 - As_2S_3 - Tl_2S , *Journal of Alloys and Compounds*, 260 (1997) 7-11.
- [41] S. Kharbish, E. Libowitzky, A. Beran, Raman spectra of isolated and interconnected pyramidal XS_3 groups ($X = Sb, Bi$) in stibnite, bismuthinite, kermesite, stephanite and bournonite, *European Journal of Mineralogy*, 21 (2009) 325-333.
- [42] R.C. Weast, M.J. Astle, W.H. Beyer, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC press, Boca raton FL, 1989.
- [43] G.L. Turner, K.A. Smith, R.J. Kirkpatrick, E. Oldfieldt, Structure and cation effects on phosphorus-31NMR chemical shifts and chemical-shift anisotropies of orthophosphates, *Journal of Magnetic Resonance*, 70 (1986) 408-415.

CHAPITRE IV

Les verres ternaires à base d'oxysulfure d'antimoine

IV.1.INTRODUCTION

Les verres chalcogénures sont d'excellents candidats pour des applications photoniques. Cependant, leur stabilité sous illumination dans le domaine du visible et du proche Infra Rouge reste encore faible, et pose problème pour des applications dans ces domaines de longueur d'onde.

Les verres dans des systèmes à anions mixtes O^{2-} et S^{2-} : les systèmes oxysulfures, ont été étudiés par nombreux chercheurs [1-9]. Ces systèmes permettent d'une part de moduler les propriétés optiques des verres sulfures en les combinant avec des verres oxydes. D'autre part, la possibilité de renforcer les verres sulfures grâce à la stabilité chimique plus importante des verres oxydes étant un atout important. Les oxysulfures sont des matériaux intéressants grâce à leur stabilité thermique et chimique en plus d'un environnement à basse énergie de phonons créé par les ions sulfures. Ils sont par conséquent d'excellentes matrices d'accueil de terres rares ou de métaux de transition pour la conversion efficace de longueurs d'onde. Les premiers verres oxysulfures ont été étudiés par Flahaut et Guittard dans les années 80. Leurs travaux concernaient les sulfures GeS_2 – Ga_2S_3 – MS . L'étude de verres oxysulfures a été initiée sur des systèmes analogues de formulation La_2O_3 – Ga_2S_3 [5]. En 1995, L. Zan et al [1] ont étudié les verres dans les systèmes binaires Sb_2S_3 – MX_n . Quatre ans après, les mêmes auteurs ont étudié les systèmes ternaires Sb_2S_3 – Sb_2O_3 – MX_n [2] dont la fenêtre de transparence IR se situe entre 0,7 et 7,5 μm . D'autres travaux s'intéressaient à des applications comme matériau d'électrode ou d'électrolyte pour micro-batteries au lithium. Dans les électrolytes, on peut citer l'oxysulfure de phosphore P_2S_5 – Li_3PO_4 – LiI [7], ou un oxysulfure de silicium [8, 9].

L'objectif derrière le système oxysulfure est de combiner les propriétés optiques des verres sulfures, notamment leurs propriétés optiques (large domaine de transmission, polarisabilité plus élevée que celle des verres oxydes), avec les propriétés des verres oxydes, de stabilité chimiques et de stabilité sous illumination dans le proche infrarouge. Ceci a permis de mettre en évidence la variation des propriétés optiques de ces verres avec l'introduction d'oxygène substituant le soufre.

Nous avons montré dans le chapitre III que le sulfure d'antimoine Sb_2S_3 peut former des verres par addition convenable d'oxyde M_mO_n [10]. Ces verres ont l'avantage de présenter une bonne stabilité thermique et chimique. Le système binaire $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{--Sb}_2\text{O}_3$ possède le domaine vitreux le plus large parmi les systèmes binaires étudiés dans le chapitre précédent, il présente une bonne résistance vis-à-vis de la dévitrification lors de la coulée. Ces résultats nous ont donc conduit à choisir le système binaire d'oxysulfure d'antimoine $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{--Sb}_2\text{O}_3$ comme composition de base pour poursuivre une étude sur des verres ternaires à base d'oxysulfure d'antimoine $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{--Sb}_2\text{O}_3\text{--M}_m\text{O}_n$ [10,11].

L'exploration de l'état vitreux, La caractérisation physico-chimique et l'étude structurale (micro-RAMAN et MAS-RMN) des verres dans de nouveaux systèmes ternaires à base du système binaire $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{--Sb}_2\text{O}_3$ font l'objet de ce quatrième chapitre.

IV.2. MODE OPERATOIRE

La synthèse des verres est effectuée à l'air, en tube de silice, à partir du mélange calculé des composants initiaux, par réaction directe et fusion à température proche de 1000°C . Après fusion, le bain est ensuite homogénéisé pendant quelques minutes, ce temps doit rester limité en raison de la tendance à la vaporisation de Sb_2O_3 et Sb_2S_3 dont les températures de fusion sont 656°C et 550°C respectivement.

Lors de l'étape de l'exploration de l'état vitreux, le mélange fondu est coulé sur une plaque métallique à température ambiante et aplati avec une seconde pièce métallique lorsque l'on veut augmenter la vitesse de trempe (verres tapés). Pour les compositions les plus favorables ; le verre est coulé sur une pièce métallique à température ambiante (verres coulés). Le verre se solidifie présentant une grande fragilité mécanique du fait des contraintes internes résiduelles dues à la trempe. Si la trempe est trop lente, On observe une recristallisation du verre à partir de sa surface en contact avec l'air.

Pour obtenir des échantillons vitreux relativement volumineux susceptibles d'être taillées et polis, le bain fondu est coulé dans un moule en laiton préalablement chauffé à température proche de la température de transition vitreuse du verre considéré ($T \sim T_g - 50$

°C). On procède ensuite à un cycle de recuit thermique à la même température pendant quelques heures puis laisser refroidi lentement jusqu'à l'ambiante.

IV.3. SYSTÈME TERNAIRE $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$:

IV.3.1. Domaine vitreux :

La région vitreuse a été déterminée dans le système ternaire : $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$. La figure IV.1 représente le domaine vitreux dans ce système d'oxysulfure. Ces verres sont généralement tous coulés de couleur entre rouge et noir.

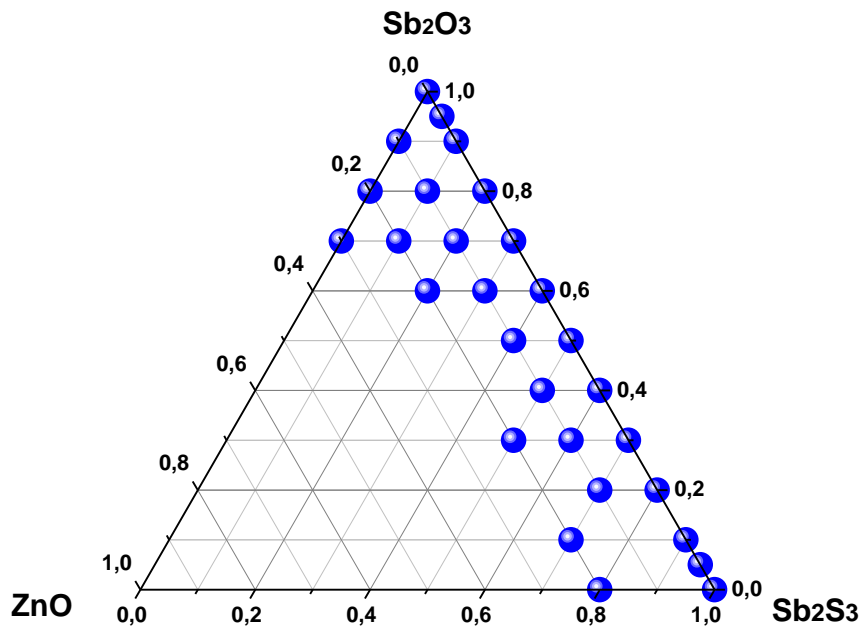


Figure IV.1 : Domaine vitreux dans le système ternaire $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$.

IV.3.2. Propriétés thermiques :

IV.3.2.1. Compositions $X \text{Sb}_2\text{S}_3 - (90-X) \text{Sb}_2\text{O}_3 - 10 \text{ZnO}$:

Les températures caractéristiques et les critères de stabilité thermique sont rassemblés dans le tableau IV.1.

Dépendant de la composition chimique, la température de transition vitreuse T_g varie entre 229 et 259 °C, la température de début de cristallisation T_c varie entre 306 et 395 °C, la différence ΔT (critère de stabilité thermique) varie entre 77 et 136 °C permettant ainsi la préparation des préformes de taille importante. Ces verres de couleur entre rouge et noir ne sont pas transparents dans le visible et semble prometteuses dans la transmission IR.

Tableau IV.1 : Températures caractéristiques et critères de stabilité thermique des verres de composition (% molaire) : **X Sb₂S₃ – (90-X) Sb₂O₃ – 10 ZnO**.

X (mol%)	T_g (°C)	T_c (°C)	T_p (°C)	T_f (°C)	T_c-T_g (°C)	S (K)	T_g/T_f (K/K)
0	257.5	357.4	376	-	99.9	3.50	-
10	258.5	394.4	436.3	-	135.9	10.71	0,70
20	250.8	359.5	392	472.6	108.7	6.74	0,70
30	250.4	366.1	390.3	473.5	115.7	5.35	0,67
40	240.4	335.8	352.8	488	95.4	3.16	0,67
50	237.1	323.9	353.3	492.9	86.8	5.00	0,66
60	233.7	319.1	329	492.6	85.4	1.67	0,66
70	228.9	306.6	313.9	490.8	77.7	1.13	

La règle classique des deux tiers ($T_g/T_f = 2/3$) [27] s'applique bien, en effet le rapport T_g/T_f est compris entre 0,66 et 0,70.

La figure IV.2 montre que les deux températures T_g et T_c diminuent avec l'incorporation de sulfure d'antimoine, les valeurs maximales correspondent à la composition molaire **10 Sb₂S₃ – 80 Sb₂O₃ – 10 ZnO**.

Le critère de stabilité $\Delta T = T_c - T_g$ est supérieur à 80 °C et il atteint sa valeur maximale à 165 °C pour la composition 20 Sb₂O₃ – 80 NaPO₃. L'examen de la figure IV.3 montre que Les deux critères de stabilité thermique $T_c - T_g$ et S évoluent généralement de la même manière et s'accordent à désigner la composition **10 Sb₂S₃ – 80 Sb₂O₃ – 10 ZnO** comme la plus stable de ce segment (à 10 % ZnO) du système ternaire.

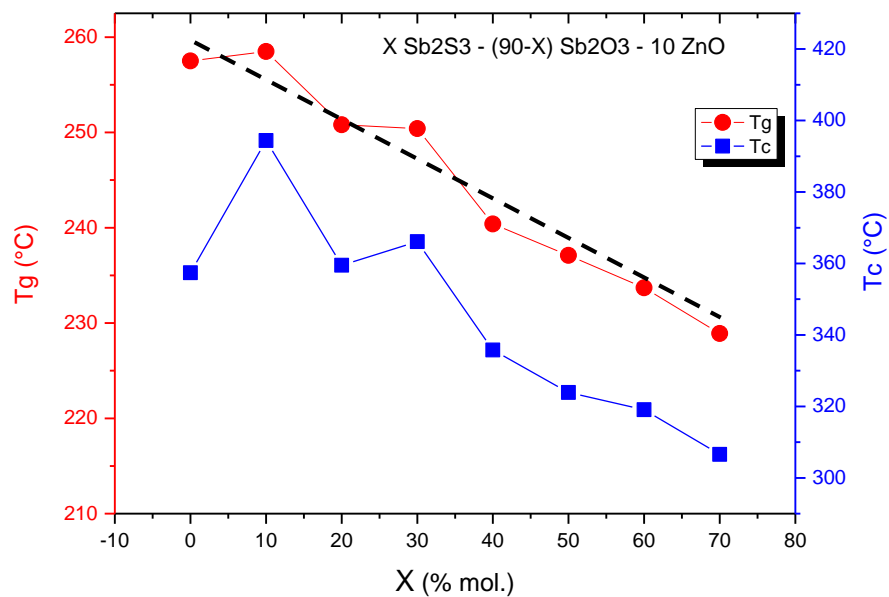


Figure IV.2 : Évolution des températures caractéristiques T_g et T_c en fonction de X dans les verres de composition (% molaire) : $X Sb_2S_3 - (90-X) Sb_2O_3 - 10 ZnO$.

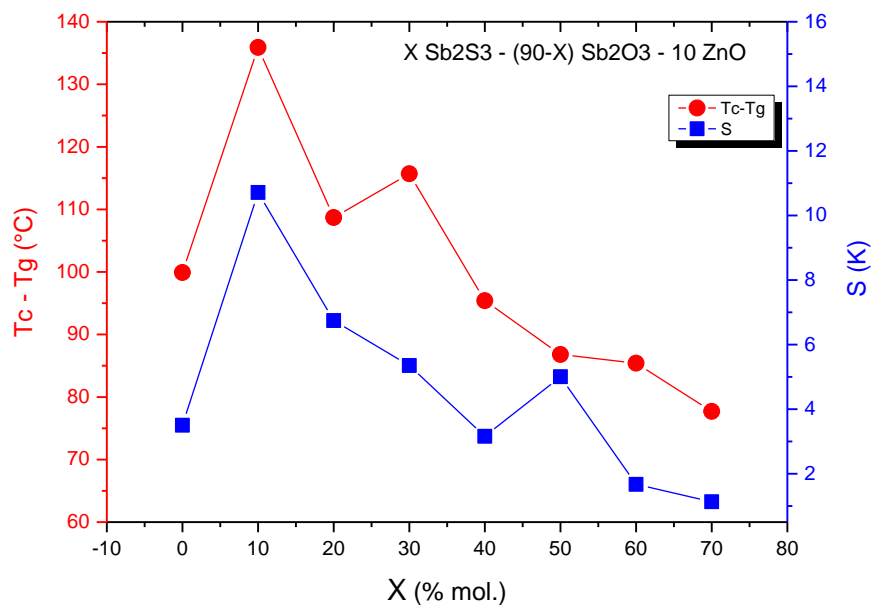


Figure IV.3 : Évolution des critères de stabilité thermique $T_c - T_g$ et S en fonction de X dans les verres de composition (% molaire) : $X Sb_2S_3 - (90-X) Sb_2O_3 - 10 ZnO$.

IV.3.2.2. Compositions $X \text{ Sb}_2\text{S}_3 - (80-X) \text{ Sb}_2\text{O}_3 - 20 \text{ ZnO}$:

Les températures caractéristiques et les critères de stabilité thermique sont rassemblés dans le tableau IV.2. Dépendant de la composition chimique, la température de transition vitreuse T_g varie entre 221 et 250 °C, la température de début de cristallisation T_c varie entre 289 et 368 °C, la différence ΔT (critère de stabilité thermique) varie entre 67 et 122 °C permettant ainsi la préparation des préformes de taille importante.

Tableau IV.2 : Températures caractéristiques et critères de stabilité thermique des verres de composition (% molaire) : $X \text{ Sb}_2\text{S}_3 - (80-X) \text{ Sb}_2\text{O}_3 - 20 \text{ ZnO}$.

X (mol%)	T_g (°C)	T_c (°C)	T_p (°C)	T_f (°C)	T_c-T_g (°C)	S (K)	T_g/T_f (K/K)
10	249.7	333.2	368.4	-	83.5	5.62	- 0,70
20	245.7	367.9	401.9	466.4	122.2	8.01	0,66
50	235.3	319.6	331.9	496.9	84.3	2.04	0,66
60	236.8	319.1	330.8	496.2	82.3	1.89	0,65
70	223	305.3	315.7	491.7	82.3	1.73	0,67
80	221.6	289.2	302.9	466	67.6	1.87	- --

La règle classique des deux tiers ($T_g/T_f = 2/3$) s'applique bien, en effet le rapport T_g/T_f est compris entre 0,65 et 0,70.

La figure IV.4 montre que la température de transition T_g diminue continûment avec l'incorporation de sulfure d'antimoine. Par contre la température de début de cristallisation T_c augmente puis diminue. L'examen de la figure IV.5 montre que les deux critères de stabilité thermique T_c-T_g et S évoluent de la même manière et s'accordent à désigner la composition **20 $\text{Sb}_2\text{S}_3 - 60 \text{ Sb}_2\text{O}_3 - 20 \text{ ZnO}$** comme la plus stable de ce segment ternaire.

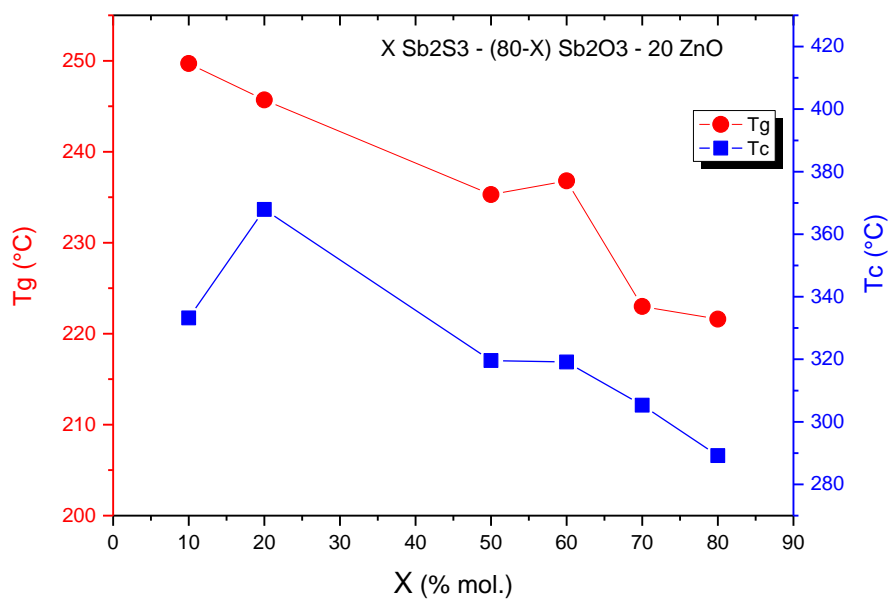


Figure IV.4 : Évolution des températures caractéristiques T_g et T_c en fonction de X dans les verres de composition (% molaire) : $X \text{ Sb}_2\text{S}_3 - (80-X) \text{ Sb}_2\text{O}_3 - 20 \text{ ZnO}$.

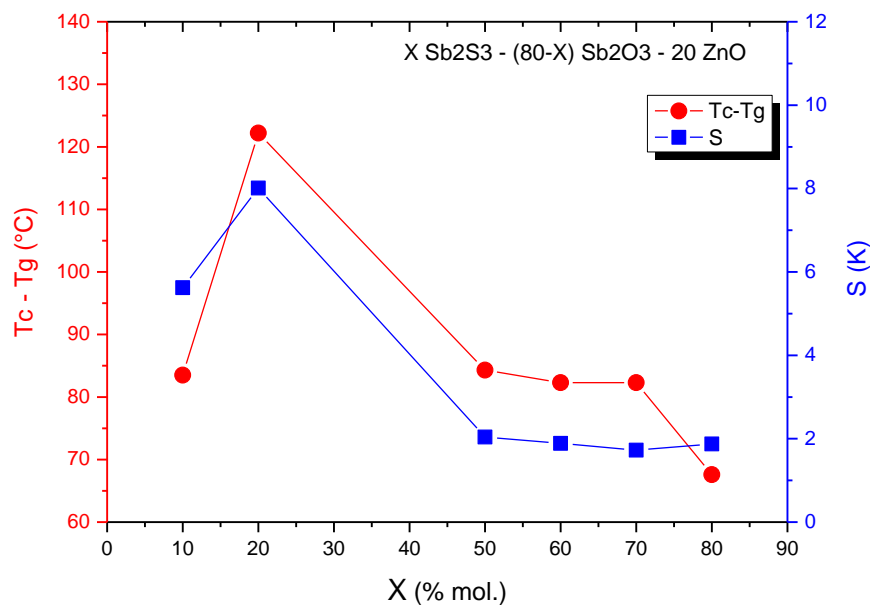


Figure IV.5 : Évolution des critères de stabilité thermique $T_c - T_g$ et S en fonction de X dans les verres de composition (% molaire) : $X \text{ Sb}_2\text{S}_3 - (80-X) \text{ Sb}_2\text{O}_3 - 20 \text{ ZnO}$.

IV.3.3. Masse volumique :

Les valeurs des masses volumiques ρ des différentes compositions de la tranche à 10 % en ZnO de ce système ternaire sont regroupées dans le tableau IV.3 qui suit.

Tableau IV.3 : Masses volumiques des verres de composition molaire : **X Sb₂S₃ – (90-X) Sb₂O₃ – 10 ZnO.**

X (% mol.)	Masse volumique (g.cm ⁻³)
10	5,677
20	5,561
30	5,237
40	5,073
50	4,683
60	4,482
70	4,173

Les valeurs des masses volumiques ρ des différentes compositions de la tranche à 10 % en ZnO de ce système ternaire sont comprises entre 5,677 et 4,173 g.cm⁻³ pour une concentration en Sb₂S₃ variant de 10 % à 70 %. La figure IV.6 montre un décroissement linéaire entre ces deux valeurs en fonction du pourcentage molaire X en Sb₂S₃. Fort logiquement, l'ajout de Sb₂S₃ entraîne une diminution de la masse volumique. Ceci s'explique par la différence entre les masses volumiques de Sb₂S₃ (4,6 g.cm⁻³) et de Sb₂O₃ (sénarmontite 5,2 g.cm⁻³ et valentinite 5,67 g.cm⁻³). Même évolution a été constatée, dans le chapitre III, pour le système binaire Sb₂S₃ – Sb₂O₃.

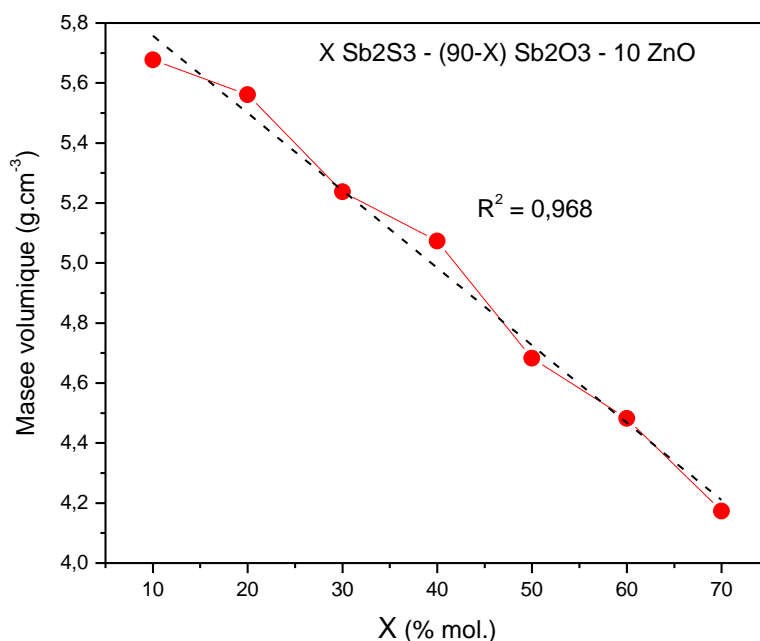


Figure IV.6 : Évolution de la masse volumique ρ en fonction de X dans les verres de composition (% molaire) : **X Sb₂S₃ – (90-X) Sb₂O₃ – 10 ZnO.**

IV.4. SYSTÈME TERNAIRE Sb₂S₃ – Sb₂O₃ – (½Zn, ½Ba)O :

IV.4.1. Domaine vitreux.

Par fusion et trempe, la région vitreuse a été déterminée dans le système pseudo ternaire : Sb₂S₃ - Sb₂O₃ – (½Zn, ½Ba)O. La figure IV.7 représente le domaine vitreux dans ce système d'oxysulfure.

Ces verres sont généralement de couleur noir et deviennent rouge pour de très faible pourcentage en sulfure d'antimoine. Nous remarquons un petit rétrécissement du domaine vitreux dans le cas de l'ajout de l'oxyde de baryum BaO par rapport au système Sb₂S₃ – Sb₂O₃ – ZnO.

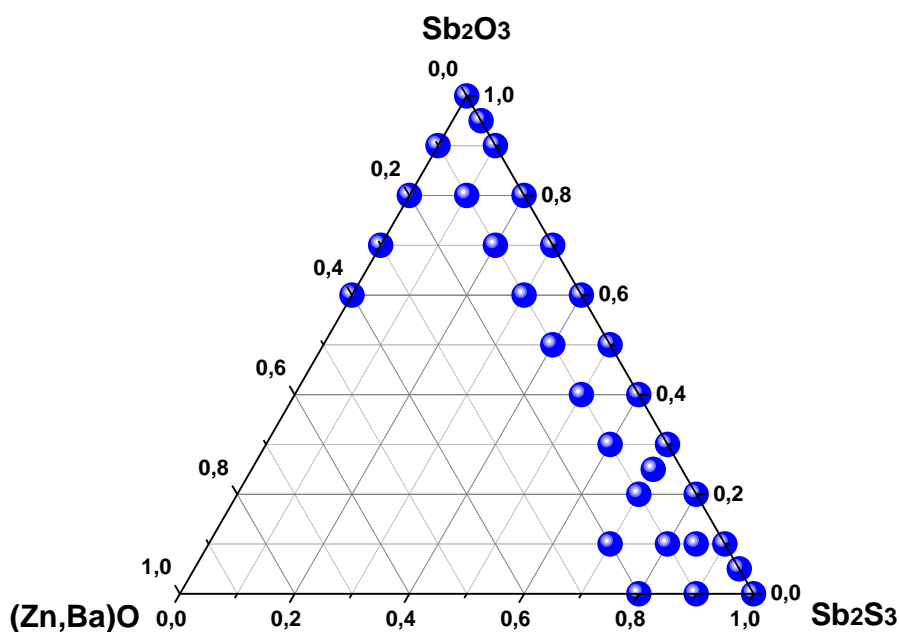
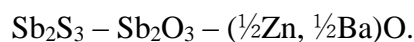


Figure IV.7 : Domaine vitreux dans le système pseudo ternaire



IV.4.2. Propriétés thermiques :

IV.4.2.1. Compositions X Sb_2S_3 - (95-X) Sb_2O_3 - 05 $(1/2Zn, 1/2Ba)O$:

Le tableau IV.4 regroupe les températures caractéristiques et les critères de stabilité thermique. Dépendant de la composition chimique, la température de transition vitreuse T_g varie peu entre 244 et 232 °C, la température de début de cristallisation T_c varie entre 350 et 330 °C, la différence $\Delta T = T_c - T_g$ (critère de stabilité thermique) varie entre 106 et 95 °C.

La règle classique des deux tiers ($T_g/T_f = 2/3$) s'applique bien, en effet le rapport T_g/T_f est compris entre 0,67 et 0,69.

La figure VI.8 illustre un décroissement linéaire de la température de transition vitreuse T_g et un décroissement non linéaire de la température de début de cristallisation T_c . la substitution de l'oxygène par le soufre a pour effet de diminuer la température de transition vitreuse T_g comme montré dans le chapitre III avec le binaire $Sb_2S_3 - Sb_2O_3$.

Tableau IV.4 : Températures caractéristiques et critères de stabilité thermique des verres de composition (% molaire) : $X \text{ Sb}_2\text{S}_3 - (95-X) \text{ Sb}_2\text{O}_3 - 05 (\frac{1}{2}\text{Zn}, \frac{1}{2}\text{Ba})\text{O}$.

X (mol%)	T_g (°C)	T_c (°C)	T_p (°C)	T_f (°C)	T_c - T_g (°C)	S (K)	T_g/T_f (K/K)
70	244.3	350	367.8	470	105.7	3,64	0,69
75	239	337	355.8	476	98	3,59	0,68
80	236.8	332	353.2	482	95.2	3,96	0,67
85	232.7	330	354	483	97.3	4,62	0,67

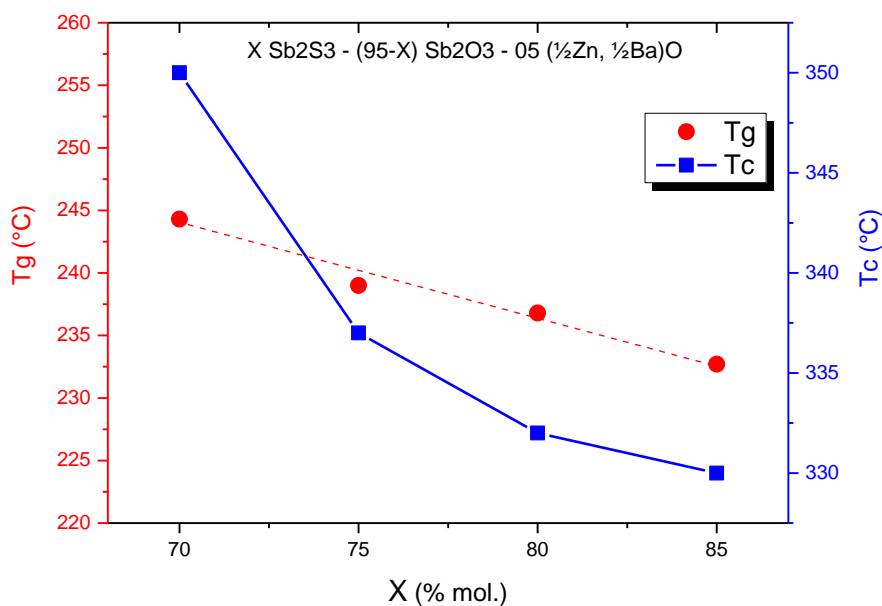


Figure IV.8 : Évolution des températures caractéristiques T_g et T_c en fonction de X dans les verres de composition (% molaire) : $X \text{ Sb}_2\text{S}_3 - (95-X) \text{ Sb}_2\text{O}_3 - 05 (\frac{1}{2}\text{Zn}, \frac{1}{2}\text{Ba})\text{O}$.

L'examen de la figure VI.9 montre que les deux critères de stabilité n'évoluent pas de la même façon. Le critère T_c-T_g désigne la composition à 70 % en Sb_2S_3 comme la plus stable, par contre le critère S désigne celle à 85 % en Sb_2S_3 comme la plus stable.

En fait, l'expression des deux critères de stabilité thermique est différente. Le critère simple de Dietzel [14] (T_c-T_g) ne tient compte que la différence entre T_g et T_c plus cette différence est grande, plus le verre sera stable. Par contre Le critère S de Saad et Poulain [15] exprime différemment la stabilité du verre, ce critère tient compte de la différence de température entre la transition vitreuse et le début de cristallisation. Plus cette différence est grande, plus le verre sera stable. L'allure du pic de cristallisation est prise en compte également. Plus le pic est large, c'est-à-dire (T_p-T_c) grand, plus le verre sera stable vis-à-vis de la dévitrification.

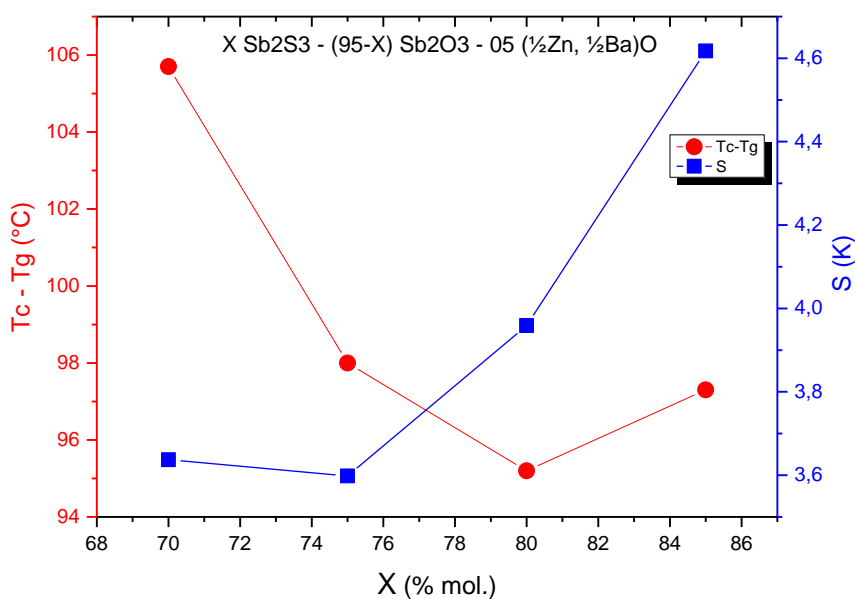


Figure IV.9 : Évolution des critères de stabilité thermique T_c-T_g et S en fonction de X dans les verres de composition (% molaire) : $X Sb_2S_3 - (95-X) Sb_2O_3 - 05 (\frac{1}{2}Zn, \frac{1}{2}Ba)O$.

IV.4.2.2. Compositions $X Sb_2S_3 - (90-X) Sb_2O_3 - 10 (\frac{1}{2}Zn, \frac{1}{2}Ba)O$:

Les températures caractéristiques et les critères de stabilité thermique sont rassemblés dans le tableau IV.5. En fonction du pourcentage molaire X en sulfure d'antimoine, la

température de transition vitreuse T_g varie largement entre 236 et 278 °C, la température de début de cristallisation T_c varie largement entre 306 et 443 °C, la différence $\Delta T = T_c - T_g$ (critère de stabilité thermique) varie entre 70 et 168 °C.

Tableau IV.5 : Températures caractéristiques et critères de stabilité thermique des verres de composition (% molaire) : $X \text{ Sb}_2\text{S}_3 - (90-X) \text{ Sb}_2\text{O}_3 - 10 (\frac{1}{2}\text{Zn}, \frac{1}{2}\text{Ba})\text{O}$.

X (mol%)	T_g (°C)	T_c (°C)	T_p (°C)	T_f (°C)	T_c - T_g (°C)	S (K)	T_g/T_f (K/K)
00	278.1	422.3	459.4	>550	144.2	9,71	-
10	277	436	471.5	>550	159	10,26	-
20	275	442.7	473.8	>550	167.7	9,52	-
30	271.5	433.7	459.1	522	162.2	7,57	0,68
40	266	420	471.2	502	154	14,63	0,69
50	261.9	391.5	412.1	440	129.6	4,99	0,75
60	255	374.5	389.3	431	119.5	3,35	0,75
70	245	342	353.1	475	97	2,08	0,69
80	238	319	330.6	472.4	81	1,84	0,68
90	236	306.6	322.2	455	70.6	2,16	0,70

Dans ce système pseudo ternaire, les verres de la tranche à 10 % en (Zn,Ba)O présentent des valeurs élevées du rapport T_g/T_f . En effet, le rapport T_g/T_f est compris entre 0,68 et 0,75.

La figure VI.10 illustre un décroissement continu de la température caractéristique T_g tandis que la température T_c augmente puis diminue. La substitution de l'oxygène par le soufre a pour effet de diminuer la température de transition vitreuse T_g comme montré dans le chapitre III avec le système binaire $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_3$.

L'examen de la figure VI.11 montre que les deux critères de stabilité n'évoluent pas de la même façon. Le critère $T_c - T_g$ désigne la composition à 20 % en Sb_2S_3 comme la plus stable, par contre le critère S désigne celle à 40 % en Sb_2S_3 comme la plus stable.

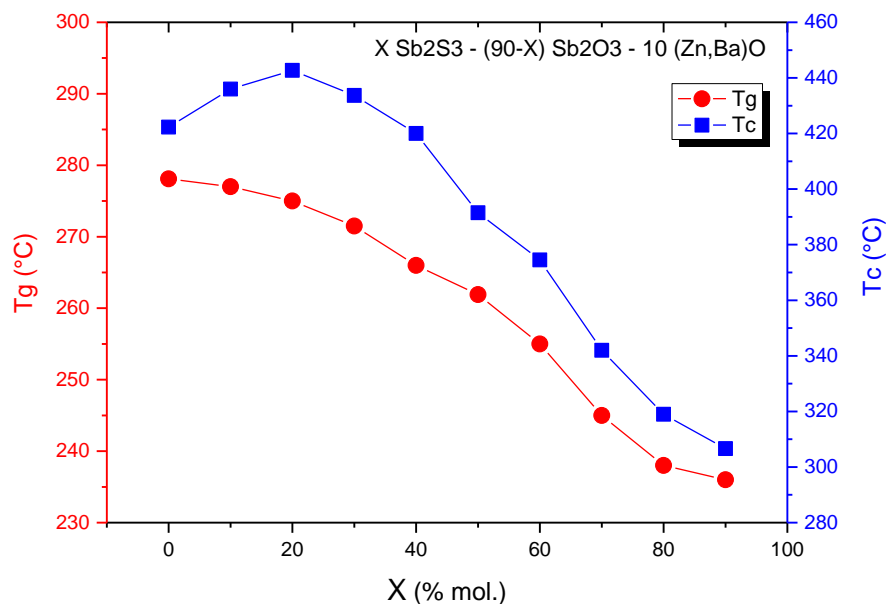


Figure IV.10 : Évolution des températures caractéristiques T_g et T_c en fonction de X dans les verres de composition (% molaire) : $X Sb_2S_3 - (90-X) Sb_2O_3 - 10 (1/2Zn, 1/2Ba)O$.

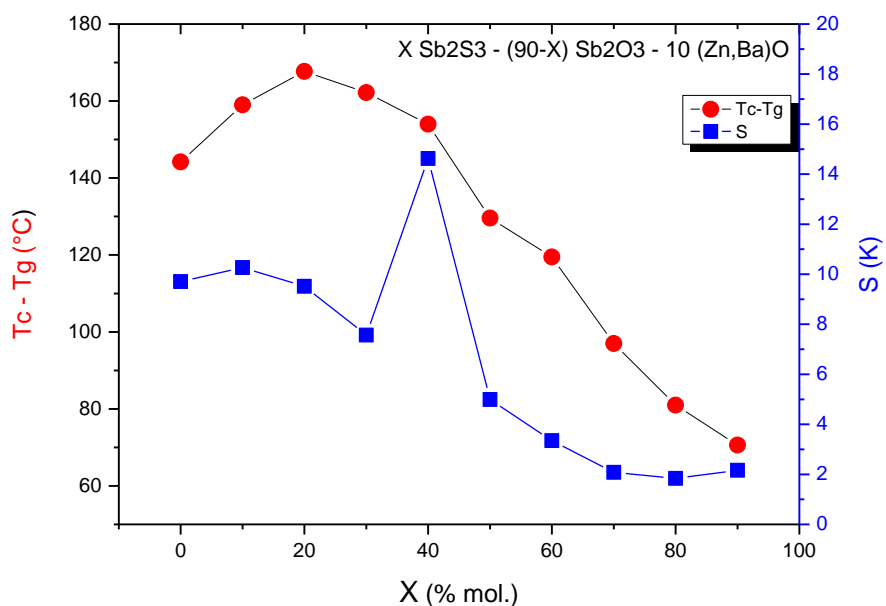


Figure IV.11 : Évolution des critères de stabilité thermique $T_c - T_g$ et S en fonction de X dans les verres de composition (% molaire) : $X Sb_2S_3 - (90-X) Sb_2O_3 - 10 (1/2Zn, 1/2Ba)O$.

IV.4.3. Masse volumique et dilatation thermique :

IV.4.3.1. Compositions X Sb₂S₃ - (95-X) Sb₂O₃ - 05 (½Zn, ½Ba)O :

Le tableau IV.6 regroupe les valeurs des masses volumiques ρ des différentes compositions de la tranche à 05 % en (½Zn, ½Ba)O de ce système pseudo ternaire.

Tableau IV.6 : Masse volumique et coefficient de dilatation thermique des verres de composition (% molaire) : X Sb₂S₃ - (95-X) Sb₂O₃ - 05 (½Zn, ½Ba)O.

X (mol%)	ρ (g.cm ⁻³)	α (10 ⁻⁷ °C ⁻¹)
70	4,484	71
75	4,436	74
80	4,38	77,2
85	4,332	81,5

Les valeurs des masses volumiques ρ des différentes compositions de la tranche à 05 (½Zn, ½Ba)O de ce système pseudo ternaire sont comprises entre 4,484 et 4,332 g.cm⁻³ pour une concentration en Sb₂S₃ variant de 70 % à 85 %.

La figure IV.12 montre un décroissement linéaire entre ces deux valeurs en fonction du pourcentage molaire X en Sb₂S₃. Fort logiquement, l'ajout de Sb₂S₃ entraîne une diminution de la masse volumique. Ceci s'explique comme signalé précédemment par la différence entre les masses volumiques de Sb₂S₃ (4,6 g.cm⁻³) et de Sb₂O₃ (sénarmontite 5,2 g.cm⁻³ et valentinite 5,67 g.cm⁻³).

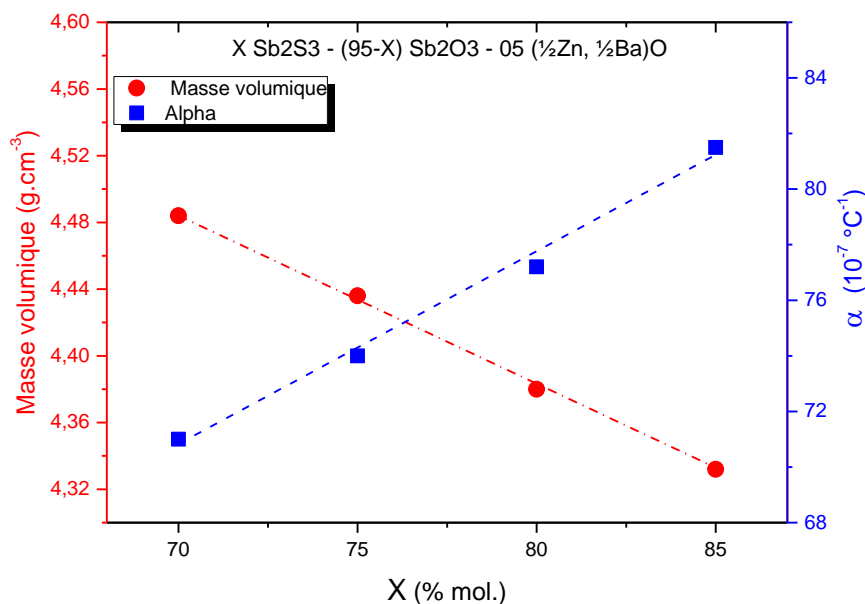


Figure IV.12 : Évolution de la masse volumique et du coefficient de dilatation thermique en fonction de X dans les verres de composition (% molaire) : $X \text{ Sb}_2\text{S}_3 - (95-X) \text{ Sb}_2\text{O}_3 - 05 (\frac{1}{2}\text{Zn}, \frac{1}{2}\text{Ba})\text{O}$.

IV.4.3.2. Compositions $X \text{ Sb}_2\text{S}_3 - (90-X) \text{ Sb}_2\text{O}_3 - 10 (\frac{1}{2}\text{Zn}, \frac{1}{2}\text{Ba})\text{O}$:

Le tableau IV.7 regroupe les valeurs des masses volumiques ρ des différentes compositions de la tranche à 10 % en $(\frac{1}{2}\text{Zn}, \frac{1}{2}\text{Ba})\text{O}$ de ce système pseudo ternaire. Les valeurs des masses volumiques ρ des différentes compositions de la tranche à 10 % molaire en $(\frac{1}{2}\text{Zn}, \frac{1}{2}\text{Ba})\text{O}$ de ce système pseudo ternaire sont comprises entre 5,030 et 4,365 g.cm⁻³ pour un pourcentage molaire en Sb_2S_3 variant de 10 % à 80 %.

La figure IV.12 montre un décroissement linéaire entre ces deux valeurs en fonction du pourcentage molaire X en Sb_2S_3 . Fort logiquement, l'ajout de Sb_2S_3 entraîne une diminution de la masse volumique. Ceci s'explique comme signalé précédemment par la différence entre les masses volumiques de Sb_2S_3 (4,6 g.cm⁻³) et de Sb_2O_3 (sénarmonite 5,2 g.cm⁻³ et valentinite 5,67 g.cm⁻³).

Tableau IV.7 : Masse volumique des verres de composition (% molaire) : **X Sb₂S₃ - (90-X) Sb₂O₃ - 10 (½Zn, ½Ba)O**.

X (mol%)	ρ (g.cm ⁻³)
10	5.030
20	4.895
30	4.789
40	4.704
50	4.622
60	4.518
70	4.43
80	4.365

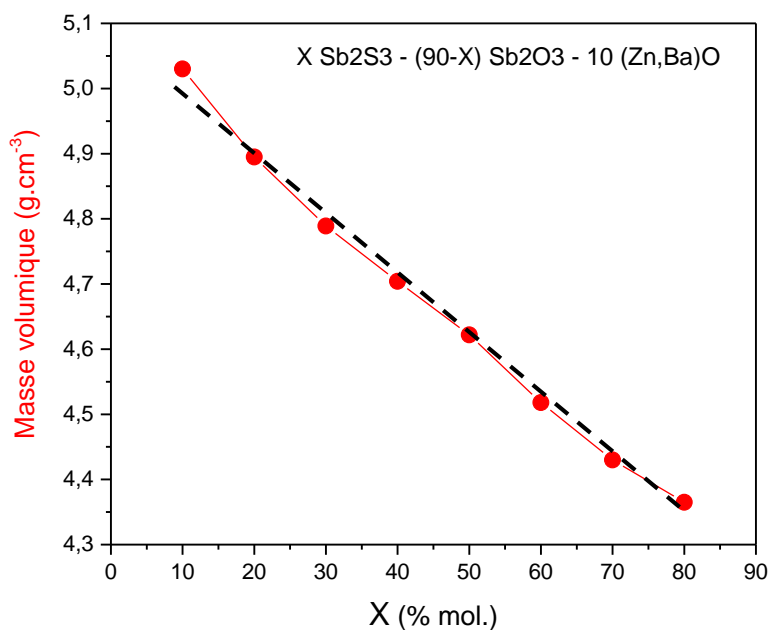


Figure IV.13 : Évolution de la masse volumique en fonction de X dans les verres de composition (% molaire) : **X Sb₂S₃ - (90-X) Sb₂O₃ - 10 (½Zn, ½Ba)O**.

IV.5. SYSTÈME TERNAIRE $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$:

IV.5.1. Domaine vitreux :

La figure IV.14 représente le domaine vitreux déterminé dans le système ternaire d'oxysulfure : $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$. Ces verres de couleur noir nécessitent une vitesse de trempe élevée. Ils sont pour la plupart des cas tapés.

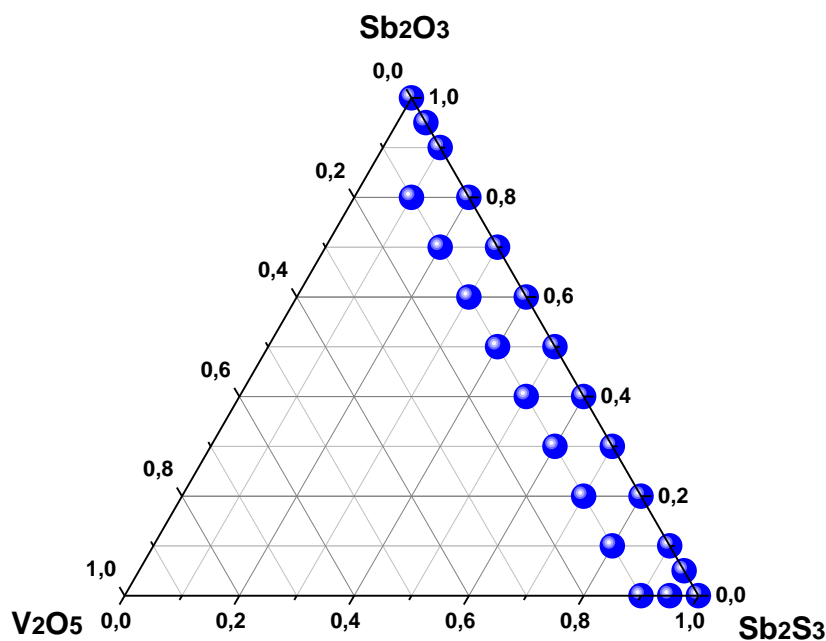


Figure IV.14 : Domaine vitreux dans le système ternaire $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$.

IV.5.2. Propriétés thermiques :

Le tableau IV.8 regroupe les températures caractéristiques et les critères de stabilité thermique des verres dans le système ternaire $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$. En fonction du pourcentage molaire X en sulfure d'antimoine, la température de transition vitreuse T_g varie entre 269 et 222 °C, la température de début de cristallisation T_c varie largement entre 363 et 281 °C, la différence $\Delta T = T_c - T_g$ (critère de stabilité thermique) varie entre 59 et 94 °C.

La règle classique des deux tiers ($T_g/T_f = 2/3$) s'applique relativement bien, en effet le rapport T_g/T_f est compris entre 0,65 et 0,72.

Tableau IV.8 : Températures caractéristiques et critères de stabilité thermique des verres de composition (% molaire) : $X \text{ Sb}_2\text{S}_3 - (90-X) \text{ Sb}_2\text{O}_3 - 10 \text{ V}_2\text{O}_5$.

X (mol%)	T_g (°C)	T_c (°C)	T_p (°C)	T_f (°C)	T_c - T_g (°C)	S (K)	T_g/T_f (K/K)
10	268.6	363	381.3	480.7	94,4	3,19	0,72
20	264	350	374.5	484.7	86	3,93	0,71
40	255.2	332	360	472.8	76,8	4,07	0,71
50	250	316	351.7	487	66	4,56	0,69
60	238	310.1	330.3	496	72,1	2,85	0,66
70	231	321	329	491.1	90	1,43	0,66
80	231.8	292.7	312.8	483.8	60,9	2,42	0,67
90	222.5	281.5	293.4	488	59	1,42	0,65

La figure IV.15 montre un décroissement quasi linéaire ($R^2 = 0,97$) de la température de transition vitreuse T_g en fonction du pourcentage molaire X en Sb_2S_3 . Cela laisse présager une évolution monotone de la structure vitreuse des verres de composition $X \text{ Sb}_2\text{S}_3 - (90-X) \text{ Sb}_2\text{O}_3 - 10 \text{ V}_2\text{O}_5$. La température T_c diminue généralement à l'exception de la composition à 70 % Sb_2S_3 .

L'examen de la figure VI.16 montre que les deux critères de stabilité évoluent inversement, si un critère augmente l'autre diminue. Le critère $T_c - T_g$ désigne la composition à 10 % en Sb_2S_3 comme la plus stable, par contre le critère S désigne celle à 50 % en Sb_2S_3 comme la plus stable. Ceci peut envisager une différence des paramètres cinétiques de dévitrification.

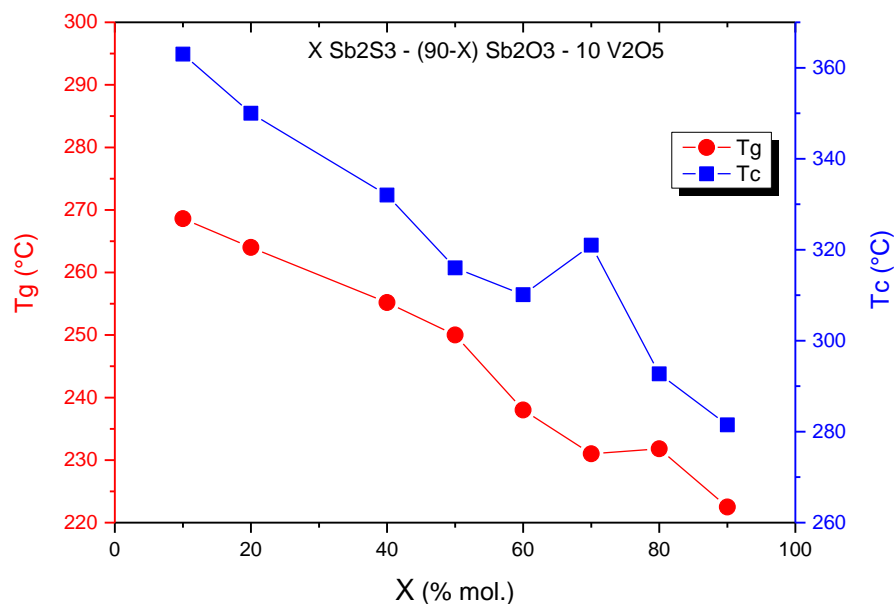


Figure IV.15 : Évolution des températures caractéristiques T_g et T_c en fonction de X dans les verres de composition (% molaire) : $X \text{ Sb}_2\text{S}_3 - (90-X) \text{ Sb}_2\text{O}_3 - 10 \text{ V}_2\text{O}_5$.

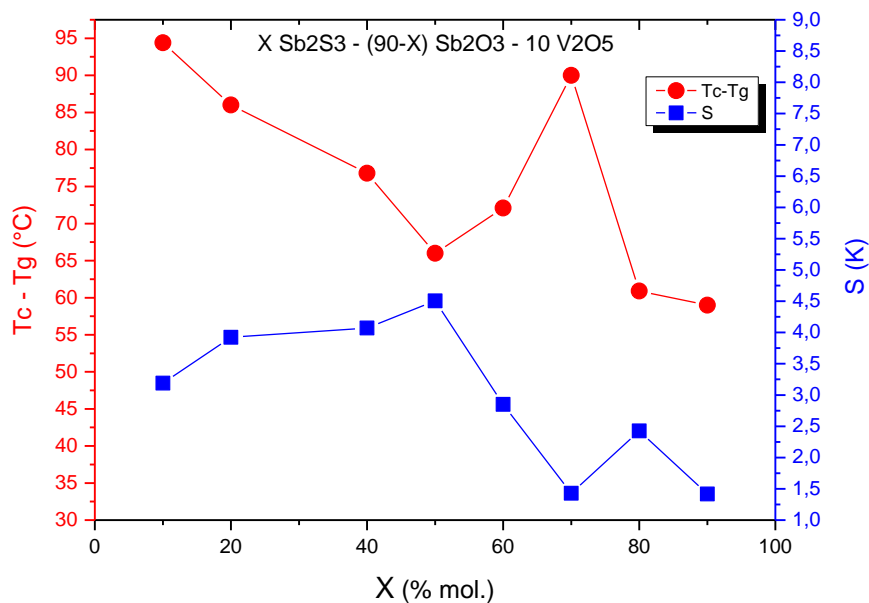


Figure IV.16 : Évolution des critères de stabilité thermique $T_c - T_g$ et S en fonction de X dans les verres de composition (% molaire) : $X \text{ Sb}_2\text{S}_3 - (90-X) \text{ Sb}_2\text{O}_3 - 10 \text{ V}_2\text{O}_5$.

IV.6. SYSTÈME TERNAIRE $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{NaPO}_3$:

IV.6.1. Domaine vitreux :

Le diagramme représenté par la figure IV.17 montre la zone vitreuse observée dans le système ternaire d'oxysulfure phosphaté : $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{NaPO}_3$. Le couleur de ces verres est rouge et devient noir en augmentant le pourcentage molaire de sulfure d'antimoine Sb_2S_3 . Il faut noter que les limites du domaine vitreux peuvent être agrandies si on modifie les conditions de préparation et plus particulièrement la vitesse de trempe.

Nous a trouvé, dans le chapitre précédent, que le système binaire $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{NaPO}_3$ ne présente aucun domaine vitreux à cause de problème de démixtion. Ceci explique la distribution des compositions vitreuses dans le diagramme ternaire ; les compositions vitreuses se situent dans la zone riche en oxyde d'antimoine Sb_2O_3 .

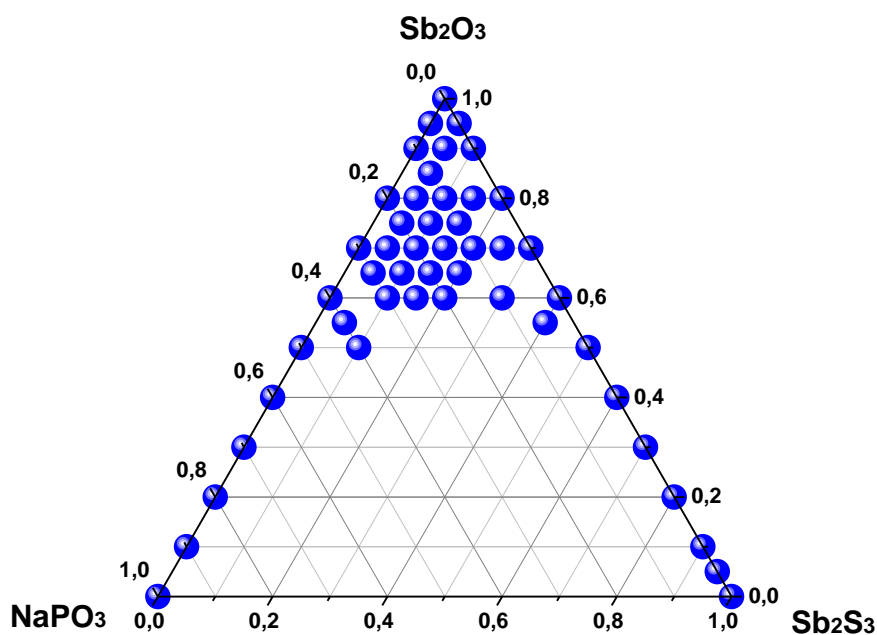


Figure IV.17 : Domaine vitreux dans le système ternaire $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{NaPO}_3$.

IV.6.2. Propriétés thermiques :

IV.6.2.1. Compositions 05 Sb₂S₃ - (95-X) Sb₂O₃ - X NaPO₃ :

Les températures caractéristiques et les critères de stabilité thermique sont rassemblés dans le tableau IV.9. Dépendant de la composition chimique, la température de transition vitreuse T_g varie entre 264 et 292 °C, la température de début de cristallisation T_c varie entre 366 et 424 °C. La différence ΔT (critère de stabilité thermique) présente des valeurs élevées variant entre 75 et 138 °C permettant ainsi la préparation des préformes de taille importante.

La règle classique des deux tiers ($T_g/T_f = 2/3$) est appliquée pour estimer les températures de fusion T_f . En effet, les températures de transition vitreuse T_g d'une part sont élevées, et d'autre part nos mesures DSC étaient limitées à 500 °C. Les valeurs calculées de T_f sont supérieures à 530 °C.

La figure IV.18 montre que la température de transition T_g augmente continûment avec l'incorporation de NaPO₃. Par contre la température de début de cristallisation T_c augmente puis diminue. L'examen de la figure IV.19 montre que les deux critères de stabilité thermique $T_c - T_g$ et S évoluent de la même manière et s'accordent à désigner la composition **05 Sb₂S₃ – 75 Sb₂O₃ – 20 NaPO₃** comme la plus stable de ce segment ternaire.

Tableau IV.9 : Températures caractéristiques et critères de stabilité thermique des verres de composition (% molaire) : **05 Sb₂S₃ - (95-X) Sb₂O₃ - X NaPO₃**.

X (mol%)	T_g (°C)	T_c (°C)	T_p (°C)	T_f calc. (°C)	T_c - T_g (°C)	S (K)
05	264,6	362,2	386,2	533,4	97,6	4,36
10	269,2	366	380,7	540,3	96,8	2,62
15	278	384,4	405,7	553,5	106,4	4,11
20	286	424	452,4	565,5	138	7,01
25	290	388,5	414,9	571,5	98,5	4,62
30	292	367	377,2	574,5	75	1,35

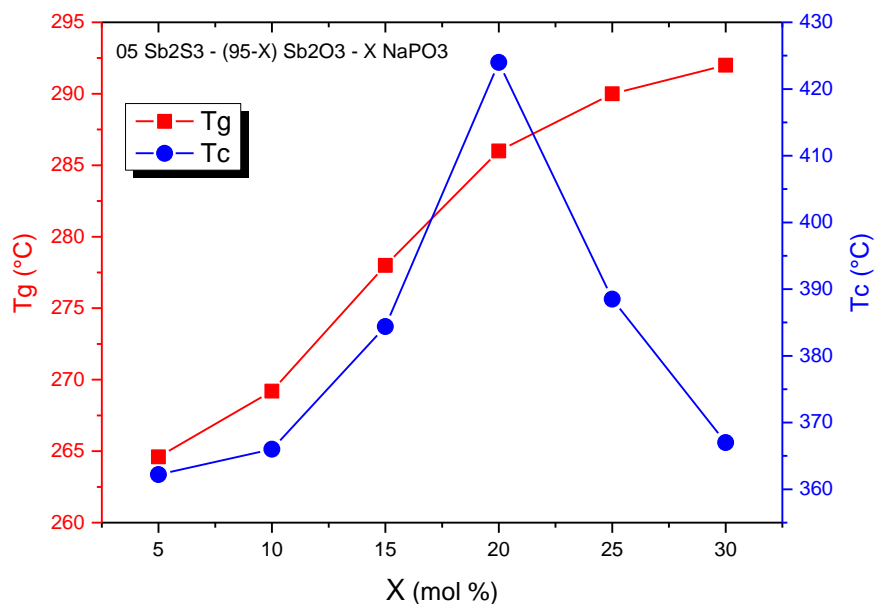


Figure IV.18 : Évolution des températures caractéristiques T_g et T_c en fonction de X dans les verres de composition (% molaire) : $05 \text{ Sb}_2\text{S}_3 - (95-X) \text{ Sb}_2\text{O}_3 - X \text{ NaPO}_3$.

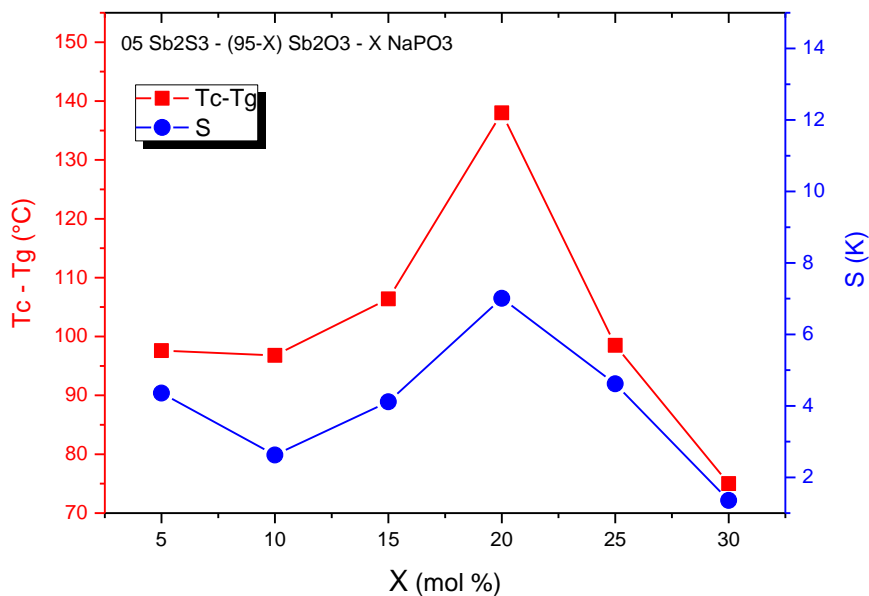


Figure IV.19 : Évolution des critères de stabilité thermique $T_c - T_g$ et S en fonction de X dans les verres de composition (% molaire) : $05 \text{ Sb}_2\text{S}_3 - (95-X) \text{ Sb}_2\text{O}_3 - X \text{ NaPO}_3$.

IV.6.2.2. Compositions 10 Sb₂S₃ - (90-X) Sb₂O₃ - X NaPO₃:

Le tableau IV.10 résume les températures caractéristiques et les critères de stabilité thermiques. Dépendant de la composition chimique, la température de transition vitreuse T_g varie entre 263 et 299 °C, la température de début de cristallisation T_c varie entre 310 et 410 °C. La différence ΔT (critère de stabilité thermique) présente des valeurs variant entre 16 et 146 °C.

La figure IV.20 montre qu'avec l'incorporation de NaPO₃ la température de transition vitreuse T_g oscille entre ses deux valeurs limites. Par contre la température de début de cristallisation T_c décroît continûment sur tout l'intervalle de composition.

L'examen de la figure IV.21 montre que les deux critères de stabilité thermique $T_c - T_g$ et S évoluent de la même manière et s'accordent à désigner la composition molaire **10 Sb₂S₃ – 70 Sb₂O₃ – 20 NaPO₃** comme la plus stable de ce segment ternaire.

Tableau IV.10 : Températures caractéristiques et critères de stabilité thermique des verres de composition (% molaire) : **10 Sb₂S₃ - (90-X) Sb₂O₃ - X NaPO₃**.

X (mol%)	T_g (°C)	T_c (°C)	T_p (°C)	T_c - T_g (°C)	S (K)
10	287	410	431	123	4,61
20	263/290	409	434	146	6,81
25	297	387	411	90	3,79
30	299	320	346	21	0,95
40	294	310	330	16	0,56

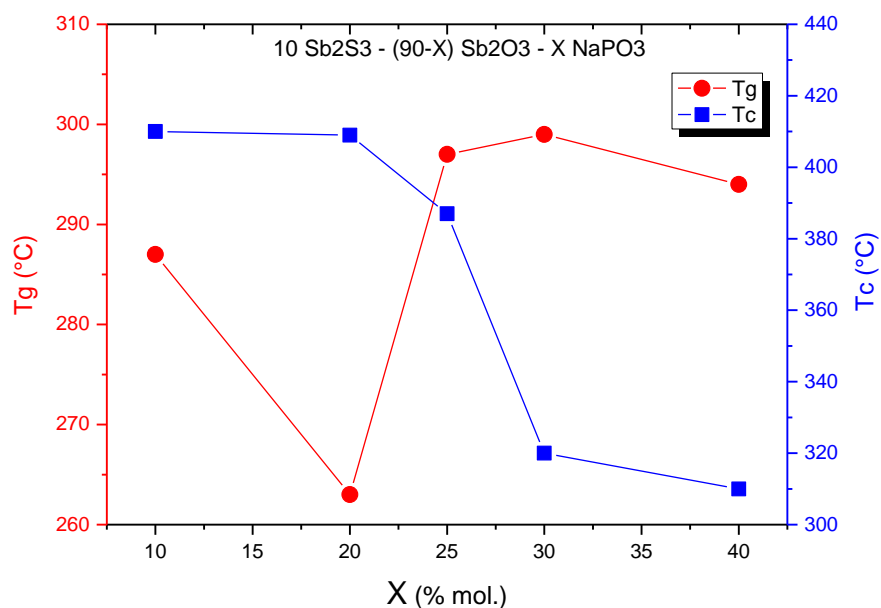


Figure IV.20 : Évolution des températures caractéristiques T_g et T_c en fonction de X dans les verres de composition (% molaire) : $10 \text{ Sb}_2\text{S}_3 - (90-X) \text{ Sb}_2\text{O}_3 - X \text{ NaPO}_3$.

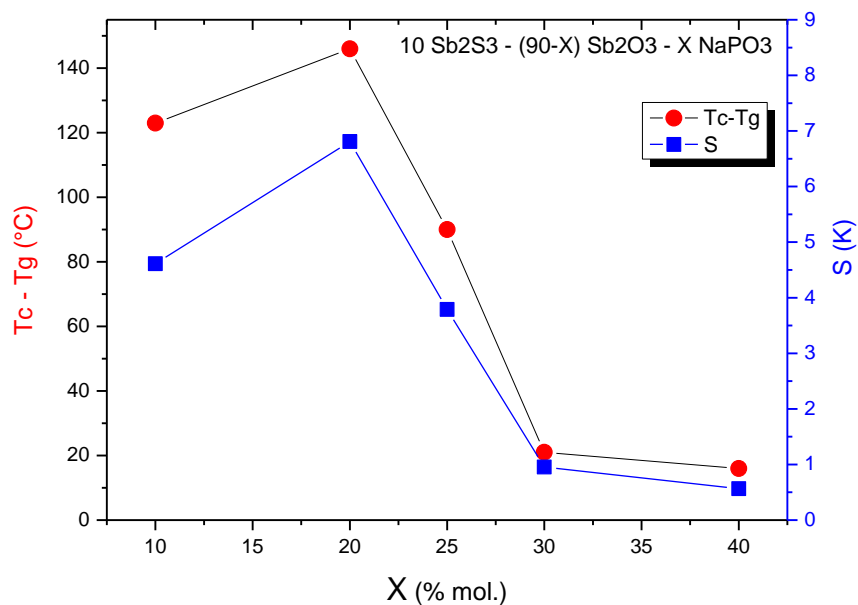


Figure IV.21 : Évolution des critères de stabilité thermique $T_c - T_g$ et S en fonction de X dans les verres de composition (% molaire) : $10 \text{ Sb}_2\text{S}_3 - (90-X) \text{ Sb}_2\text{O}_3 - X \text{ NaPO}_3$.

IV.6.2.3. Compositions 15 Sb₂S₃ - (85-X) Sb₂O₃ - X NaPO₃:

Le tableau IV.11 résume les températures caractéristiques et les critères de stabilité thermiques. La température de transition vitreuse T_g varie entre 258 et 299 °C, la température de début de cristallisation T_c varie entre 316 et 400 °C. La différence ΔT (critère de stabilité thermique) présente des valeurs variant entre 51 et 126 °C.

Tableau IV.11 : Températures caractéristiques et critères de stabilité thermique des verres de composition (% molaire) : **15 Sb₂S₃ - (85-X) Sb₂O₃ - X NaPO₃**.

X (mol%)	T_g (°C)	T_c (°C)	T_p (°C)	T_f (°C)	T_c - T_g (°C)	S (K)
05	258	376	391/404*	479	118	3,34
10	267	393	416/431*	481	126	5,37
15	274	400	416	500	126	3,68
20	260/295*	338	350	>500	78	1,76
25	265/299*	316/375*	326/390*	>500	51	0,95

(*) Ces verres présentent plusieurs pics sur le thermogramme DSC.

La figure IV.22 montre qu'avec l'incorporation de NaPO₃ les deux températures caractéristiques de transition vitreuse T_g et de début de cristallisation T_c croissent puis décroissent.

L'examen de la figure IV.23 montre que les deux critères de stabilité thermique $T_c - T_g$ et S évoluent de la même manière et s'accordent à désigner la composition molaire **15 Sb₂S₃ - 75 Sb₂O₃ - 10 NaPO₃** comme la plus stable de ce segment ternaire.

Nous constatons sur les thermogrammes des deux compositions à $X = 20\%$ et $X = 25\%$ deux températures de transition vitreuses T_{g1} et T_{g2} . Ceci peut s'expliquer par l'existence d'un mélange de deux verres au sein de la matrice vitreuse. L'apparition de plusieurs pics de cristallisation (T_{c1} , T_{c2}) et (T_{p1} , T_{p2}) laisse présager la formation de plusieurs phases cristallines lors de l'étape de dévitrification. En effet, les éléments présents dans la matrice vitreuse peuvent former plusieurs composés cristallisés tels que, Sb₂S₃, Sb₂O₃, Sb₂S₂O et SbPO₄ et Sb(PO₃)₃.

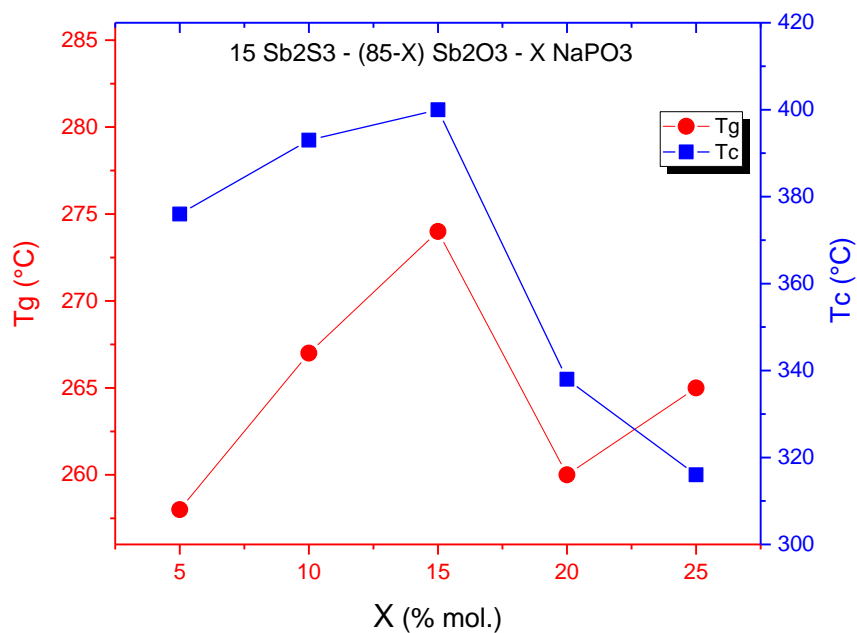


Figure IV.22 : Évolution des températures caractéristiques T_g et T_c en fonction de X dans les verres de composition (% molaire) : $15 \text{ Sb}_2\text{S}_3 - (85-X) \text{ Sb}_2\text{O}_3 - X \text{ NaPO}_3$.

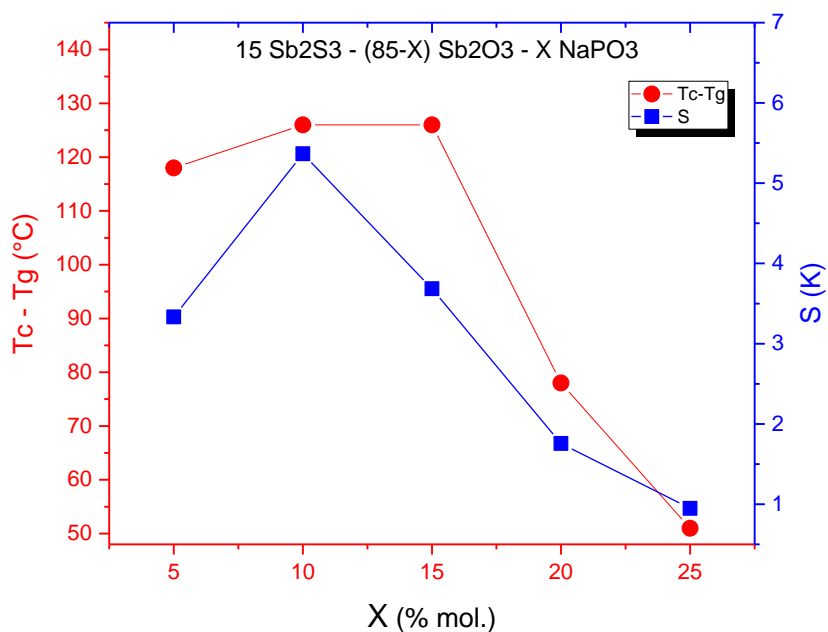


Figure IV.23 : Évolution des critères de stabilité thermique $T_c - T_g$ et S en fonction de X dans les verres de composition (% molaire) : $15 \text{ Sb}_2\text{S}_3 - (85-X) \text{ Sb}_2\text{O}_3 - X \text{ NaPO}_3$.

IV.6.2.4. Compositions 20 Sb₂S₃ - (80-X) Sb₂O₃ - X NaPO₃:

Le tableau IV.12 résume les températures caractéristiques et les critères de stabilité thermiques. La température de transition vitreuse T_g varie entre 270 et 300 °C, la température de début de cristallisation T_c varie entre 317 et 380 °C. La différence ΔT (critère de stabilité thermique) présente des valeurs variant entre 17 et 110 °C.

La figure IV.24 montre qu'avec l'incorporation de NaPO₃ les deux températures caractéristiques de transition vitreuse T_g et de début de cristallisation T_c croissent puis décroissent.

L'examen de la figure IV.25 montre que les deux critères de stabilité thermique $T_c - T_g$ et S évoluent de la même manière et s'accordent à désigner la composition molaire **15 Sb₂S₃ – 75 Sb₂O₃ – 10 NaPO₃** comme la plus stable de ce segment ternaire

Tableau IV.12 : Températures caractéristiques et critères de stabilité thermique des verres de composition (% molaire) : **20 Sb₂S₃ - (80-X) Sb₂O₃ - X NaPO₃**.

X (mol%)	T_g (°C)	T_c (°C)	T_p (°C)	T_f (°C)	T_c - T_g (°C)	S (K)
10	270	380	398	486	110	3,65
15	280	334	344	>500	54	0,98
20	300	317	326,5	>500	17	0,28

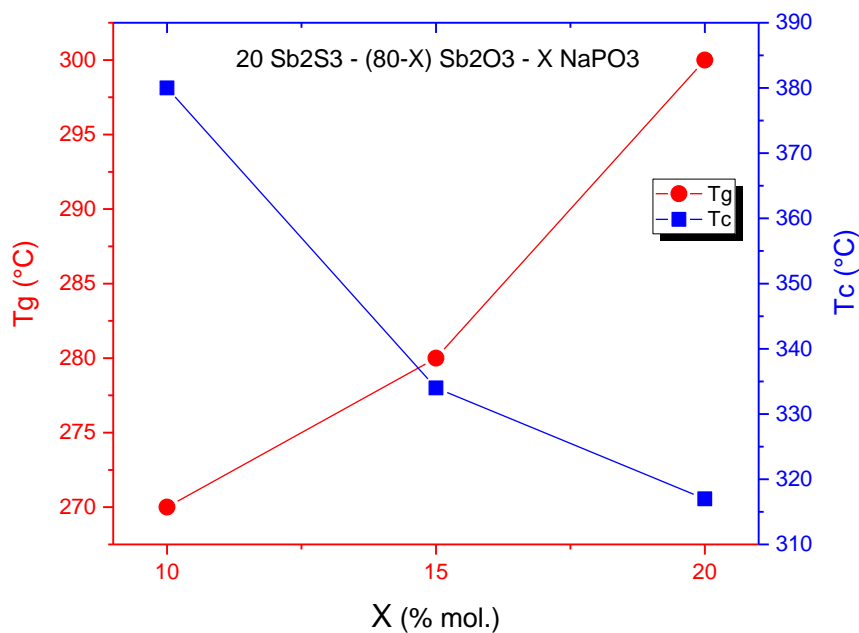


Figure IV.24 : Évolution des températures caractéristiques T_g et T_c en fonction de X dans les verres de composition (% molaire) : $20 \text{ Sb}_2\text{S}_3 - (80-X) \text{ Sb}_2\text{O}_3 - X \text{ NaPO}_3$.

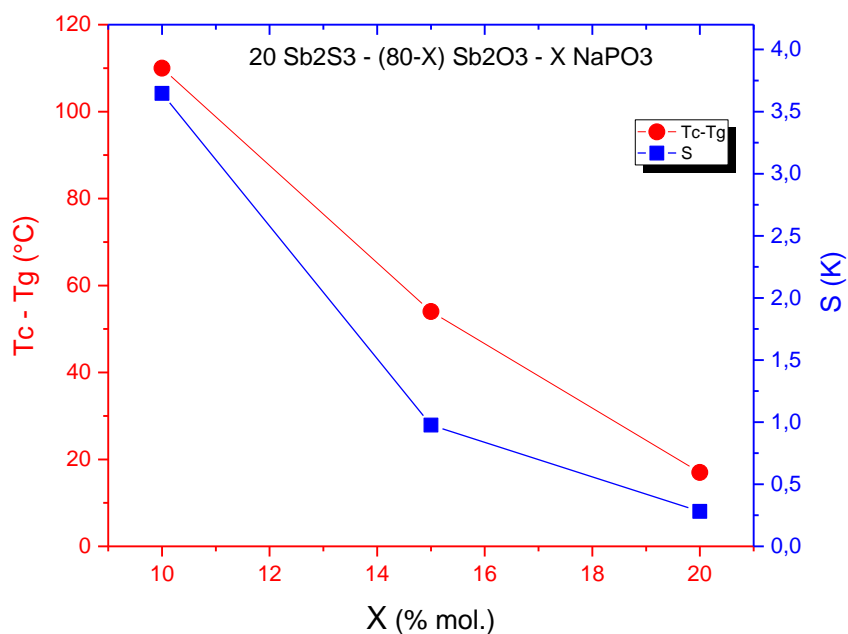


Figure IV.25 : Évolution des critères de stabilité thermique $T_c - T_g$ et S en fonction de X dans les verres de composition (% molaire) : $20 \text{ Sb}_2\text{S}_3 - (80-X) \text{ Sb}_2\text{O}_3 - X \text{ NaPO}_3$.

IV.6.2.5. Autres compositions du système Sb_2S_3 - Sb_2O_3 - NaPO_3 :

Le tableau IV.13 regroupe les températures caractéristiques et les critères de stabilité thermiques des autres compositions vitreuses déterminées dans le système ternaire d'oxysulfure d'antimoine phosphaté. Ces compositions sont caractérisées par une température de transition T_g supérieure à 250 °C. Le critère de stabilité thermique $T_c - T_g$ varie entre 80 et 100 °C.

Tableau IV.13 : Températures caractéristiques et critères de stabilité thermique des autres verres du système : Sb_2S_3 - Sb_2O_3 - NaPO_3 .

Composition (mol%)	T_g (°C)	T_c (°C)	T_p (°C)	T_f (°C)	$T_c - T_g$ (°C)	S (K)
25-70-05	261	359	374,5	489	98	2,84
30-60-10	252	324	337	>500	72	1,78
40-55-05	253	334	346	>500	81	1,85

IV.6.3. Masse volumique et dilatation thermique :

IV.6.3.1. Compositions 05 Sb_2S_3 - (95-X) Sb_2O_3 - X NaPO_3 :

Le tableau IV.14 qui suit rassemble les valeurs de la masse volumique ρ ainsi que le coefficient de dilatation thermique α pour les verres de la tranche à **05 % en Sb_2S_3** .

L'examen de la figure VI.26 montre une diminution de la masse volumique et une augmentation du coefficient de dilatation thermique en fonction du pourcentage de métaphosphate NaPO_3 . Fort logiquement, la substitution de l'oxyde d'antimoine (sénarmontite 5,2 g.cm^{-3} et valentinite 5,67 g.cm^{-3}) de masse volumique élevée par le métaphosphate de sodium (NaPO_3 : 2,50 g.cm^{-3}) de masse volumique faible a pour effet de diminuer la masse volumique des verres de cette tranche de système ternaire.

Par contre, même substitution a pour effet d'augmenter largement le coefficient de dilatation thermique. En fait, il est bien connu en sciences des verres que les verres phosphatés possèdent des valeurs élevées de dilatation thermique [16-19].

Tableau IV.14 : Masse volumique et coefficient de dilatation thermique des verres de composition (% molaire) : **05 Sb₂S₃ - (95-X) Sb₂O₃ - X NaPO₃**.

X (mol%)	ρ (g.cm⁻³)	α (10⁻⁷ °C⁻¹)
05	5,042	112
10	4,982	190
15	4,812	287
20	4,801	360
25	4,624	418
30	4,589	470

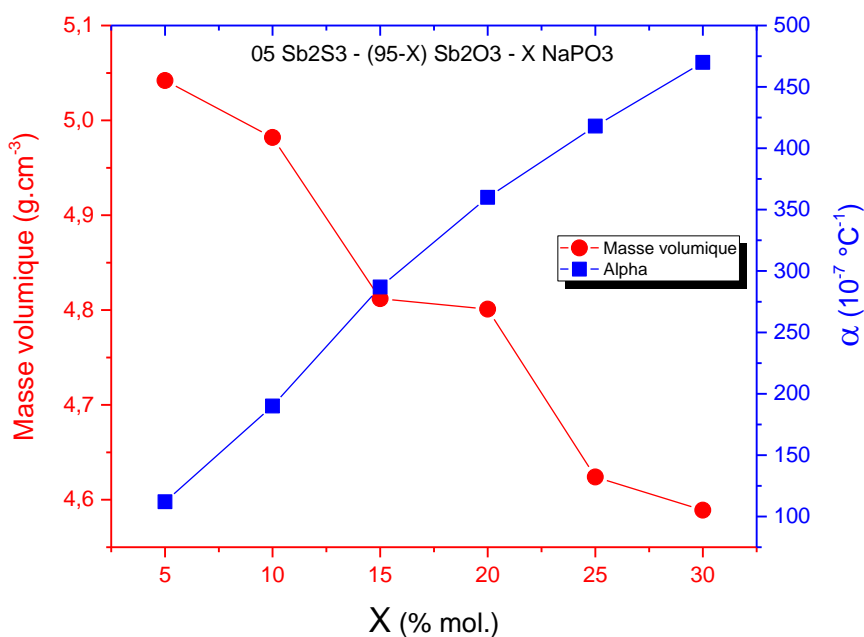


Figure IV.26 : Évolution de la masse volumique et du coefficient de dilatation thermique en fonction de X dans les verres de composition (% mol.) : **05 Sb₂S₃ - (95-X) Sb₂O₃ - X NaPO₃**.

La figure IV.27 qui suit donne un exemple d'une courbe dilatométrique typique d'un verre dans le système $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-NaPO}_3$ enregistrée avec une vitesse de chauffe $4\text{ }^\circ\text{C}/\text{mn}$. Nous constatons une bonne concordance entre la température de transition vitreuse obtenue par analyse TMA ($T_g = 281\text{ }^\circ\text{C}$) et celle obtenue par analyse DSC ($T_g = 278\text{ }^\circ\text{C}$).

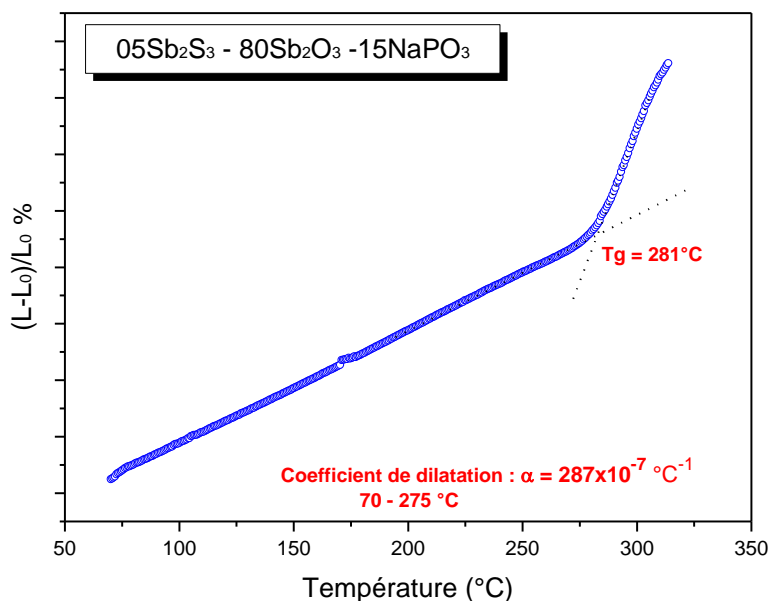


Figure IV.27 : Exemple de courbe dilatométrique (TMA) de l'échantillon vitreux de composition molaire : **05 Sb_2S_3 - 80 Sb_2O_3 -15 NaPO_3** .

IV.6.3.2. Compositions $10\text{Sb}_2\text{S}_3 - (90-X)\text{Sb}_2\text{O}_3 - X\text{NaPO}_3$:

Le tableau IV.15 qui suit rassemble les valeurs de la masse volumique ρ ainsi que celles du coefficient de dilatation thermique α pour les verres de la tranche à **10 % en Sb_2S_3** .

L'examen de la figure VI.28 montre une diminution de la masse volumique et une augmentation du coefficient de dilatation thermique en fonction du pourcentage de métaphosphate NaPO_3 .

Nous constatons même évolution des valeurs de la masse volumique et du coefficient de dilatation thermique pour les deux tranches du système ternaire à **05 % en Sb_2S_3** et à **10 % en Sb_2S_3** . Donc, nous pouvons expliquer de la même manière précédente cette évolution.

Tableau IV.15 : Masses volumiques et coefficients de dilatation thermique des verres de composition (% molaire) : $10 \text{ Sb}_2\text{S}_3 - (90-X) \text{ Sb}_2\text{O}_3 - X \text{ NaPO}_3$.

X (mol%)	ρ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	α ($10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)
10	5,156	188
20	4,566	212
25	4,488	270
30	4,309	380
40	4,149	480

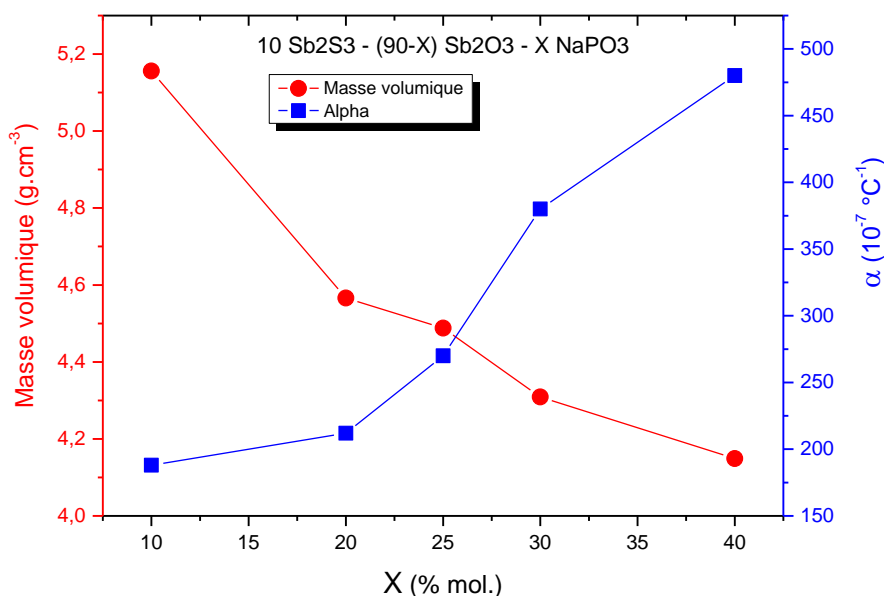


Figure IV.28 : Évolution de la masse volumique et du coefficient de dilatation thermique en fonction de X dans les verres de composition (% mol.) : $10 \text{ Sb}_2\text{S}_3 - (90-X) \text{ Sb}_2\text{O}_3 - X \text{ NaPO}_3$.

IV.7. MICROANALYSE CHIMIQUE :

Pour comparer la composition chimique (Analysée) de la matrice vitreuse des verres synthétisés à celle du mélange initial (Nominale). On a conduit une microanalyse chimique

par Spectrophotométrie à Dispersion d'Énergie (**EDS**). Les résultats obtenus révèlent une concordance entre les deux compositions à l'exception d'une faible perte en oxygène et en soufre lors de l'étape d'affinage à haute température due probablement à la formation et la volatilisation in situ d'un composé oxysulfure volatil tel que : SO, SO₂ ou SO₃. Il faut tenir aussi en compte les erreurs commises lors de la pesée des produits de départ.

Les tableaux IV.16 et IV.17 résument les résultats de l'analyse chimique par EDS (spectroscopie à dispersion d'énergie) de quelques compositions vitreuses dans les systèmes ternaires Sb₂S₃-Sb₂O₃-NaPO₃ et Sb₂S₃-Sb₂O₃-(Zn,Ba)O respectivement.

Tableau IV.16 : Microanalyse chimique (EDS) des compositions vitreuses dans le système Sb₂S₃-Sb₂O₃-NaPO₃.

Composition (% mol.)	Atome (%)	O	S	Sb	Na	P
05Sb₂S₃-90Sb₂O₃-05NaPO₃ *	Nominale	57	3	38	1	1
	Analysée	51.64	2.77	42.4	1.68	1.51
05Sb₂S₃-80Sb₂O₃-15NaPO₃	Nominale	57	3	34	3	3
	Analysée	50.91	3.11	39.24	3.11	3.57
05Sb₂S₃-70Sb₂O₃-25NaPO₃	Nominale	57	3	30	5	5
	Analysée	52.09	3.04	34.05	5.04	5.81

(*) Un exemple de calcul de la composition nominale est illustré avec la composition molaire 05Sb₂S₃-90Sb₂O₃-05NaPO₃

O : (90x3) + (5x3) = 285	O % = (285/500)x100	= 57 %
S : (5x3) = 15	S % = (15/500) x100	= 3 %
Sb : (5x2) + (80x2) = 190	Sb % = (190/500) x100	= 38 %
Na : (5x1) = 5	Na % = (5/500) x100	= 1 %
P : (5x1) = 5	P % = (5/500) x100	= 1 %
Σ = 285+15+190+5+5 = 500	Σ =	100 %

Tableau IV.17 : Microanalyse chimique (EDS) d'une composition vitreuse dans le système $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-(Zn,Ba)O}$.

Composition (% mol.)	Atome (%)	Atome				
		O	S	Sb	Zn	Ba
75Sb₂S₃-20Sb₂O₃-05(Zn,Ba)O	Nominale	13.4	46.39	39.17	0.52	0,52
	Analysée	13	43.9	41.9	0.56	0.64

IV.8. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE :

Les mesures de spectroscopie IR ont été réalisées à la température ambiante en transmission à l'aide d'un spectromètre BOMEM MICHELSON 100 entre 2 (5000 cm^{-1}) et $25\text{ }\mu\text{m}$ (400 cm^{-1}) sur des échantillons à faces parallèles de 1 à 3 mm d'épaisseur.

La figure IV.29 présente les spectres IR obtenus en transmission d'une série de compositions molaires $05\text{ Sb}_2\text{S}_3\text{-}(95\text{-X})\text{ Sb}_2\text{O}_3\text{-X NaPO}_3$. Ces spectres de transmission comportent deux bandes d'absorption. À $3\text{ }\mu\text{m}$ ($\sim 3300\text{ cm}^{-1}$) on observe la bande extrinsèque de vibration des groupements OH^- . La bande aux alentours $5,3\text{ }\mu\text{m}$ ($\sim 1890\text{ cm}^{-1}$) peut correspondre à des anions complexes phosphatés [16,17]. En effet, cette bande devient plus intense et plus large avec l'augmentation du pourcentage molaire de métaphosphate de sodium.

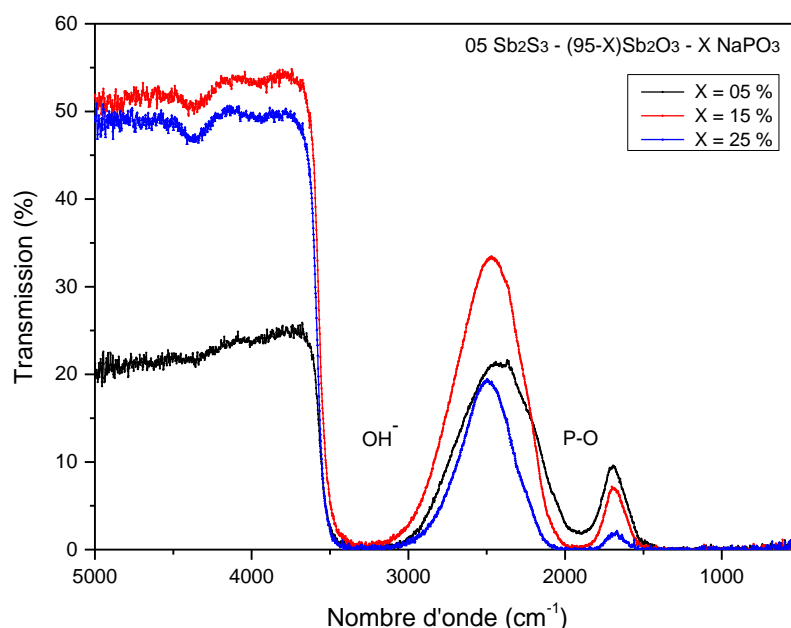


Figure IV.29 : Spectres de transmission IR des échantillons vitreux de composition molaire : **05 Sb₂S₃ - (95-X) Sb₂O₃ - X NaPO₃.**

Les spectres IR de ces verres présentent une coupure de transmission (Cut-off) voisine de 6,5 μm ($\sim 1500\text{ cm}^{-1}$), elle est vraisemblablement due aux vibrations du réseau Sb-O (absorption multiphonons) [18]. L'écart entre la courbe de transmission hors bandes d'absorption et la ligne des 100 % revient aux valeurs élevées de l'indice de réfraction des verres d'antimoine [19-21].

La figure IV.30 présente les spectres IR obtenus en transmission d'une série de compositions molaires X Sb₂S₃- (90-X) Sb₂O₃- 10 (Zn,Ba)O. Ces spectres de transmission comportent deux bandes d'absorption. La bande extrinsèque de vibration des groupements OH⁻ à 3 μm ($\sim 3300\text{ cm}^{-1}$). La bande aux alentours 5,55 μm ($\sim 1800\text{ cm}^{-1}$) correspond à la vibration Si-O [20, 21]. En effet, cette bande devient plus faible en augmentant le pourcentage molaire de sulfure d'antimoine. Ceci peut être expliqué par le fait que la solubilité de la silice des creusets utilisés lors de l'étape de synthèse est faible pour les compositions riches en sulfure. La coupure multiphonons de ces verres se déplace vers les plus grandes valeurs de longueurs d'onde ; de 6,5 μm ($\sim 1500\text{ cm}^{-1}$) vers 8 μm ($\sim 1250\text{ cm}^{-1}$).

Ce déplacement est dû essentiellement au remplacement dans la matrice vitreuse des liaisons Sb-O par les liaisons Sb-S.

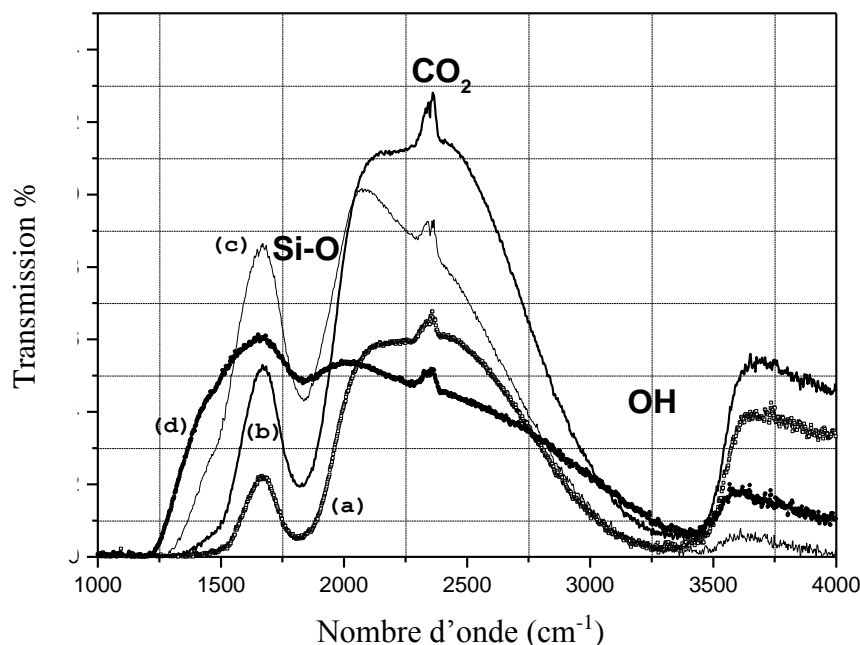


Figure IV.30 : Spectres de transmission IR des échantillons vitreux de composition molaire : $X\text{Sb}_2\text{S}_3 - (90-X)\text{Sb}_2\text{O}_3 - 10(\text{Zn},\text{Ba})\text{O}$: (a) $X = 20\%$, (b) $X = 30\%$, (c) $X = 40\%$ et (d) $X = 60\%$

IV.9. SPECTROSCOPIE Micro RAMAN :

Les échantillons se présentent sous forme de poudres brunes ou colorés orange / rouge.

Les domaines spectraux couverts sont :

- $16-480\text{ cm}^{-1}$ pour les "basses fréquences"
- $350-1550\text{ cm}^{-1}$ pour les "hautes fréquences"

Les spectres ont été obtenus avec une onde excitatrice centrée à 728.8 nm . L'utilisation d'un objectif Olympus x100 ULWD a permis d'obtenir un spot laser de l'ordre du μm à la surface de l'échantillon. La puissance étant estimée de l'ordre du mW au niveau de l'échantillon.

Les compositions vitreuses du système ternaire **Sb₂S₃ - Sb₂O₃ - NaPO₃** choisies pour l'analyse Raman sont rassemblées dans le tableau IV.18.

Tableau IV.18 : Composition (% molaire) des échantillons vitreux étudiés en Raman.

Acronyme	(% mol.) Sb ₂ S ₃	(% mol.) Sb ₂ O ₃	(% mol.) NaPO ₃
T1	10	60	30
T2	10	50	40
T3	20	60	20
T4	30	60	10
T5	25	70	05
T6	40	55	05
T7	20	70	10
T8	10	80	10
T9	05	65	30
T10	15	80	05
T11	15	70	15
T12	15	65	20
T13	05	80	15

Les références utilisées sont l'oxyde d'antimoine Sb₂O₃, le sulfure d'antimoine Sb₂S₃ et le métaphosphate de sodium NaPO₃. Les spectres Raman des deux premiers sont exposés dans le chapitre III précédent. Le métaphosphate de sodium vitreux est constitué de chaînes linéaires de tétraèdres PO₄ (entités Q²). Son spectre Raman présente deux bandes intenses centrées à 700 cm⁻¹ (vibration d'élongation symétrique des liaisons P-O-P) et 1160 cm⁻¹ (vibration d'élongation symétrique des liaisons P-O terminales dans les tétraèdres Q²). Trois autres bandes de très faible intensité centrées à 330 cm⁻¹ (vibrations de déformation des tétraèdres PO₄), 1010 cm⁻¹ (vibration d'élongation symétrique des liaisons P-O terminales dans les tétraèdres Q¹) et 1270 cm⁻¹ (vibration d'élongation antisymétrique des liaisons P-O dans les tétraèdres Q²) [22].

B. Cherry et al. [23] ont étudié la structure des verres dans le système GeS₂-P₂S₅. Ils ont montré une bande Raman à 416 cm⁻¹ pour les unités structurales PS_{3/2} et une bande à 700 cm⁻¹ pour les liaisons doubles P=S dans les unités structurales S=PS_{3/2}. La connectivité des

polyèdres de germanium et de phosphore est assurée par des ponts S-S caractérisés par une bande à 490 cm^{-1} .

Les spectres micro-Raman des verres appartenant au système ternaire $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{NaPO}_3$, enregistrés à température ambiante, sont représentés sur la figure IV.31 pour les basses fréquences et la figure IV.32 pour les hautes fréquences. Ils présentent tous une bande large et asymétrique centrée sur 300 cm^{-1} très semblable à celle observé dans Sb_2S_3 vitreux obtenu par hypertrempe en tube de carbone vitreux et une autre bande vers 160 cm^{-1} d'intensité et fréquence sensibles à la composition. Aussi nous constatons la présence d'un pic d'intensité très forte aux plus basses fréquences ; c'est le pic Boson caractéristique de l'état vitreux.

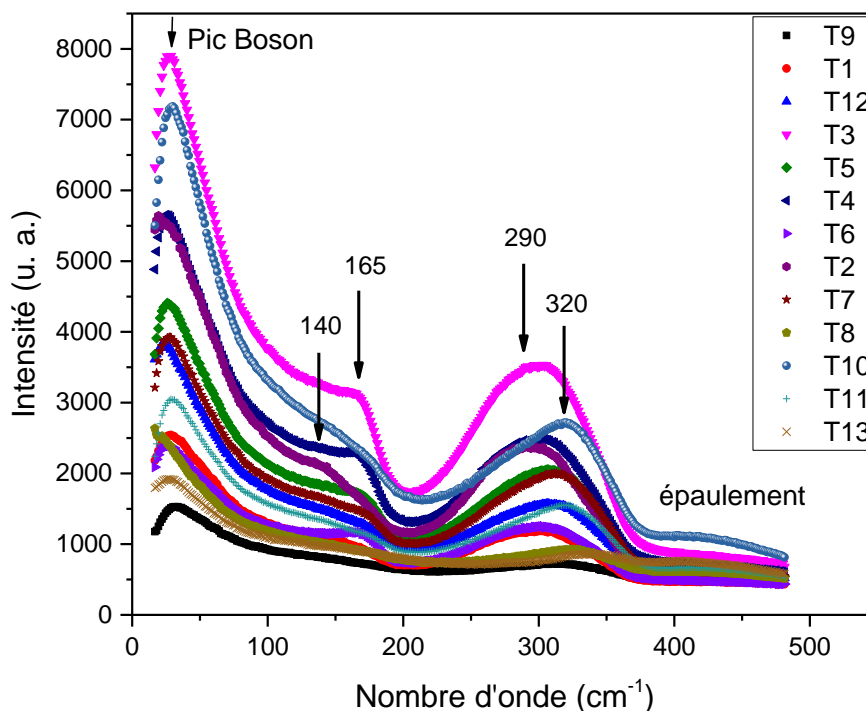


Figure IV.31 : Spectres Micro-Raman basses fréquences des échantillons T1 à T13.

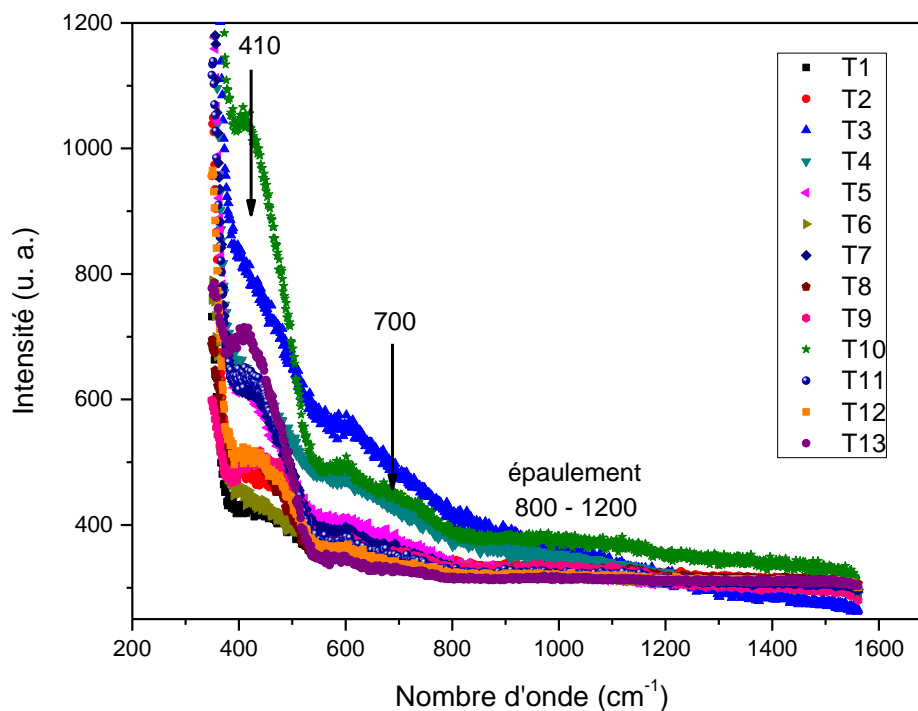


Figure IV.32 : Spectres Micro-Raman hautes fréquences des échantillons T1 à T13.

Observations :

- Au niveau des basses fréquences, le mode localisé aux environs de 30 cm^{-1} (Pic Boson) évolue en fréquence de 25 à 32 cm^{-1} .

- Autour de 165 cm^{-1} , nous pouvons observer l'évolution en intensité d'une raie : forte pour les composés T3, T4, T5 et T6 (forte concentration en sulfure d'antimoine), plus faible pour les autres (faible concentration en sulfure d'antimoine).

- Pour les composés T1 à T12, autour de 300 cm^{-1} , nous observons la compétition entre deux composantes.

- Une bande de faible intensité autour de 410 cm^{-1} . L'intensité de cette bande augmente pour les échantillons T9 et T13 dont le pourcentage molaire en sulfure d'antimoine est minimal (05 %).

- Le spectre Raman de l'échantillon T13 présente quant à lui deux composantes à 340 et 410 cm^{-1} .

- Une bande de faible intensité autour de 700 cm^{-1} .

- Un épaulement de très faible intensité se situe entre 800 et 1200 cm^{-1} .

En se basant sur les travaux cités dans la littérature, nous pouvons rassembler sur le tableau IV.19 qui suit, les déplacements Raman en nombre d'onde pour les entités et les groupes moléculaires pouvant exister dans la matrice vitreuse de nos échantillons T1 à T13.

Tableau IV.19 : Position et attribution des bandes Raman des échantillons T1 à T13.

Bandes	Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution
	25 à 32	<i>Pic Boson</i>
	140-150	Vibration de valence symétrique S-Sb-S
	165	Vibration de valence symétrique Sb-O-Sb
	270	Vibration de valence symétrique de pyramide SbS_3
	310	Vibration de valence antisymétrique de pyramide SbS_3
	317 - 335	Bande principale de la kermésite $\text{Sb}_2\text{S}_2\text{O}$
	410	Vibration de valence symétrique de pyramide SbO_3
	470	Vibration de valence antisymétrique de pyramide SbO_3
	700	P-O-P
900 - 1200	Q^0, Q^1, Q^2	

Les figures IV.33 à IV.42 représentent les spectres micro Raman de quelques échantillons du système ternaire. La déconvolution a été faite pour suivre l'évolution des composantes élémentaires des bandes larges. Le caractère large de ces bandes persiste et confirme la nature amorphe de nos échantillons vitreux.

Nous constatons que les spectres Raman de tous les échantillons T1 à T13 présentent les bandes caractéristiques de Sb_2S_3 vitreux et Sb_2O_3 variété valentinite. Pour les compositions très riches en oxyde d'antimoine une composante apparaît à 410 cm^{-1} caractéristique de Sb_2O_3 vitreux et devient concurrente à la composante autour de 300 cm^{-1} .

En fait, les unités structurales de kermésite sont étroitement liés à ceux de stibnite ; cependant, les couches $[\text{Sb}_4\text{S}_6]_n$ sont connectés via des atomes O pour former des couches infinies $[\text{Sb}_4\text{S}_4\text{O}_2]_n$. Dans l'unité asymétrique, il y a quatre atomes Sb, quatre atomes S et deux atomes d'O. Les deux Sb (1) et Sb (2) relient trois atomes d'O et un atome S (formant ainsi des polyèdres SbO_3S) et se trouve dans une position équivalente en pyramides $\text{Sb}(1)\text{S}_3$ en stibnite. Les deux autres atomes de Sb, Sb (3) et Sb (4), sont coordonnés par trois atomes de S avec des distances allant de 2,43 à 2,62 Å disposé sous la forme d'une pyramide trigonale légèrement déformée. La variété valentinite de l'oxyde d'antimoine adopte une structure orthorhombique formée de doubles chaînes de pyramides à base triangulaire SbO_3 similaire à celle de la stibnite Sb_2S_3 . L'antimoine de valence +III, est en coordinance 3, son doublet électronique $5s^2$ se positionnant à l'opposé de la base de la pyramide. Elle est proche de la structure orthorhombique de la stibnite. L'existence d'un réseau anionique mixte Oxygène/Soufre augmente les possibilités de réarrangement de la structure locale.

La bande d'intensité faible observée à 700 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'élongation symétrique des liaisons P-O-P. L'épaule observé entre 800 et 1200 cm^{-1} couvre la région des fréquences de vibration des entités dans l'ordre croissant $Q^0 < Q^1 < Q^2$ [22, 23]

En résumé, Les verres dans le système ternaire $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-NaPO}_3$ présentent différentes structures locales pouvant coexister au sein de la matrice vitreuse. Pour les compositions à très faible pourcentage de sulfure, la structure type Sb_2O_3 vitreux prédomine. En augmentant le pourcentage de soufre, ces verres adoptent la structure de Sb_2S_3 vitreux et Sb_2O_3 valentinite.

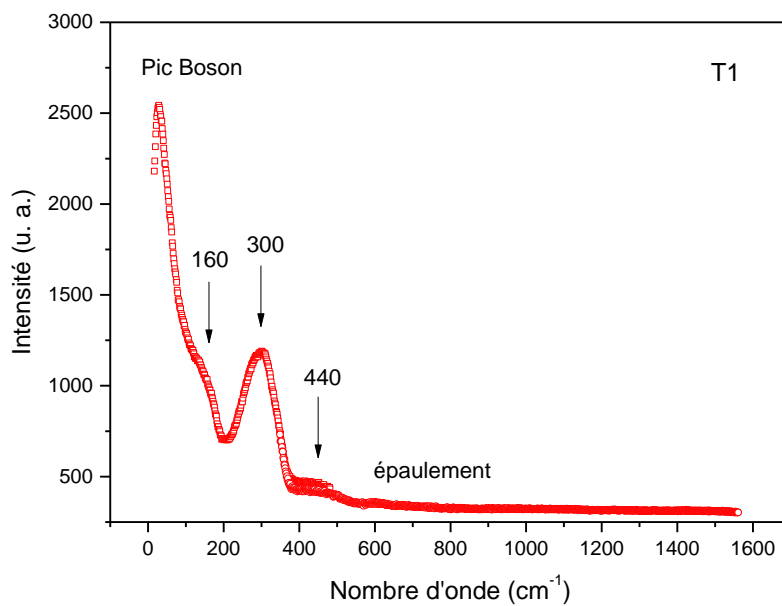


Figure IV.33 : Spectre Micro-Raman de l'échantillon T1.

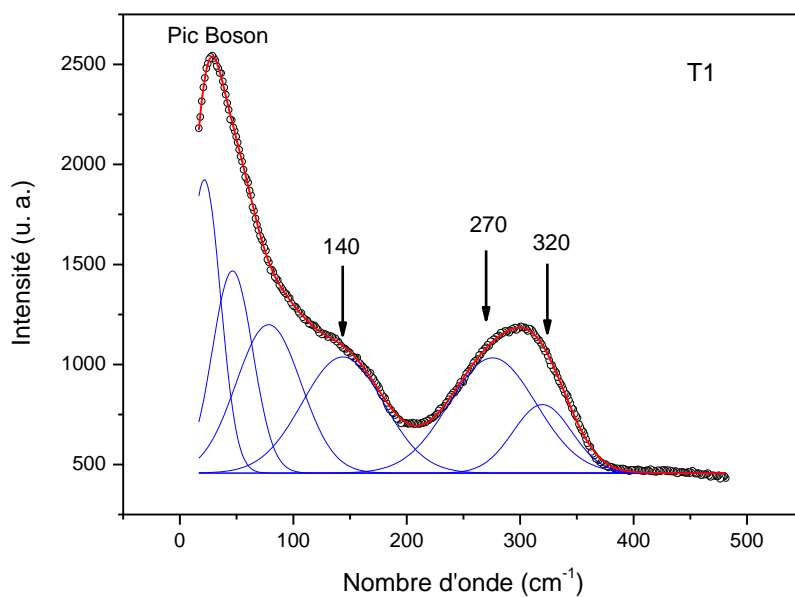


Figure IV.34 : Déconvolution du spectre Micro-Raman de l'échantillon T1.

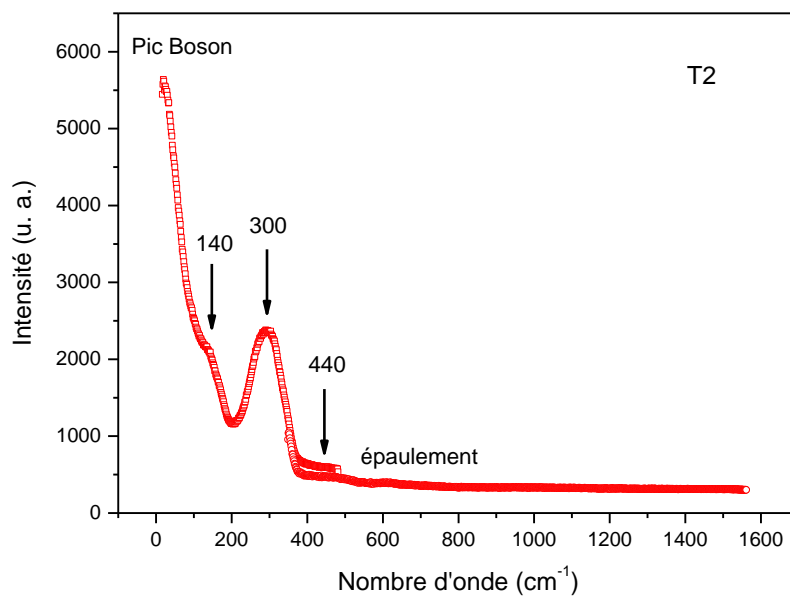


Figure IV.35 : Spectre Micro-Raman de l'échantillon T2.

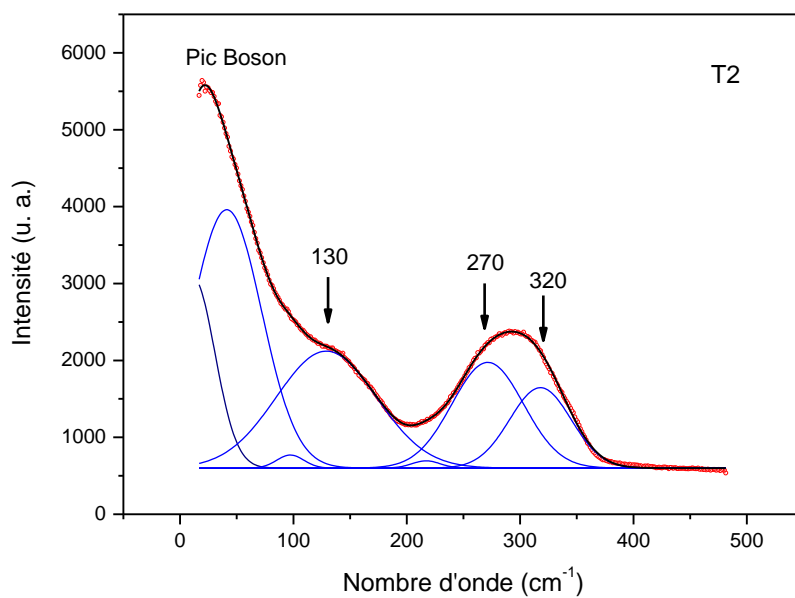


Figure IV.36 : Déconvolution du spectre Micro-Raman de l'échantillon T2.

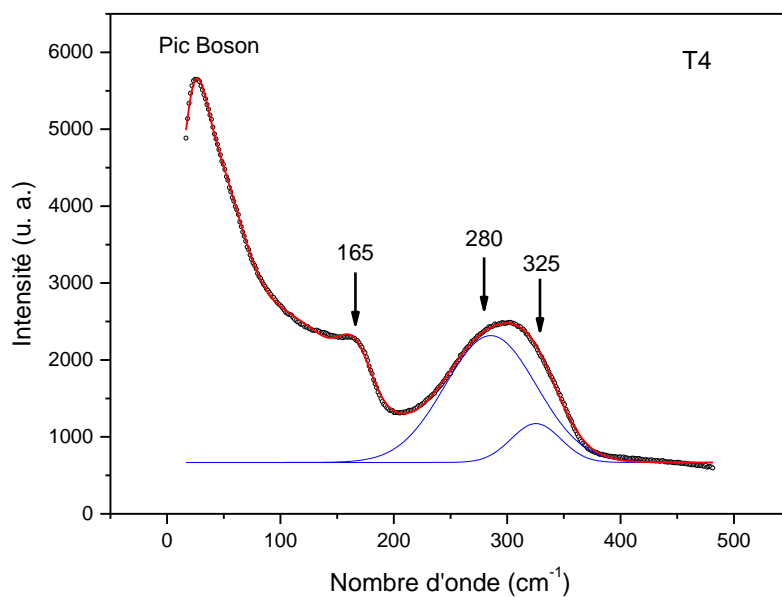


Figure IV.37 : Spectre Micro-Raman de l'échantillon T4.

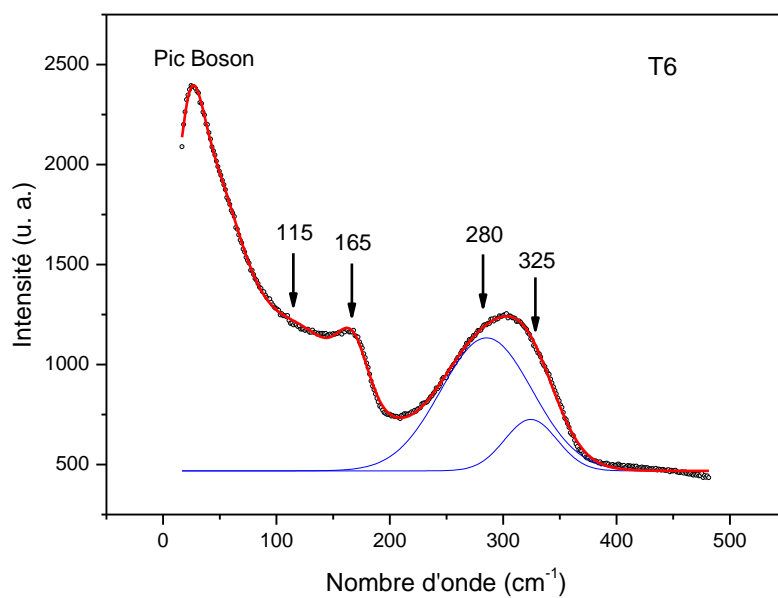


Figure IV.38 : Spectre Micro-Raman de l'échantillon T6.

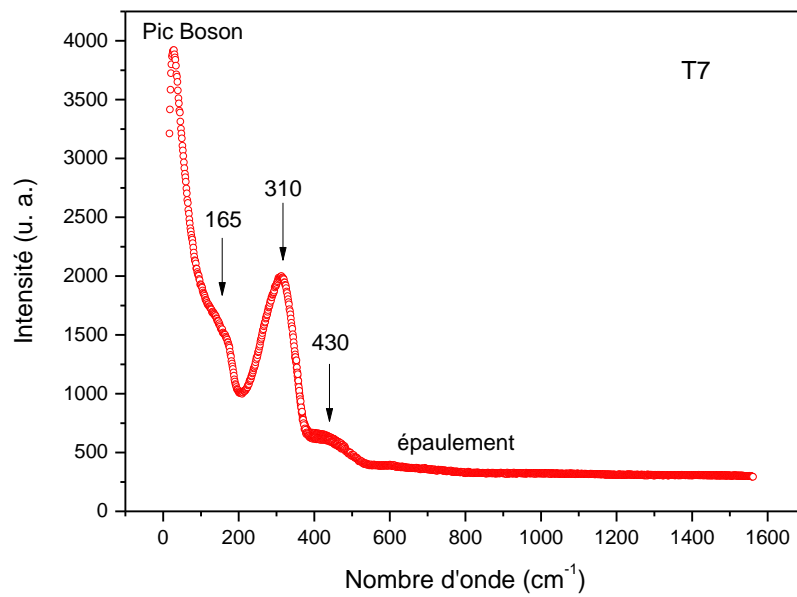


Figure IV.39 : Spectre Micro-Raman de l'échantillon T7.

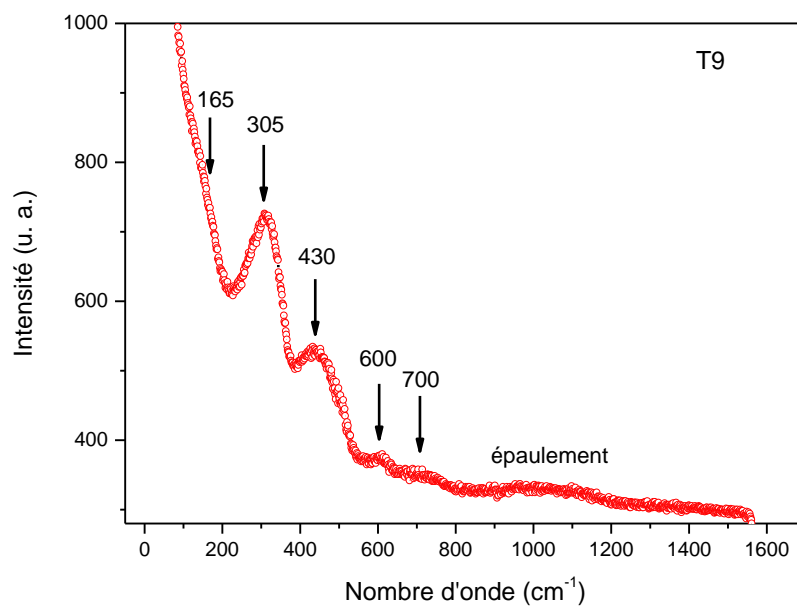


Figure IV.40 : Spectre Micro-Raman de l'échantillon T9.

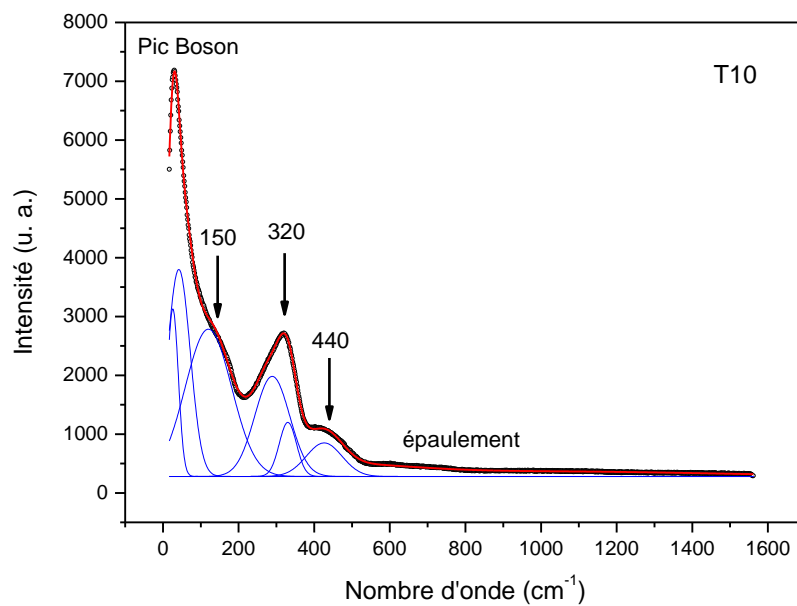


Figure IV.41 : Déconvolution du spectre Micro-Raman de l'échantillon T10.

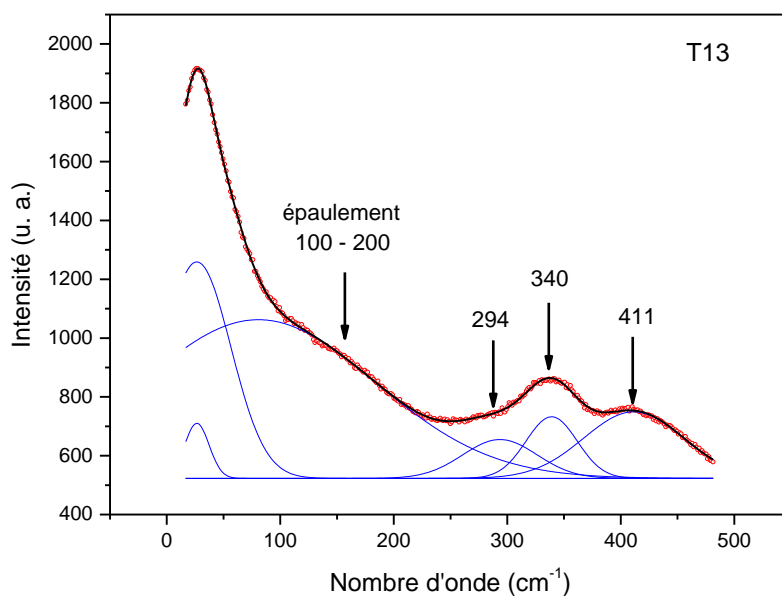


Figure IV.42 : Déconvolution du spectre Micro-Raman de l'échantillon T13.

IV.10. SPECTROSCOPIE MAS-RMN :

Les mesures de Résonance Magnétique Nucléaire ont été effectuées sur des échantillons vitreux, réduits en poudre, dans le système ternaire $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{NaPO}_3$. Nous avons utilisé la technique de MAS-NMR (Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance) appliquée au phosphore 31 (^{31}P) avec un spectromètre opérant à un champ magnétique $B_0 = 7$ Tesla. L'équipement utilisé est un spectromètre Bruker ASX 300. Les déplacements chimiques du ^{31}P sont exprimés en ppm et la référence utilisée est une solution de H_3PO_4 à 85%.

Les mesures de MAS-RMN du ^{31}P permettent de mettre en évidence les différents sites du phosphore dans un matériau. En effet chaque site de l'élément étudié présentera une bande en RMN dont la position en ppm sera caractéristique du site considéré. Dans notre travail, cette étude permet de déterminer le type de tétraèdres Q^n dans lequel l'atome de phosphore est inséré. De plus la comparaison de l'intensité relative de chaque bande permet de connaître la proportion de chacune des espèces. La structure des différents tétraèdres Q^n de phosphates est présentée brièvement à la fin du premier Chapitre. Cette partie du chapitre IV est donc consacrée à l'étude de la structure locale des verres dans le système ternaire $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{NaPO}_3$.

Les figures IV.43 à IV.52 représentent les spectres MAS-RMN déconvolués pour les échantillons T1 à T12 (T7 et T8 ne sont analysés). Elles mettent en évidence une importante modification de la nature des tétraèdres de métaphosphate.

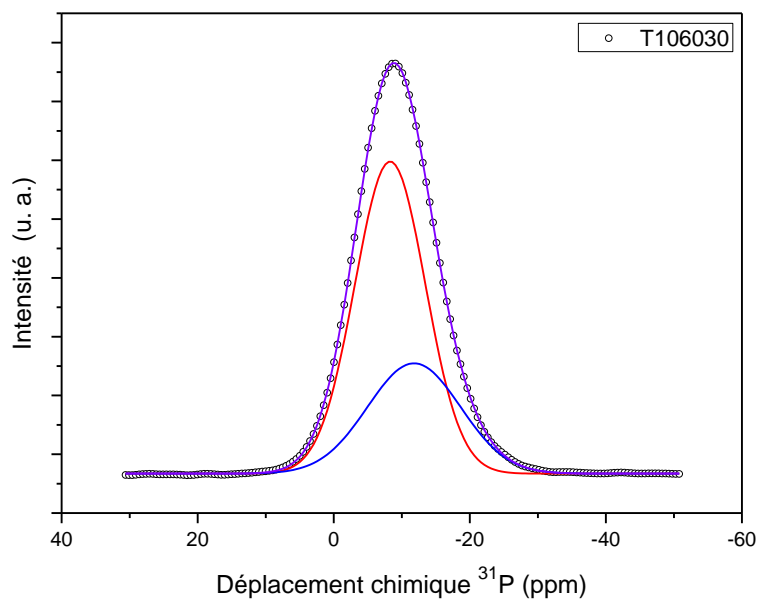


Figure IV.43 : Spectre ^{31}P MAS-RMN déconvolué de l'échantillon vitreux T1.

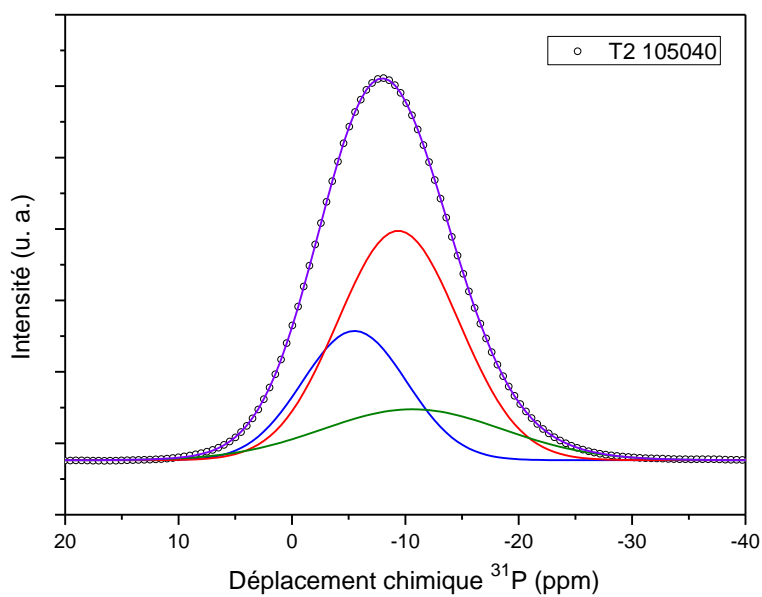


Figure IV.44 : Spectre ^{31}P MAS-RMN déconvolué de l'échantillon vitreux T2.

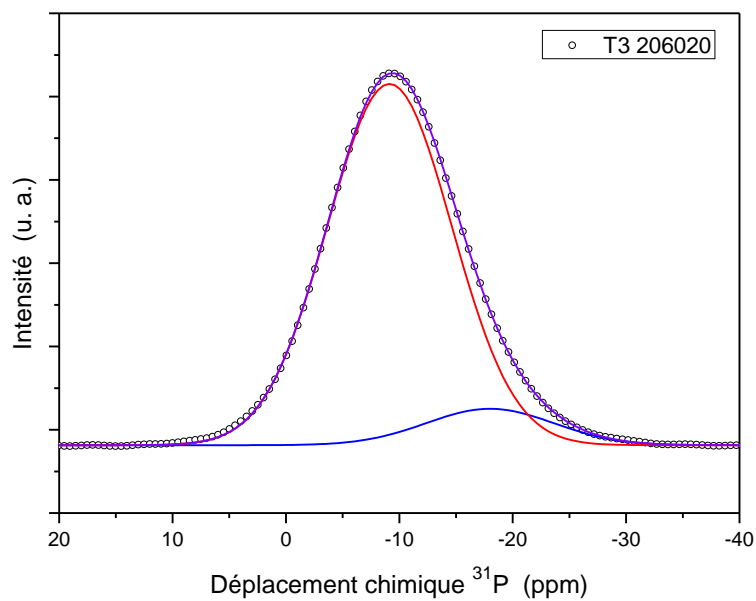


Figure IV.45 : Spectre ^{31}P MAS-RMN déconvolué de l'échantillon vitreux **T3**.

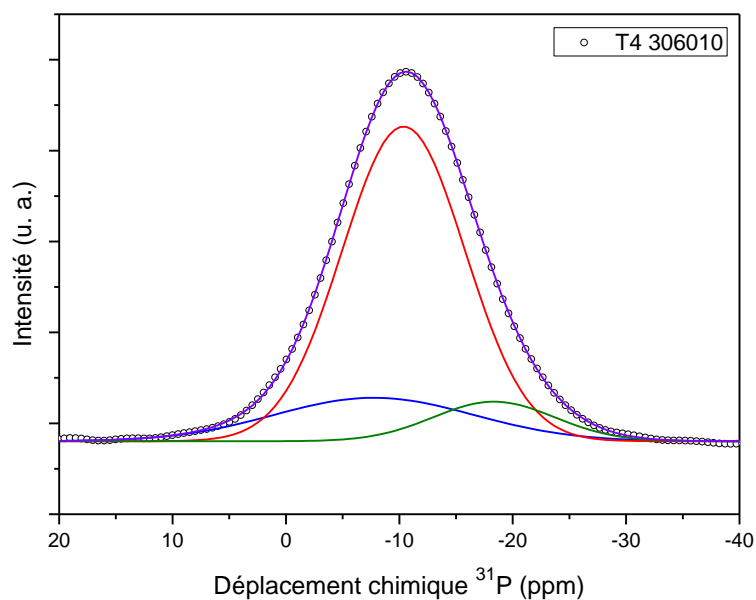


Figure IV.46 : Spectre ^{31}P MAS-RMN déconvolué de l'échantillon vitreux **T4**.

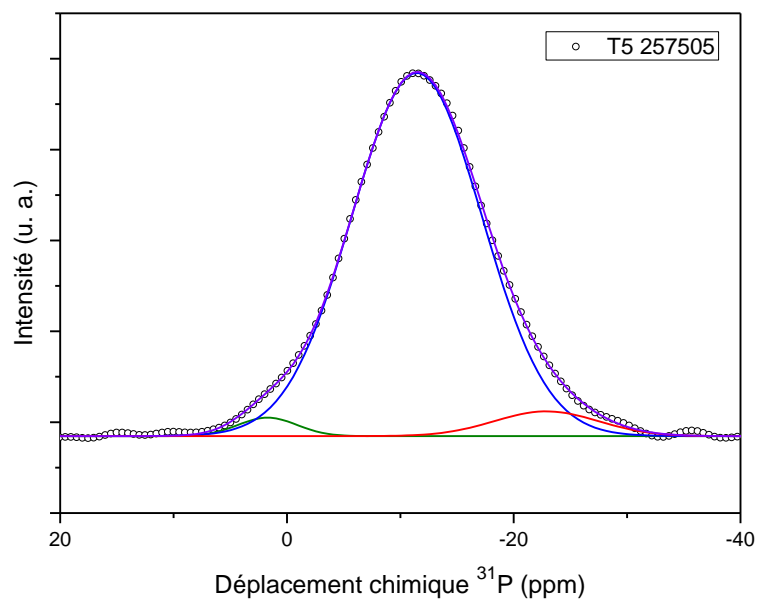


Figure IV.47 : Spectre ^{31}P MAS-RMN déconvolué de l'échantillon vitreux **T5**.

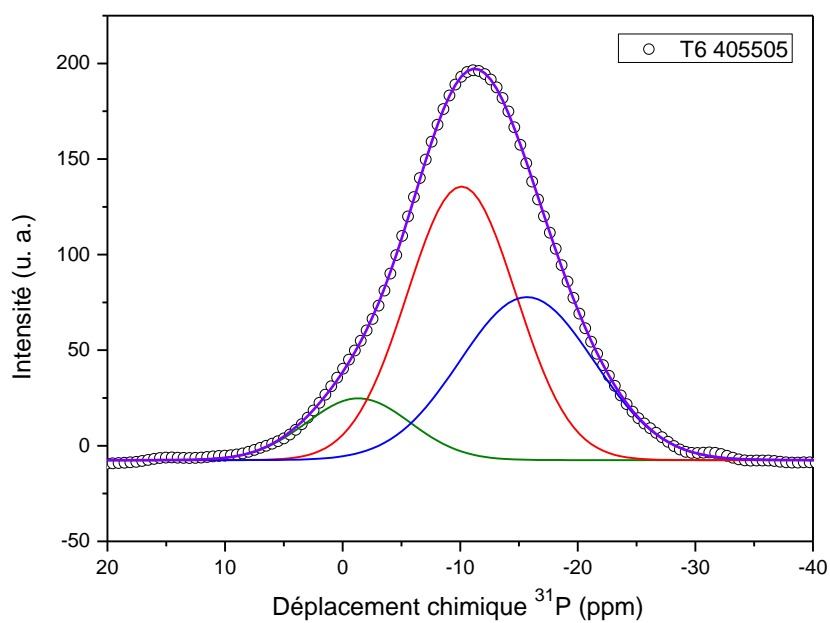


Figure IV.48 : Spectre ^{31}P MAS-RMN déconvolué de l'échantillon vitreux **T6**.

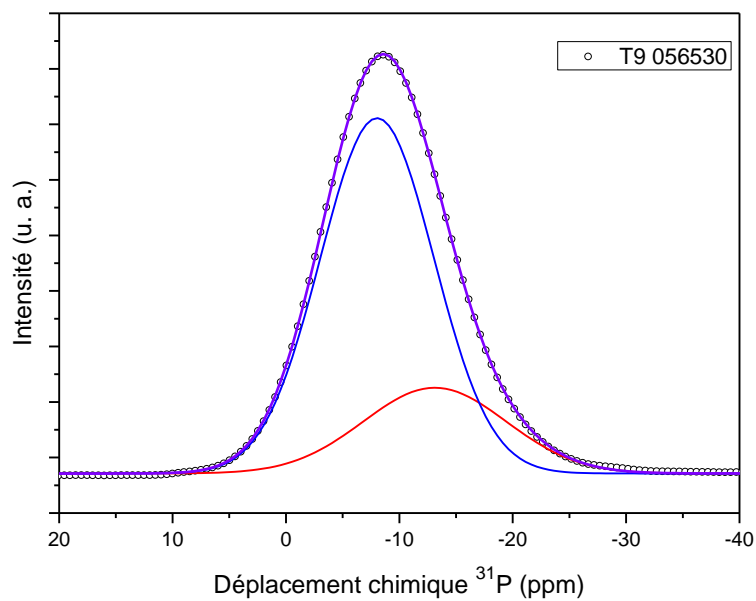


Figure IV.49 : Spectre ^{31}P MAS-RMN déconvolué de l'échantillon vitreux **T9**.

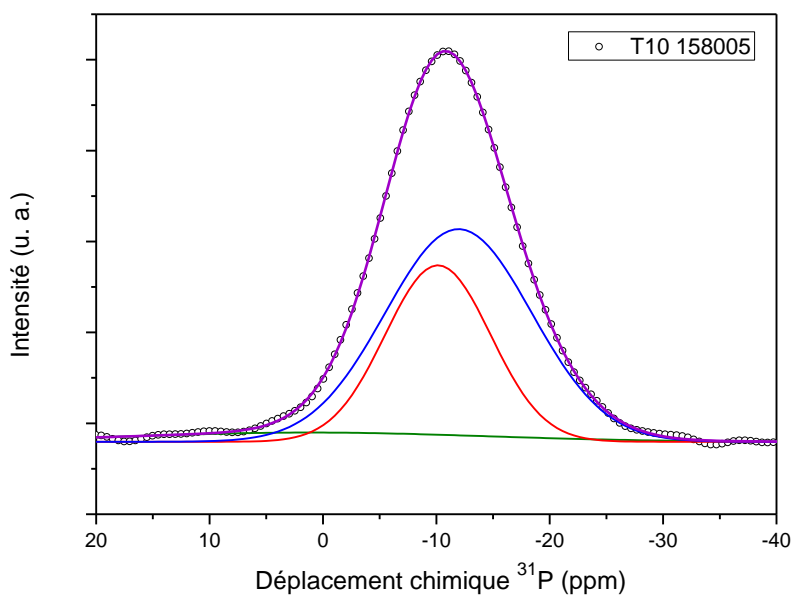


Figure IV.50 : Spectre ^{31}P MAS-RMN déconvolué de l'échantillon vitreux **T10**.

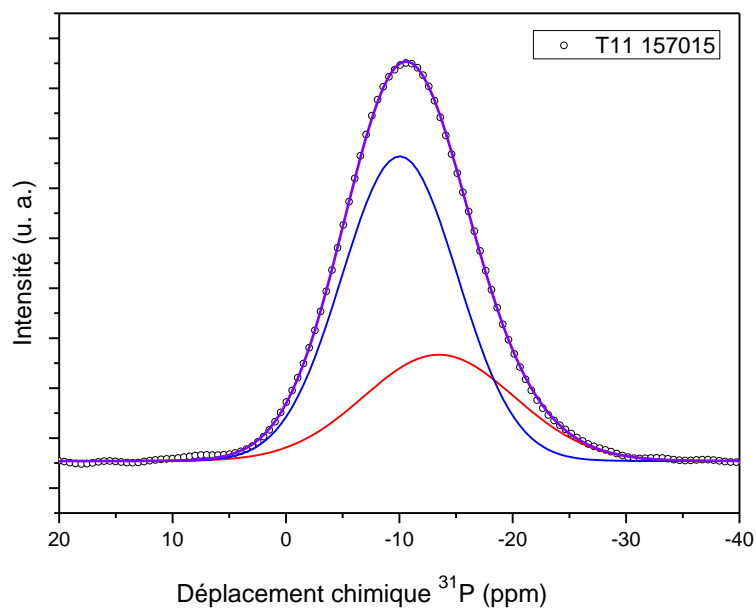


Figure IV.51 : Spectre ^{31}P MAS-RMN déconvolué de l'échantillon vitreux **T11**.

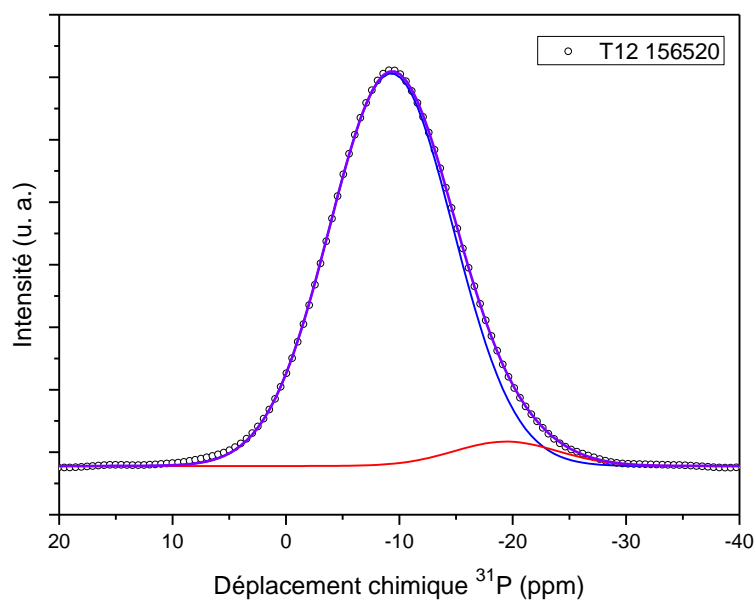


Figure IV.52 : Spectre ^{31}P MAS-RMN déconvolué de l'échantillon vitreux **T12**.

Tableau IV.20 : Position, proportion et attribution des bandes élémentaires des spectres MAS-RMN du ^{31}P .

Attribution	Position (ppm) et proportion des bandes élémentaires				
	Q ⁰	Q ¹			Q ²
NaPO₃	–	–	-8,71	–	-20,67
			4,66 %		95,34 %
T1 10-60-30	–	–	-8,30	-11,80	–
			68,26 %	31,74 %	
T2 10-50-40	–	-5,52	-9,38	-10,63	–
		26,77 %	54,99 %	18,24 %	
T3 20-60-20	–	–	-9,14	–	-18
			90,65 %		9,35 %
T4 30-60-10	–	-7,75	–	-10,38	-18,35
		16,65 %		74,13 %	9,22 %
T5 25-70-05	1,71	–	–	-11,45	-22,88
	2,14 %			92,82 %	5,04 %
T6 40-55-05	-1,34	–	-10,16	-15,67	–
	11,03 %		51,25 %	37,72 %	
T9 05-65-30	–	–	-8,04	-13,12	–
			76,70 %	23,30 %	
T10 15-80-05	1,18	–	-10,13	-11,95	–
	6,10 %		35,10 %	58,80 %	
T11 15-70-15	–	–	-10,04	-13,48	–
			68,82 %	31,18 %	
T12 15-65-20	–	–	-9,29	–	-19,41
			95,04 %		4,96 %

La décomposition des spectres ^{31}P permet de calculer les proportions des différentes entités structurales. Le tableau IV.19 attribue les bandes élémentaires pour les échantillons

et donne la position et la proportion de chaque site Q^n . Nous avons utilisé l'aire du pic pour quantifier la proportion ou le pourcentage de chaque site Q^n .

L'incorporation de l'oxyde d'antimoine Sb_2O_3 au métaphosphate $NaPO_3$ dans le système ternaire conduit à une importante diminution du nombre de tétraèdres Q^2 et à l'augmentation des tétraèdres Q^1 par rupture des chaînes linéaires de métaphosphate. L'observation également d'une bande résonnant entre -2 et 2 ppm pour les échantillons T5, T6 et T10 confirme la formation des tétraèdres Q^0 isolés (orthophosphate) pour ces compositions. D'une manière générale, le caractère polymérique du réseau phosphaté disparaît progressivement et est remplacé par des ions isolés PO_4^{3-} et $P_2O_7^{4-}$. A forte concentration le sulfure d'antimoine Sb_2S_3 joue le rôle inverse ; il favorise la formation des entités Q^2 .

En effet, le déplacement chimique du ^{31}P dépend de plusieurs paramètres [24] :

- ✎ le nombre et l'électronégativité des ligands.
- ✎ La fraction de liaison π de la liaison phosphore-Oxygène
- ✎ La densité électronique des oxygènes non pontants (ONP).

Le caractère π des liaisons P-(ONP) est lui-même dépendant du degré de condensation du groupe phosphate (c'est à dire le nombre d'oxygènes pontants liés à l'atome de phosphore). Les groupes phosphates possédant un faible degré de condensation ont un fort caractère π des liaisons P-(ONP), ce qui conduit à un plus faible déblindage du phosphore. Le troisième paramètre est déterminé par la force du champ électrostatique du cation lié aux oxygènes non pontants. La force de champ électrostatique indique la capacité d'un cation d'attirer les électrons et est définie par le rapport z/r_i [22], où z et r_i sont la charge et le rayon cationique respectivement. Une importante force de champ électrostatique donne lieu à un important effet de déblindage sur le phosphore. Ce paramètre explique l'existence de plusieurs sites Q^1 pour certaines compositions dû aux différents cations compensateurs de charge Na^+ (faible force de champ électrostatique) et Sb^{3+} (forte force de champ électrostatique). Les entités Q^1 et Q^0 sont créées au détriment des entités Q^2 .

IV.10.1. Effet d'oxyde d'antimoine :

Le tableau IV.20 classe les échantillons étudiés selon le pourcentage en oxyde Sb_2O_3 . La figure IV.53 représente l'évolution de la proportion (en %) de chaque tétraèdre Q^2 , Q^1 et Q^0 en fonction du pourcentage molaire de l'oxyde d'antimoine Sb_2O_3 . Nous observons une diminution brusque du nombre de tétraèdres Q^2 jusqu'à leur disparition. Ceci est en accord avec les résultats obtenus lors de l'étude, dans le chapitre précédent, du système binaire $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{NaPO}_3$. L'incorporation de Sb_2O_3 conduit à une augmentation du nombre de tétraèdres Q^1 , ceci peut s'expliquer par la formation des diphosphates SbNaP_2O_7 . En augmentant la concentration de sulfure Sb_2S_3 dans le système ternaire, nous constatons l'apparition en faible proportion de tétraèdres métaphosphate Q^2 pour l'échantillon T12 et de tétraèdres orthophosphates Q^0 (SbPO_4) pour l'échantillon T10.

Tableau IV.21 : Position, proportion et attribution des bandes élémentaires classées selon le pourcentage molaire en Sb_2O_3 .

Attribution	Position (ppm) et proportion des bandes élémentaires				
	Q^0	Q^1			Q^2
NaPO₃	–	–	-8,71	–	-20,67
			4,66 %		95,34 %
T2 10-50-40	–	-5,52	-9,38	-10,63	–
		26,77 %	54,99 %	18,24 %	
T1 10-60-30	–	–	-8,30	-11,80	–
			68,26 %	31,74 %	
T12 15-65-20	–	–	-9,29	–	-19,41
			95,04 %		4,96 %
T11 15-70-15	–	–	-10,04	-13,48	–
			68,82 %	31,18 %	
T10 15-80-05	1,18	–	-10,13	-11,95	–
	6,10 %		35,10 %	58,80 %	

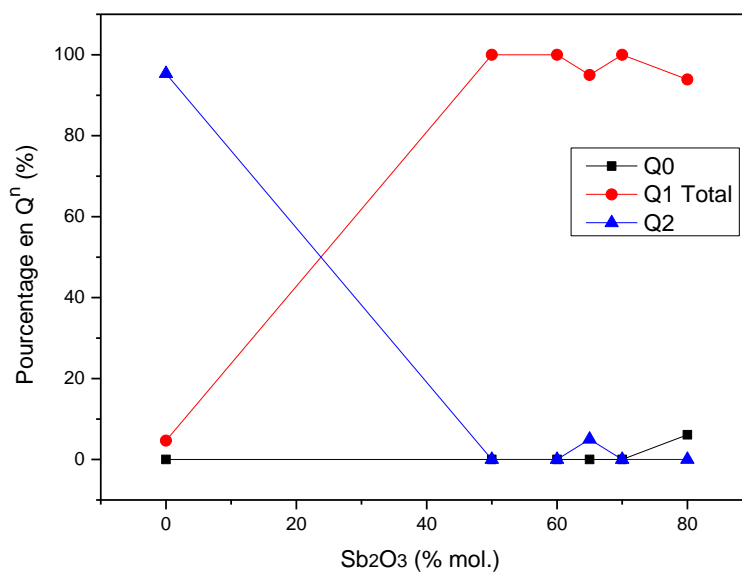


Figure IV.53 : Evolution du pourcentage en tétraèdres Q^n en fonction du pourcentage molaire en Sb_2O_3 dans la structure vitreuse du système $Sb_2S_3 - Sb_2O_3 - NaPO_3$.

IV.10.2. Effet de sulfure d'antimoine :

Le tableau IV.21 classe les échantillons étudiés selon le pourcentage en sulfure Sb_2S_3 . La figure IV.54 représente l'évolution de la proportion (en %) de chaque tétraèdre Q^2 , Q^1 et Q^0 en fonction du pourcentage molaire de sulfure d'antimoine Sb_2S_3 . Nous observons la disparition totale de tétraèdres Q^2 dans l'échantillon T1 (à 10% Sb_2S_3) puis l'apparition à nouveau de ce type de tétraèdres Q^2 (~10 %).

Plusieurs chercheurs ont étudié des systèmes cristallins et vitreux de sulfures de phosphore. Ils ont montré que les sites Q^n résonnent pour des valeurs positives de déplacement chimique du noyau ^{31}P supérieures à 50 ppm [24-35]. Un exemple est illustré sur la figure IV.55 pour un verre de composition $(GeS_2)_{50}(As_2S_3)_{50-x}(P_2S_5)_x$ [34] .

Plus récemment, N. Mascaraque et al. [35] ont préparé des verres mixtes sulfo-oxynitride de phosphate par broyage mécanique (Mechanical milling). Ils ont trouvé (figure IV.56) des valeurs de déplacement chimique positives entre 20 et 80 ppm pour les tétraèdres PO_2S_2 et PO_3S .

Tableau IV.22 : Position, proportion et attribution des bandes élémentaires classées selon le pourcentage molaire en Sb_2S_3 .

Attribution	Position (ppm) et proportion des bandes élémentaires				
	Q ⁰	Q ¹		Q ²	
NaPO₃	–	–	-8,71	–	-20,67
			4,66 %		95,34 %
T1 10-60-30	–	–	-8,30	-11,80	–
			68,26 %	31,74 %	
T3 20-60-20	–	–	-9,14	–	-18
			90,65 %		9,35 %
T4 30-60-10	–	-7,75	–	-10,38	-18,35
		16,65 %		74,13 %	9,22 %

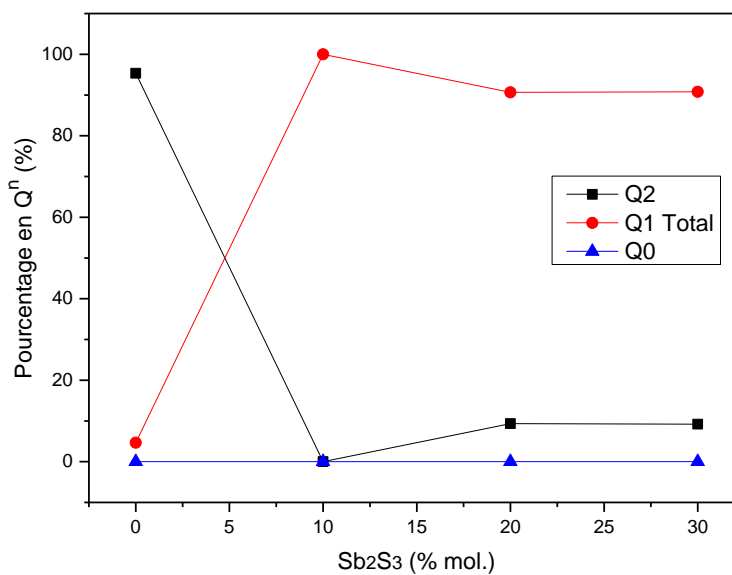


Figure IV.54 : Evolution du pourcentage en tétraèdres Q^n en fonction du pourcentage molaire en Sb_2S_3 dans la structure vitreuse du système Sb_2S_3 - Sb_2O_3 - NaPO_3 .

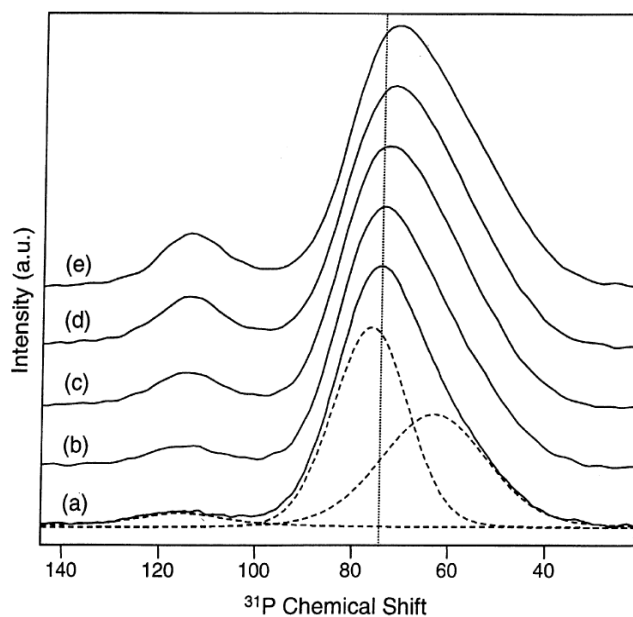


Figure IV.55 : Spectres ^{31}P MAS-RMN des verres $(\text{GeS}_2)_{50}(\text{As}_2\text{S}_3)_{50-x}(\text{P}_2\text{S}_5)_x$: (a) $x=5$, (b) $x=10$, (c) $x=15$, (d) $x=20$ and (e) $x=25$ mol % P_2S_5 [34].

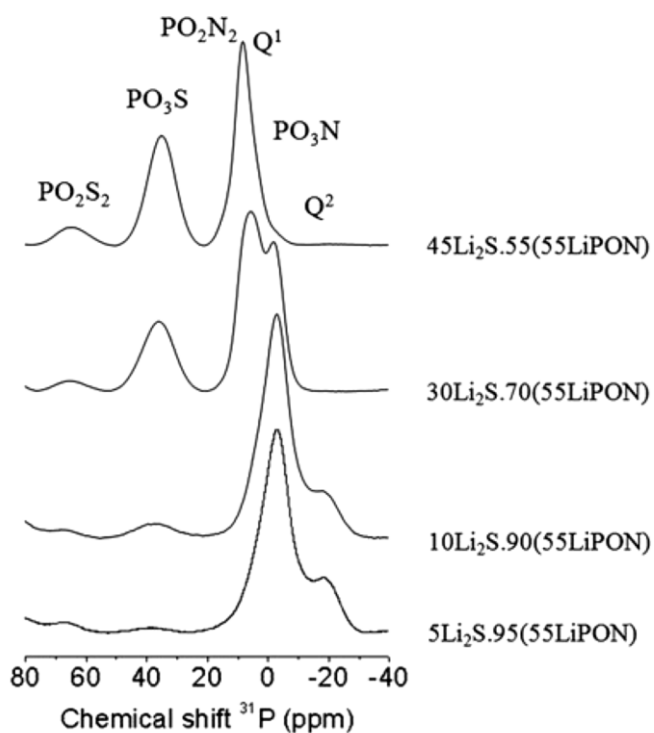


Figure IV.56 : Spectres ^{31}P MAS-RMN des verres en poudre de lithium thio-phosphorus oxynitride [35].

Donc, Nous pouvons conclure que les compositions vitreuses dans le système étudié $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{NaPO}_3$ ne présentent aucune liaison P-S et aucune phase Thio phosphatée n'a été détectée. Ceci en accord avec le fait que le système binaire $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{NaPO}_3$ n'a donné aucune composition vitreuse ainsi que le problème de démixtion observé lors de la fusion.

IV.11. CONCLUSION :

L'état vitreux dans différents systèmes ternaires à base de d'oxysulfure d'antimoine a été exploré : $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$, $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_3 - (\text{Zn,Ba})\text{O}$, $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$ et $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{NaPO}_3$. Le caractère vitreux des phases obtenues est vérifié par diffraction des rayons X sur poudre et calorimétrie différentielle à balayage.

L'évolution des propriétés des verres (températures caractéristiques, critères de stabilité thermique et masse volumique) dans ces systèmes ternaires a été suivie et interprété. Dans certains systèmes, l'évolution linéaire de la température de transition vitreuse T_g et de la masse volumique, suggèrent une variation monotone de la structure en fonction de la composition.

Les compositions vitreuses dans le système ternaire $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{NaPO}_3$ possèdent une grande stabilité thermique ; en effet, nous avons pu élaborer des échantillons massifs de plusieurs millimètres d'épaisseur.

L'étude menée par diffusion Micro-Raman et par MAS-RMN de certaines compositions dans le système ternaire $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{NaPO}_3$ confirme la structure en chaîne des entités pyramidales à base trigonale $\text{Sb}(\text{S},\text{O})_3$ liées par des ponts Sb-S-Sb et/ou Sb-O-Sb. Selon le rapport S/O, ces verres adoptent la structure de la stibine et celle de la variété valentinite de l'oxyde d'antimoine.

L'étude des compositions vitreuses par résonance magnétique nucléaire de ^{31}P confirme la rupture des chaînes linéaires de tétraèdres $\text{O}=\text{PO}_3$ (sites Q^2) et identifie la formation parallèle de tétraèdres $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ (sites Q^1) et PO_4^{3-} (sites Q^0). Aucune liaison P-S n'a été relevée sur les spectres MAS-RMN, ceci en accord avec le problème d'immiscibilité entre le sulfure d'antimoine et le métaphosphate de sodium.

Références bibliographiques

- [1] L. Zan, L. Huang, C. Zhang, New chalcogenide glasses from the $Sb_2S_3-MX_n$ system, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 184 (1995) 1-4.
- [2] L. Zan, J. Zhong, Q. Luo, New oxysulphide glasses from the $Sb_2O_3-Sb_2S_3 \cdot M_xS$ system, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 256 (1999) 396-399.
- [3] K. Hirai, M. Tatsumisago, M. Takahashi, and T. Minami: ^{29}Si and ^{31}P MAS-NMR spectra of $Li_2S-SiS_2-Li_3PO_4$ rapidly quenched glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* 79, 349 (1996).
- [4] Z.H. Zhou, H. Nasu, T. Hashimoto, K. Kamiya, Non-linear optical properties and structure of Na_2S-GeS_2 glasses, *Journal of non-crystalline solids*, 215 (1997) 61-67.
- [5] M. Guittard, A. Loireau-Lozac'h, M. Pardo, J. Flahaut, G. Lucazeau, Verres formés par les oxysulfures de terres rares Ln_2O_2S , *Materials Research Bulletin*, 13 (1978) 317-322.
- [6] S. Barnier, M. Guittard, J. Flahaut, Etude des verres de chalcogénures contenant du manganèse divalent système $MnS-Ga_2S_3-GeS_2$. Préparations, propriétés thermiques et optiques, *Materials Research Bulletin*, 19 (1984) 837-848.
- [7] S.D. Jones, J.R. Akridge, A thin film solid state microbattery, *Solid State Ionics*, 53 (1992) 628-634.
- [8] A. Hayashi, R. Araki, K. Tadanaga, M. Tatsumisago, and T. Minami: High-resolution solid state NMR studies of ionically conductive $Li_2S-SiS_2-Li_2O-P_2O_5$ oxysulphide glasses. *Phys. Chem. Glasses* 40, 140 (1999).
- [9] R. Komiya, A. Hayashi, H. Morimoto, M. Tatsumisago, T. Minami, Solid state lithium secondary batteries using an amorphous solid electrolyte in the system $(100-x)(0.6 Li_2S \cdot 0.4 SiS_2) \cdot xLi_4SiO_4$ obtained by mechanochemical synthesis, *Solid State Ionics*, 140 (2001) 83-87.
- [10] **R. Makhloufi**, A. Boutarfaia, M. Poulain, New oxysulphide glasses in $Sb_2S_3-M_mO_n$ and $Sb_2S_3-Sb_2O_3-M_mO_n$ systems, *Journal of alloys and compounds*, 398 (2005) 249-255.
- [11] **R. Makhloufi**, M. Soltani, A. Boutarfaia, M. Poulain, L'état vitreux dans le système ternaire : $Sb_2S_3-Sb_2O_3-NaPO_3$. Synthèse et Caractérisation, *J.Soc.Alger.Chim* (2004).

- [12] M. Saad, M. Poulain, Glass forming ability criterion, in: *Materials Science Forum*, Trans Tech Publ, 1987, pp. 11-18.
- [13] A. Dietzel, Cation field intensities and their relations to devitrification phenomena, to formation of compounds, and to melting points of silicates, *Z. Elektrochem*, 48 (1942) 9-23.
- [14] M.D. Karkhanavala, F.A. Hummel, Thermal Expansion of Some Simple Glasses, *Journal of the American Ceramic Society*, 35 (1952) 215-219.
- [15] N.P. Bansal, R.H. Doremus, Chapter 6 - Coefficient of Thermal Expansion, in: *Handbook of Glass Properties*, Academic Press, San Diego, 1986, pp. 125-178.
- [16] Y.B. Peng, D. Day, High thermal expansion phosphate glasses. I, *Glass technology*, 32 (1991) 166-173.
- [17] Y.B. Peng, D. Day, High thermal expansion phosphate glasses. II, *Glass technology*, 32 (1991) 200-205.
- [18] B. Dubois, H. Aomi, J.J. Videau, J. Portier, P. Hagemuller, New oxyhalide glasses involving Sb_2O_3 , *Materials Research Bulletin*, 19 (1984) 1317-1323.
- [19] B. Dubois, J. Portier, J.-J. Videau, Les matériaux vitreux pour l'optique infrarouge, *Journal of optics*, 15 (1984) 351-356.
- [20] J. Zarzycki, *Les verres et l'état vitreux*. 1982, Edition Masson, Paris, 300-324.
- [21] H. Scholze, *Le Verre: Nature, Structure et Propriétés*, second ed., Institut du verre, Paris, (1981).
- [22] B.N. Nelson, G.J. Exarhos, Vibrational spectroscopy of cation-site interactions in phosphate glasses, *The Journal of Chemical Physics*, 71 (1979) 2739-2747.
- [23] S.H. Morgan, R.H. Magruder, Raman Spectra of Molybdenum Phosphate Glasses and Some Crystalline Analogues, *Journal of the American Ceramic Society*, 73 (1990) 753-756.
- [24] B. Cherry, J.W. Zwanziger, B.G. Aitken, The Structure of $GeS_2-P_2S_5$ Glasses, *The Journal of Physical Chemistry B*, 106 (2002) 11093-11101.
- [25] R.K. Brow, C.C. Phifer, G.L. Turner, R.J. Kirkpatrick, Cation Effects on ^{31}P MAS NMR Chemical Shifts of Metaphosphate Glasses, *Journal of the American Ceramic Society*, 74 (1991) 1287-1290.
- [26] R.K. Brow: Review: The structure of simple phosphate glasses. *J. Non-Cryst. Solids* 263–264, 1 (2000).

- [27] B.C. Bunker, D.R. Tallant, C.A. Balfe, R.J. Kirkpatrick, G.L. Turner, and M.R. Reidmeyer: Structure of phosphorus oxynitride glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* 70, 675 (1987).
- [28] L. Maier, J.R. Van Wazer, Principles of Phosphorus Chemistry. XIII. Thiophosphate Salts and Esters, *Journal of the American Chemical Society*, 84 (1962) 3054-3058.
- [29] P.F. Mutolo, M. Witschas, G. Regelsky, J.S. auf der Guenne, H. Eckert, Nuclear magnetic resonance (NMR) studies of the local structure of phosphorus chalcogenide glasses: an overview, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 256 (1999) 63-72.
- [30] T.M. Duncan, D.C. Douglas, On the ^{31}P chemical shift anisotropy in condensed phosphates, *Chemical Physics*, 87 (1984) 339-349.
- [31] H. Eckert, C.S. Liang, G.D. Stucky, Phosphorus-31 magic angle spinning NMR of crystalline phosphorus sulfides: correlation of phosphorus-31 chemical shielding tensors with local environments, *The Journal of Physical Chemistry*, 93 (1989) 452-457.
- [32] M. Tullius, D. Lathrop, H. Eckert, Glasses in the system phosphorus-sulfur: a phosphorus-31 spin-echo and high-speed MAS-NMR study of atomic distribution and local order, *The Journal of Physical Chemistry*, 94 (1990) 2145-2150.
- [33] R.K. Shiba, Y. Xia, V.I. Srdanov, H. Eckert, Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposited Phosphorus Sulfide Films. Characterization by Raman and Solid-State NMR Spectroscopies and Comparison to Melt-Quenched Glassy Materials, *Chemistry of Materials*, 7 (1995) 1631-1638.
- [34] B.G. Aitken, R.E. Youngman, GeAs thiophosphate glasses: properties and NMR spectroscopy, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 263 (2000) 117-122.
- [35] N. Mascaraque, J.L.G. Fierro, F. Muñoz, A. Durán, Y. Ito, Y. Hibi, R. Harada, A. Kato, A. Hayashi, M. Tatsumisago, Thio-oxynitride phosphate glass electrolytes prepared by mechanical milling, *Journal of materials research*, 30 (2015) 2940-2948.

CHAPITRE V

Étude de la recristallisation des verres

V.1. INTRODUCTION :

La manière classique de produire un verre consiste à refroidir un liquide suffisamment rapidement (trempe) pour empêcher sa cristallisation. Les verres sont, donc, des matériaux hors d'équilibre et vont donc avoir tendance à cristalliser par traitement thermique. Le processus de cristallisation se développe à partir de germes (ou nucléus) dont certains viennent de l'extérieur du liquide : à partir de la surface, des impuretés, on parle alors de nucléation hétérogène. D'autres germes se forment spontanément dans le verre de façon aléatoire au gré des fluctuations structurales produites par l'agitation thermique, c'est la nucléation homogène. Aux températures plus élevées, ces germes vont croître et conduire à la formation de particules cristallines qui serviront de points de départ à l'édification d'une nouvelle phase cristalline. De nombreuses méthodes d'analyse ont été proposées, toutes reposent sur la théorie des transformations cinétiques. Dans ce chapitre, par les méthodes usuelles : isotherme et non-isotherme, nous allons déterminer les principaux paramètres de la dévitrification : l'exposant d'Avrami "**n**" et l'énergie d'activation apparente "**E_a**" de quelques compositions vitreuses étudiées dans cette thèse.

V.2. LA CRISTALLISATION DES VERRES :

V.2.1. Rappels théoriques :

La théorie classique de la germination décrit la cristallisation d'un matériau en deux étapes : nucléation des germes cristallins puis croissance de ces germes (figure V.1). La fraction cristallisée résultant de ces deux phénomènes (germination et croissance cristalline) a été développée par A. N. Kolomogoroff [1] puis remaniée par W. A. Johnson [2], R. F. Mehl [3] et M. Avrami [4-6]. Dans sa forme basique, la théorie décrit l'évolution, avec le temps t , de la fraction volumique cristallisée x en terme de la vitesse de nucléation par unité de volume I_v , et la vitesse de croissance cristalline U :

$$x = 1 - \exp \left[-g \int_0^t I_v \left(\int_{t'}^t U d\tau \right)^m dt' \right] \quad (1)$$

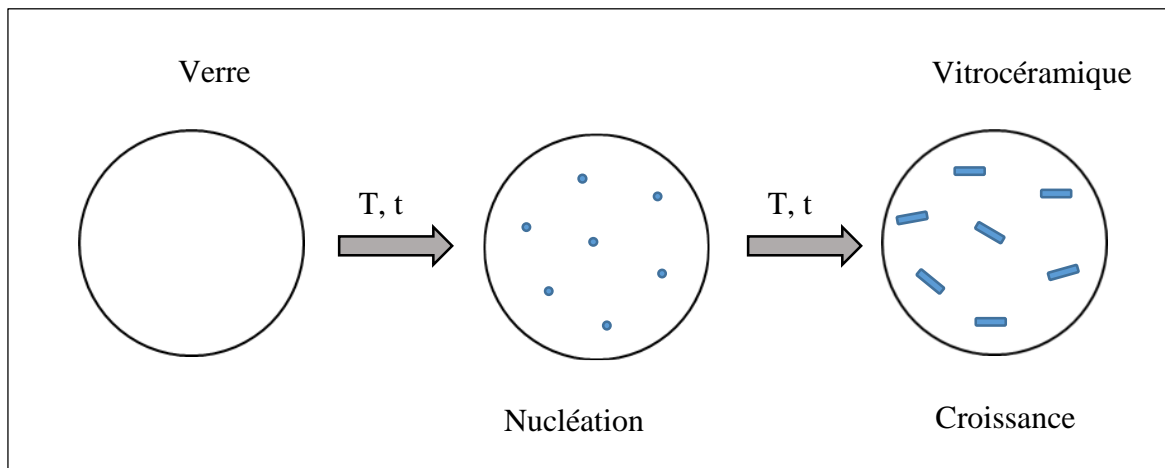


Figure V.1 : Schématisation du principe du procédé de dévitrification d'un verre.

Ici x est la fraction volumique cristallisée, g étant un facteur géométrique qui dépend de la forme de la croissance cristalline, m est un entier ou demi-entier dépendant du mécanisme de croissance et la dimensionnalité du cristal. I_v le taux ou vitesse de germination (nucléation) par unité de volume dépendant du temps, et U étant la vitesse de croissance cristalline dépendant du temps. L'intégration double, dans la relation (1), traduit le fait que tous les germes ne sont pas créés à $t = 0$, mais générés continument entre 0 et t .

Pour une cristallisation contrôlée par l'interface (C.C.I.) ou cristallisation contrôlée par la diffusion (C.C.D.) avec U indépendante de temps, m prend les valeurs 1, 2 et 3 pour croissance cristalline mono-, bi- et tridimensionnelle respectivement. Pour croissance contrôlée par la diffusion où U décroît comme $t^{-\frac{1}{2}}$, m prend les valeurs $\frac{1}{2}$, 1 et $\frac{3}{2}$ pour croissance cristalline mono-, bi- et tridimensionnelle respectivement. Pour les matériaux dont les vitesses de croissance sont particulièrement anisotropes (dépendent de l'orientation), le facteur $\left(\int_0^t U d\tau\right)^m$ dans l'équation (1) est remplacé par le produit $\prod_i \left(\int_0^t U_i d\tau\right)$, avec U_i est la vitesse de croissance cristalline dans la direction i .

Dans le cas important de cristallisation isotherme et si les vitesses de nucléation I_v et de croissance U sont indépendantes du temps, l'équation (1) peut être intégrée pour donner :

$$x = 1 - \exp[-g' I_v U^m t^n] \quad (2)$$

Où $n = m + 1$ pour $I_v \neq 0$ et g' étant un nouveau facteur de forme géométrique.

L'équation (2) peut être prise comme un cas spécifique détaillé de la relation (3) dite de Johnson-Mehl-Avrami (JMA) :

$$x = 1 - \exp[-(k t)^n] \quad (3)$$

Elle définit la recristallisation du verre en fonction du temps t à une température donnée T avec :

x : fraction volumique cristallisée ou taux de cristallisation (sans dimension).

t : temps (s).

n : exposant ou coefficient d'Avrami.

k : facteur global de cristallisation qui tient compte des vitesses de nucléation et de croissance (s^{-1}).

Il faut noter que l'équation (3) ne soit applicable que dans le cas de cristallisations isothermes pour lesquelles vitesse de nucléation (I_v) et vitesse de croissance (U) sont indépendantes du temps.

Le facteur k contient les termes cinétiques, en comparant les relations (2) et (3), il est tout à fait clair que k^n est proportionnel à $(I_v U^m)$. L'exposant d'Avrami, n , donne des informations sur la dimensionnalité de la transformation, qu'elle soit contrôlée par la propagation d'une interface ou par la diffusion. $n = m + 1$, où m est la dimensionnalité de la croissance cristalline. Classiquement, la plus grande valeur attendue de n est 4, pour une croissance interfaciale à géométrie tridimensionnelle et dont la nucléation se fait à vitesse croissante. Le tableau V.1 rassemble les différentes valeurs que peut prendre l'exposant d'Avrami.

Tableau V.1 : Valeurs de n pour différentes conditions de nucléation et de croissance [7].

Mécanisme de Cristallisation (C.C.I.)*	n	Mécanisme de Cristallisation (C.C.D.)*	n
Taux de nucléation		Taux de nucléation	
Croissant	> 4	croissant	> 2,5
constant	4	constant	2,5
décroissant	3 - 4	décroissant	1,5 – 2,5
nul	3	nul	1 – 1,5

* (C.C.D.) : cristallisation contrôlée par la diffusion.

* (C.C.I.) : cristallisation contrôlée par l'interface.

Toutefois, dans le cas des verres, nous pouvons trouver des exposants d'Avrami plus grands que 4. Kelton [8] et Pradell et al. [9], par exemple, discutent les limites de l'approche (JMA) et proposent d'améliorer ce modèle, que ce soit, respectivement, par une modélisation numérique type dynamique d'amas ou par une prise en compte de la variation du taux de nucléation et de croissance. Une autre approche consiste à considérer l'exposant d'Avrami local ; la variation de l'exposant d'Avrami en fonction de la fraction cristallisée s'explique alors en terme de changement de mécanisme de cristallisation.

Dans un domaine de température restreint, le paramètre k dépend de la température suivant une loi que l'on prend habituellement du type Arrhenius :

$$k = k_0 \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right] \quad (4)$$

Où k_0 : Facteur de fréquence (s^{-1}),

E_a : Energie d'activation effective décrivant l'ensemble du processus de cristallisation (J/mol),

R : Constante des gaz parfaits (8,314 J /mol.K = 1,989 cal/mol.K),

T : Température absolue en Kelvin (K).

L'évolution de k en fonction de la température suivant ce type de loi implique nécessairement que la vitesse de nucléation (I_v) et la vitesse de croissance (U) varient de façon Arrhénienne, ce qui loin d'être vrai dans le cas général. Cette hypothèse est cependant acceptable dans les limites d'un domaine de température restreint, et pour une approximation du premier ordre.

Ces équations strictement applicables aux expériences isothermes ont été utilisées par de nombreux auteurs pour décrire les phénomènes de dévitrification (recristallisation du verre) dans le cas d'études non-isothermes. H. Yinnon et D. R. Uhlmann [10] ont fait l'inventaire de ces différentes méthodes en insistant tout particulièrement sur leur degré de validité. Toutes ces méthodes dérivent des équations de base (3) et (4).

L'étude de la recristallisation du verre peut être faite selon trois méthodes : isotherme, pseudo-isotherme et non-isotherme.

V.2.2. Etude isotherme de la recristallisation :

V.2.2.1. Détermination de l'exposant d'Avrami n :

La cristallisation d'un verre à température constante peut être décrite par l'équation d'Avrami (3).

$$x = 1 - \exp[-(k t)^n]$$

En prenant deux fois le logarithme népérien et en remaniant l'expression, on arrive à :

$$\begin{aligned} \ln(1 - x) &= -(k t)^n \\ \ln[-\ln(1 - x)] &= n \ln k + n \ln t \end{aligned} \quad (5)$$

Puisque k ne dépend que de la température, après différentiation de la relation (5), on obtient :

$$\frac{d(\ln[-\ln(1-x)])}{d(\ln t)} = n \quad (6)$$

La courbe $\ln[-\ln(1-x)]$ en fonction de $\ln t$ est une droite de pente n donnant accès à la valeur d'Avrami qui caractérise le mécanisme de la croissance cristalline. L'ordonnée à l'origine permet d'en déduire la valeur du facteur k .

L'expérience isotherme consiste à porter l'échantillon vitreux le plus rapidement possible à la température du palier isotherme T_{iso} , et à enregistrer, en fonction du temps, le développement du pic de cristallisation isotherme. On trace le thermogramme ($\frac{dH}{dT} = f(t)$) et à intervalle de temps régulier, on détermine le taux cristallisé $x(t)$ de l'échantillon vitreux en mesurant l'aire sous la courbe (figure V.2).

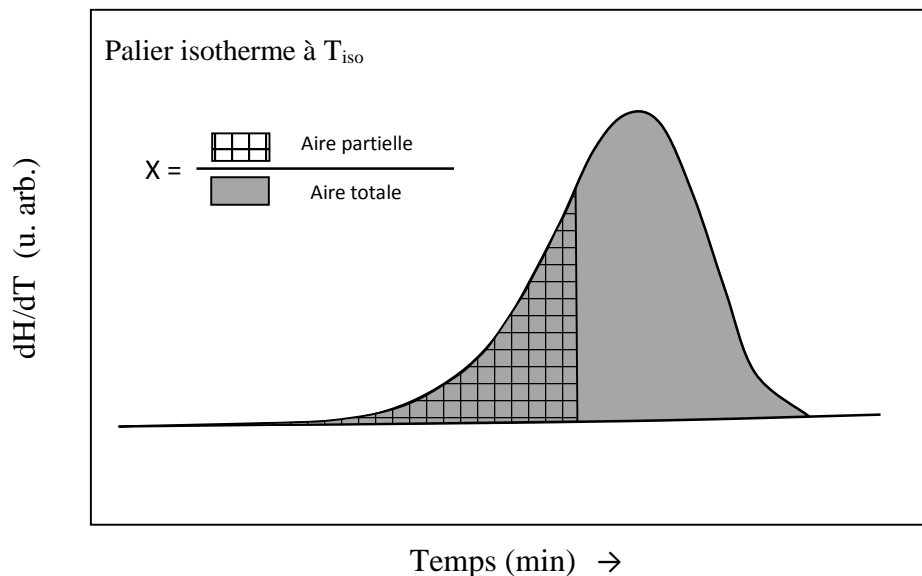


Figure V.2 : Evolution du pic exothermique de cristallisation en fonction du temps pendant la cristallisation isotherme à T_{iso} .

Le taux cristallisé $x(t)$ est évalué, en fonction du temps, à partir de flux de chaleur $h(t)$ à l'instant t en écrivant :

$$x(t) = \frac{H(t)}{H_{totale}} = \frac{\int_0^t h(t)dt}{\int_0^{\infty} h(t)dt} = \frac{\text{Aire partielle du pic de cristallisation}}{\text{Aire totale du pic de cristallisation}}$$

Un seul thermogramme suffit en principe pour déterminer l'exposant d'Avrami n , alors que plusieurs thermogrammes isothermes sont indispensables pour obtenir l'énergie d'activation E_a . D'où vient l'appellation de méthode pseudo-isotherme détaillée dans le paragraphe qui suit.

V.2.3. Etude pseudo-isotherme de la recristallisation :

V.2.3.1. Détermination de l'exposant d'Avrami n :

La méthode proposée par T. OZAWA [11, 12] est également basée sur l'équation d'Avrami (3).

$$x = 1 - \exp[-(k t)^n]$$

Il pose $T = T_0 + \alpha t$, avec T_0 : température initiale, α : loi (vitesse) de chauffe, d'où :

$$t = \frac{T - T_0}{\alpha}$$

$$\text{et} \quad x = 1 - \exp\left[-\left(k \frac{T - T_0}{\alpha}\right)^n\right]$$

En prenant deux fois le logarithme népérien, il vient :

$$\ln [-\ln(1 - x)] = n \ln [k (T - T_0)] - n \ln \alpha \quad (7)$$

$$\text{Ou} \quad \ln \alpha = -\frac{1}{n} \ln [-\ln(1 - x)] + \ln [k (T - T_0)] \quad (8)$$

Si l'on fixe la température, le terme $\ln [k (T - T_0)]$ est constant. En portant $\ln \alpha$ en fonction de $\ln [-\ln(1 - x)]$, on obtient une droite dont la pente correspond au coefficient d'Avrami n .

Le protocole expérimental consiste à enregistrer le flux de chaleur dégagé pendant la cristallisation du verre en fonction de la température $\left(\frac{dH}{dt} = f(T)\right)$ pour différentes lois de

chauffe. Pour une température donnée, on détermine la fraction cristallisée x et on porte $\ln \alpha$ en fonction de $\ln [-\ln (1-x)]$. La pente de la droite donne le paramètre n , l'ordonnée à l'origine permet de déduire le facteur global de cristallisation k . la procédure utilisée est schématisée sur la figure V.3.

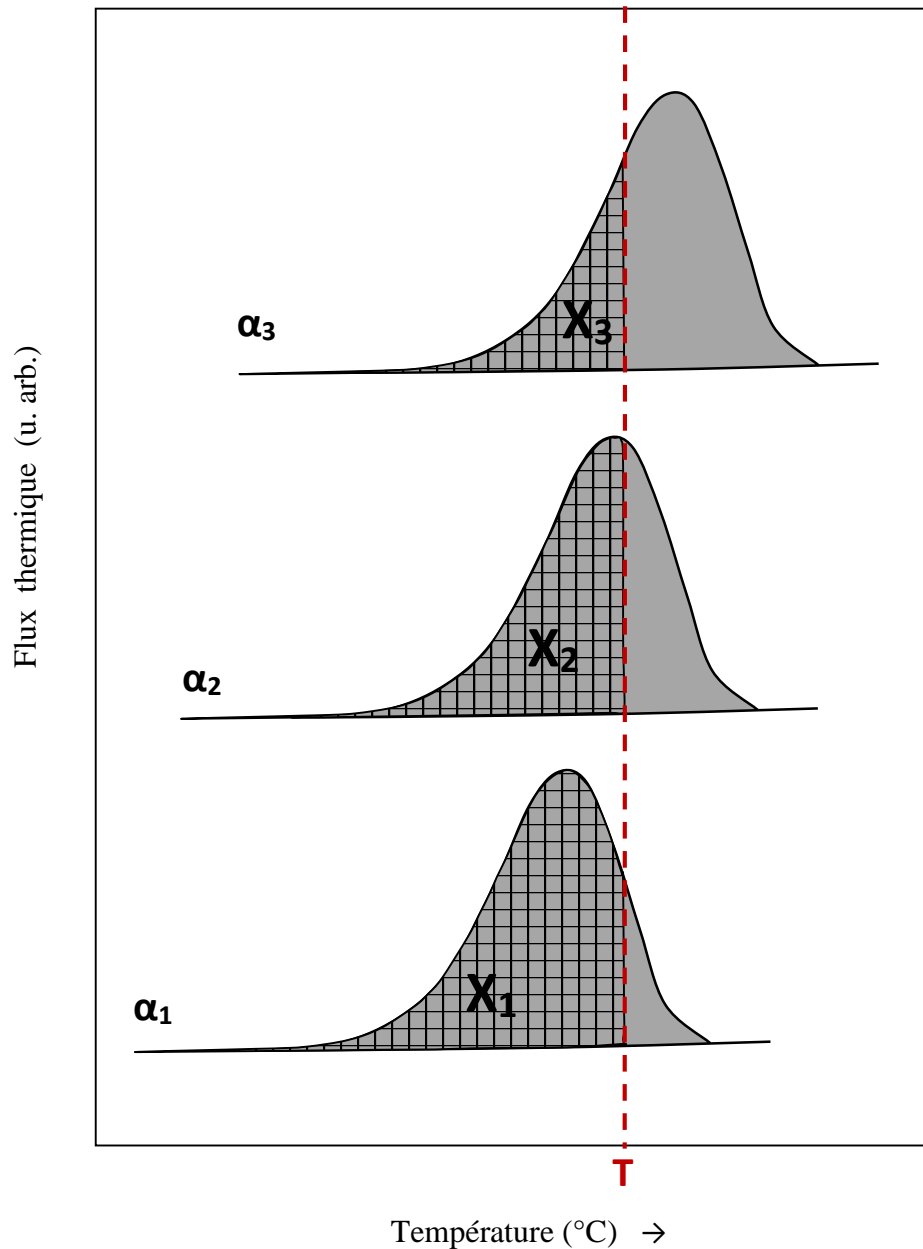


Figure V.3 : Déplacement du pic de cristallisation en fonction de la loi de chauffe

$\alpha_1 < \alpha_2 < \alpha_3$. X_1, X_2, X_3 : fraction de verre cristallisée à la température T .

V.2.3.2. Détermination de l'énergie d'activation E_a :

L'équation (4) : $k = k_0 \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right]$ va permettre de déterminer l'énergie d'activation. En prenant le logarithme népérien de k , on obtient :

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (9)$$

Les valeurs de k , pour différentes températures, sont déduites de l'expérience précédente de l'étude isotherme, équations (5) et (6).

En se basant sur l'équation (9), on trace $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$, on obtient une droite dont la pente conduit à la valeur de l'énergie d'activation E_a et l'ordonnée à l'origine permet d'en déduire le facteur de fréquence k_0 .

V.2.4. Etude non-isotherme de la recristallisation :

Les méthodes entièrement non-isothermes sont plus souples, plus rapides, et ont conduit de nombreux auteurs à développer des analyses permettant d'accéder aux paramètres caractéristiques de la cinétique de recristallisation des verres [10-19]. La plupart repose sur une première différentiation de l'équation d'Avrami (3), et toutes aboutissent, par des chemins mathématiques et des approximations à des expressions du même type.

Dans ce type d'étude, la température de l'échantillon vitreux varie linéairement en fonction du temps, les transformations subies par l'échantillon étant enregistrées en fonction de la température. L'équation générale applicable est donnée par Kemeny et Sestak [13] :

$$(-\ln(1-x))^{\frac{1}{n}} = \int_0^t k(T(t')) dt' \quad (10)$$

Comme $T = T_0 + \alpha t$ et que $k = k_0 \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right]$, la substitution de t par T d'une part, et de k par sa valeur d'autre part, conduit à l'expression suivante :

$$(-\ln(1-x))^{\frac{1}{n}} = \frac{k_0 E}{R \alpha} \int_{\frac{E}{RT_0}}^{\infty} e^{-\frac{E}{RT}} \cdot \frac{d\left(\frac{E}{RT}\right)}{\left(\frac{E}{RT}\right)^2} \quad (11)$$

Cette dernière intégrale est de la forme :

$$\int_{y_0}^{y'} \frac{e^{-y}}{y^2} dy \quad (12)$$

et peut-être approximée de deux façons :

☑ À partir de l'expression donnée par M. Abramovitz et I. E. Stegun [14] qui conduit, en se limitant aux premiers termes du développement, à :

$$\frac{1}{n} \ln [-\ln(1-x)] = \ln \frac{k_0 R}{E} + \ln \frac{T^2}{\alpha} - \frac{E}{RT} \quad (13)$$

☑ Ou à partir du polynôme de Doyle [15], alors :

$$\frac{1}{n} \ln [-\ln(1-x)] = \ln \frac{k_0 E}{\alpha R} - 2 \ln \frac{E}{RT} - \frac{E}{RT} \quad (14)$$

Nous pouvons ensuite considérer que la fraction cristallisée « x » est constante au sommet du pic de cristallisation, indépendamment de la vitesse de chauffe. Nous pouvons aussi remarquer que la vitesse de cristallisation $\left(\frac{dx}{dt}\right)$ passe par un maximum au sommet du pic [16, 17].

Les dérivées premières des équations (13) et (14) conduisent aux méthodes de Chen [17] et Ozawa [11, 12], respectivement, qui sont très pratiques pour déterminer l'indice d'Avrami n et l'énergie d'activation E_a à la recristallisation du verre selon :

① **Méthode de Chen :**

$$\left[\frac{d \left(\ln \frac{T_p^2}{\alpha} \right)}{d \left(\frac{1}{T_p} \right)} \right]_x = \frac{E}{R} \quad (15)$$

② **Méthode d'Ozawa :**

$$\left[\frac{d(\ln(-\ln(1-x)))}{d(\ln \alpha)} \right]_T = -n \quad (16) \quad \text{et} \quad \left[\frac{d(\ln \alpha)}{d \left(\frac{1}{T_p} \right)} \right]_x = -\frac{E}{R} \quad (17)$$

Avec :

x : fraction cristallisée (sans dimension),

T_p : température au sommet du pic de cristallisation (K),

α : loi ou vitesse de chauffe (K. mn⁻¹),

E_a : énergie d'activation apparente décrivant l'ensemble du processus de cristallisation de verre (J. mol⁻¹),

R : constante des gaz parfaits (8,314 J /mol. K).

La manipulation non-isotherme consiste à enregistrer le flux thermique en fonction de la température, $\left(\frac{dH}{dt} = f(T) \right)$, pour différentes vitesses de chauffe α , et à noter, à chaque fois, la température au sommet du pic de cristallisation T_p .

La détermination de l'énergie d'activation à la cristallisation E_a est effectuée en traçant les droites :

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{\alpha}\right) = f\left(\frac{1}{T_p}\right) \Rightarrow \left[\frac{d\left(\ln\frac{T_p^2}{\alpha}\right)}{d\left(\frac{1}{T_p}\right)} \right]_x = \frac{E}{R} \quad (\text{Chen})$$

$$\ln(\alpha) = f\left(\frac{1}{T_p}\right) \Rightarrow \left[\frac{d(\ln\alpha)}{d\left(\frac{1}{T_p}\right)} \right]_x = -\frac{E}{R} \quad (\text{Ozawa})$$

Dans les deux cas, la variation est linéaire et la pente des deux droites est égale à $\frac{E_a}{R}$ en valeur absolue, ce qui va nous permettre alors de calculer E_a .

V.3. RESULTATS ET DISCUSSION :

Dans cette partie, nous effectuons des mesures en DSC avec des échantillons vitreux. Ils ont donc franchi une première fois la zone thermique instable entre T_1 et T_g . De ce fait, ils peuvent contenir un nombre variable de germes de cristallisation avant même le balayage en DSC.

V.3.1. Sb_2S_3 vitreux :

V.3.1.1. Détermination de l'énergie d'activation « E_a »

Par hypertrempe rapide nous avons obtenu de sulfure d'antimoine vitreux sous forme des feuilles. L'étude de la recristallisation de Sb_2S_3 vitreux permet d'avoir une échelle à partir de laquelle on peut situer les différentes valeurs de l'énergie d'activation et le coefficient d'Avrami des différentes compositions des verres à base de sulfure d'antimoine. Nous rappelons dans le tableau V.2 les températures caractéristiques de Sb_2S_3 vitreux pour une vitesse de chauffe égale à $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Tableau V.2 : Températures caractéristiques, critères de stabilité thermique de **Sb₂S₃** vitreux élaboré par hypertrempe.

Températures caractéristiques	T _g (°C)	T _c (°C)	T _p (°C)	T _f (°C)	T _c - T _g (°C)	S (K)
Sb₂S₃ vitreux	222	280	294	490	58	1,64

Les thermogrammes sont enregistrés pour des lois de chauffe variant entre 10 et 60 °C/mn (figure V.4). Avec les relations de Chen et Ozawa, il est possible de suivre le déplacement du pic de cristallisation en fonction de la loi de chauffe. En effet, il suffit de déterminer la température du sommet du pic de cristallisation et de tracer, pour Chen la droite reliant $\ln(T_p^2/\alpha)$ à $1/T_p$, pour Ozawa la droite $\ln \alpha$ en fonction de $1/T_p$. Le calcul des pentes correspondantes donne respectivement les valeurs pour E_a/R et $-E_a/R$ et donc l'énergie d'activation.

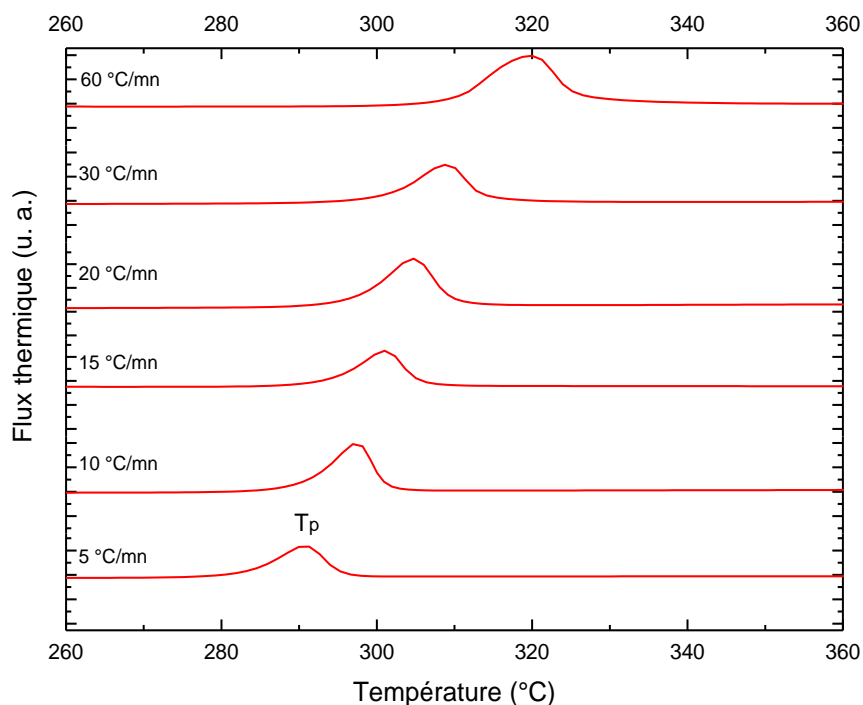


Figure V.4 : Thermogrammes DSC de Sb₂S₃ Vitreux à différentes lois de chauffe.

Les valeurs ayant servi au tracé des droites sont rassemblées dans le tableau V.3. Les tracés sont représentés sur la figure V.5. Les lois de chauffe donnant le plus de recouvrement des différents pics de cristallisation ont été choisis pour mener cette étude non isotherme. En effet, un mauvais recouvrement donne généralement des valeurs très éloignées [18,19].

Tableau V.3 : Paramètres nécessaires pour le calcul de l'énergie d'activation par les méthodes de Chen et Ozawa pour Sb_2S_3 vitreux.

α (K/min)	T_p (K)	$10^3/T_p$ (K ⁻¹)	$\text{Ln}(T_p^2/\alpha)$	$\text{Ln } \alpha$
10	567	1,7637	10,3781	2,30259
15	573	1,7452	9,9937	2,70805
20	578	1,7301	9,7234	2,99573
25	580	1,7241	9,5072	3,21888

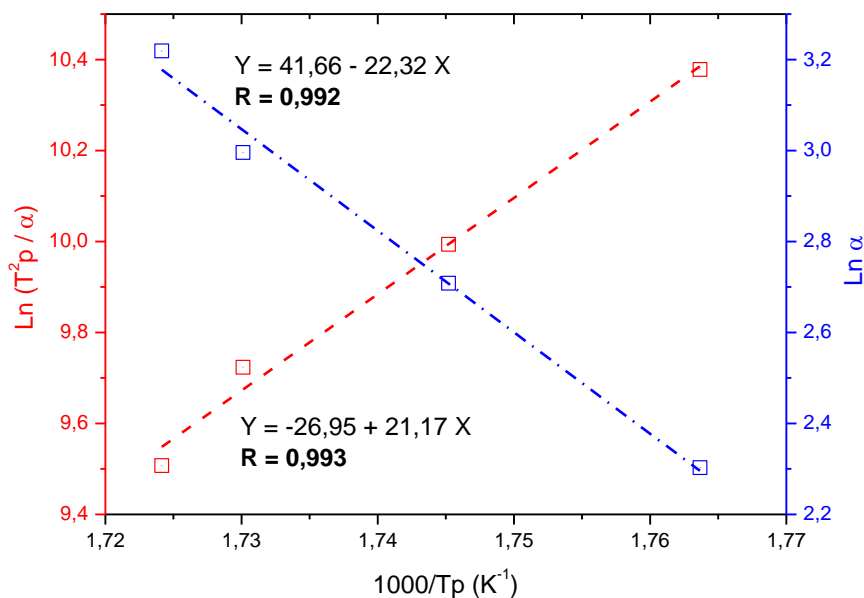


Figure V.5 : Détermination de l'énergie d'activation suivant les méthodes non isothermes de Chen et Ozawa de Sb_2S_3 vitreux.

Les droites ont été représentées ; l'énergie d'activation en a été déduite :

$$E_a (\text{Chen}) = 176 \text{ kJ/mol} = 42,13 \text{ kcal/mol}$$

$$E_a (\text{Ozawa}) = 185,57 \text{ kJ/mol} = 44,42 \text{ kcal/mol}$$

Nous constatons l'assez bon accord entre les énergies d'activation données par les deux méthodes. Cette valeur est très proche de celle obtenue par les auteurs S. De la Parra et al. [20] ($E_a = 45 \pm 2 \text{ kcal/mol}$) lors des études sur le système $\text{Li}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$.

L'énergie d'activation à la recristallisation de sulfure d'antimoine vitreux est très inférieure à celle de l'oxyde d'antimoine vitreux ($E_a = 64 \text{ kcal/mol.}$) [21].

Le sulfure d'antimoine vitreux est obtenu par hypertrempe, et l'obtention d'un verre massif est pratiquement impossible. Cependant, il présente une valeur de l'énergie d'activation à la cristallisation E_a comparable à des verres qui sont assez stables. Donc une comparaison avec d'autres verres possédant des énergies d'activation du même ordre n'est pas envisageable. Ce résultat met en cause encore une fois la définition de l'énergie d'activation à la recristallisation, en effet, une valeur basse signifie une bonne résistance à la dévitrification [22,23]. Donc, nous pouvons confirmer que la connaissance seulement de l'énergie d'activation ne suffit pas d'affirmer l'aptitude à la dévitrification d'un verre, à moins que, la comparaison doive se faire dans un même type ou même famille de verre.

V.3.1.2. Détermination de l'indice d'avrami « n »

Trois paliers isothermes ont été effectués à 260, 270 et 275 °C. La fraction cristallisée a été mesurée en fonction du temps. Les résultats sont donnés dans le tableau V.4 et exprimés graphiquement sur les figures V.6, V.7 et V.8. Nous trouvons des valeurs très proches de l'indice d'Avrami avec une valeur moyenne de **4,47**. En fait, l'exposant d'Avrami dépend à la fois de la géométrie des structures cristallines et du type de germination. Les valeurs fortes de n (> 4) correspondent à une croissance cristalline contrôlée par l'interface avec un taux

de nucléation croissant. La figure V.9 illustre une photo MEB montrant des cristaux très allongés (aciculaires) de stibnite.

Tableau V.4 : Données utilisées pour déterminer l'indice d'Avrami par la méthode isotherme du Sb_2S_3 vitreux, $T_{\text{iso}} = 260\text{ }^\circ\text{C}$, $270\text{ }^\circ\text{C}$ et $275\text{ }^\circ\text{C}$.

$T_{\text{iso}}\text{ (}^\circ\text{C)}$	t (s)	ln t	x (%)	ln(-ln(1-x))	n	R
260	113,16	4,7288	11,25	-2,12572	4,49	0,999
	119,76	4,78549	13,7	-1,91501		
	126,36	4,83913	16,58	-1,7077		
	132,96	4,89005	19,94	-1,50331		
	139,8	4,94021	23,94	-1,29591		
	146,4	4,98634	28,38	-1,09723		
	153	5,03044	33,38	-0,90099		
	159,6	5,07267	38,91	-0,70761		
	166,38	5,11427	45,12	-0,51079		
	172,98	5,15318	51,56	-0,3218		
	179,58	5,19062	58,3	-0,13391		
	186,36	5,22768	65,18	0,05352		
	192,96	5,26248	71,33	0,2226		
	199,56	5,29611	76,76	0,37795		
	206,16	5,32865	81,47	0,52223		
	213	5,36129	85,51	0,65841		
	219,6	5,39181	88,68	0,77868		
226,2	5,42142	91,18	0,88713			
270	70,38	4,25391	11,03	-2,14668	4,54	0,999
	74,4	4,30946	13,34	-1,94367		
	78,6	4,36437	16,18	-1,73444		
	82,8	4,41643	19,52	-1,52711		
	86,82	4,46384	23,2	-1,33194		
	91,02	4,51108	27,63	-1,12893		
	95,22	4,55619	32,65	-0,92819		
	99,18	4,59694	37,96	-0,73942		
	103,38	4,63841	44,08	-0,54258		
	107,58	4,67823	50,63	-0,34838		
	111,78	4,71653	57,42	-0,15808		
	115,8	4,75186	63,86	0,01761		
	120	4,78749	70,33	0,19477		
	124,2	4,82189	76,26	0,36326		
	128,22	4,85375	81,24	0,51488		
	132,42	4,88598	85,64	0,66306		
	136,62	4,9172	89,19	0,79962		

275	51,6	3,94352	10,9	-2,15926	4,37	0,998
	54,84	4,00442	13,18	-1,95664		
	58,02	4,06079	15,86	-1,75627		
	61,2	4,11415	19,01	-1,55663		
	64,44	4,16573	22,7	-1,35683		
	67,62	4,2139	26,96	-1,15784		
	70,8	4,25986	31,87	-0,95776		
	74,04	4,30461	37,42	-0,75774		
	77,22	4,34666	43,58	-0,55801		
	80,64	4,38999	50,62	-0,34867		
	83,82	4,42867	57,45	-0,15725		
	87	4,46591	64,16	0,02577		
	90,24	4,50247	70,45	0,1981		
	93,42	4,53711	76,08	0,35799		
	96,6	4,57058	80,96	0,50599		
	99,84	4,60357	85,05	0,6421		
	103,02	4,63492	88,38	0,7666		

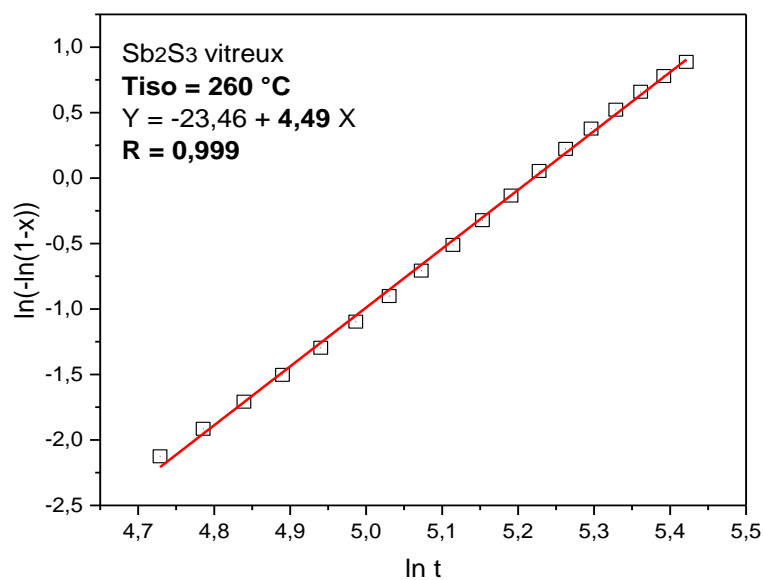


Figure V.6 : Détermination de l'indice d'Avrami du Sb₂S₃ vitreux par la méthode non isotherme à T_{iso} = 260 °C.

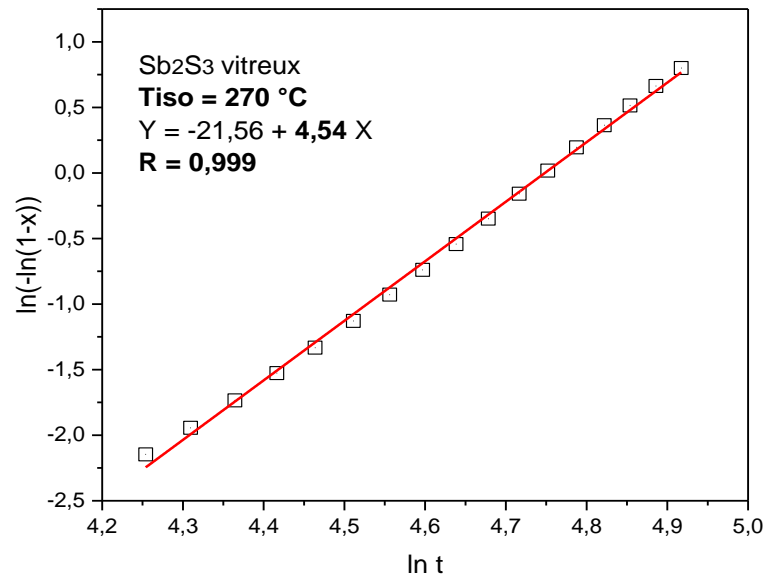


Figure V.7 : Détermination de l'indice d'Avrami du Sb₂S₃ vitreux par la méthode non isotherme à T_{iso} = 270 °C.

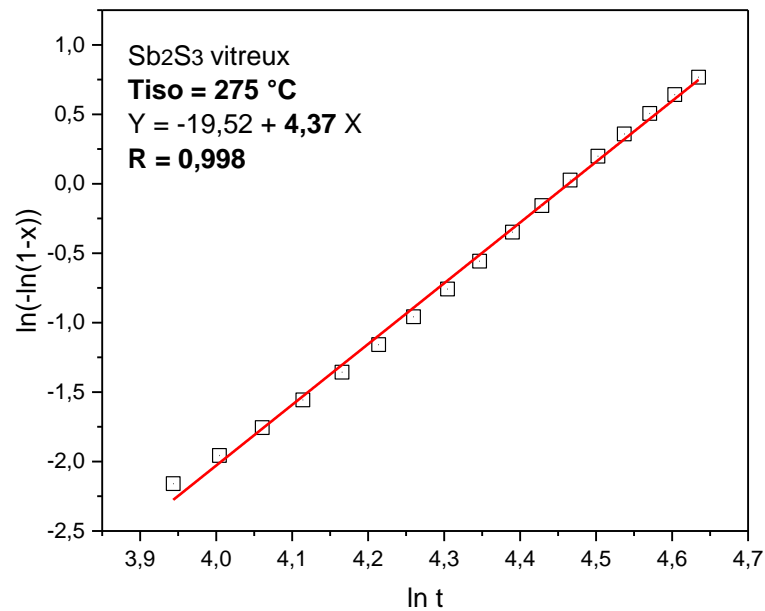


Figure V.8 : Détermination de l'indice d'Avrami du Sb₂S₃ vitreux par la méthode non isotherme à T_{iso} = 275 °C.

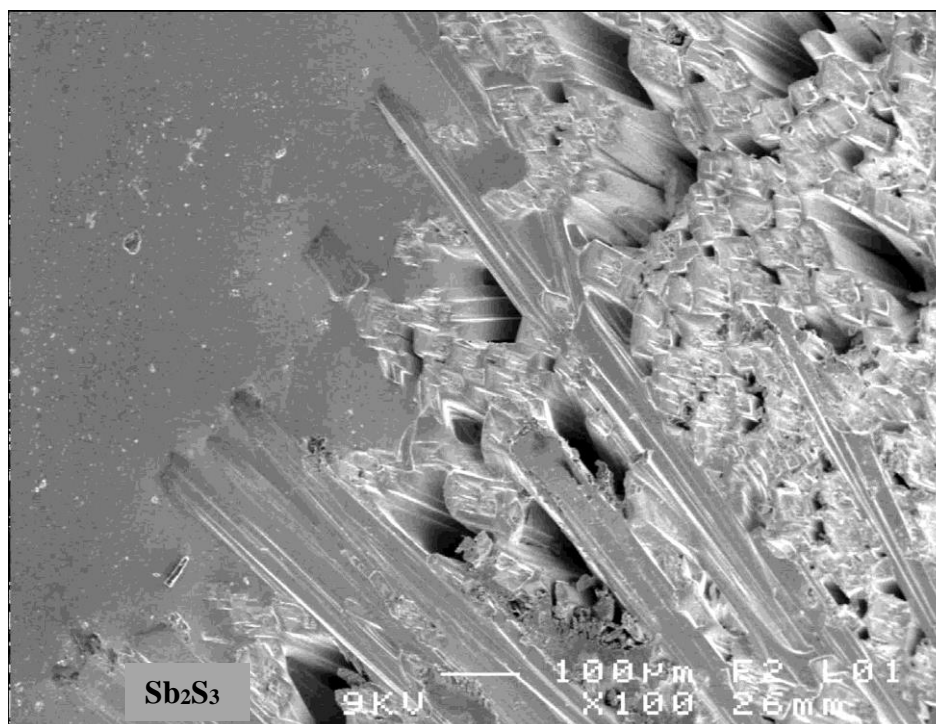


Figure V.9 : Photo MEB d'un échantillon de Sb_2S_3 partiellement dévitrifié.

V.3.2. $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_3 - (\text{Zn},\text{Ba})\text{O}$:

Dans ce système ternaire, le choix s'est porté sur la composition de grande stabilité thermique $20 \text{Sb}_2\text{S}_3 - 70 \text{Sb}_2\text{O}_3 - 10 (\text{Zn},\text{Ba})\text{O}$. Le tableau V.5 qui suit rappelle les propriétés thermiques pour cette composition.

Tableau V.5 : Températures caractéristiques, critère de stabilité thermique de la composition vitreuse $20 \text{Sb}_2\text{S}_3 - 70 \text{Sb}_2\text{O}_3 - 10 (\text{Zn},\text{Ba})\text{O}$.

T_g (°C)	T_c (°C)	T_p (°C)	T_f (°C)	$T_c - T_g$ (°C)	S (K)
275	442,7	473,8	>550	167,7	9,52

V.3.2.1. Détermination de l'énergie d'activation « E_a »

Les thermogrammes sont enregistrés pour des lois de chauffe variant entre 10 et 25 °C/mn. Les lois de chauffe donnant le plus de recouvrement des différents pics de cristallisation ont été choisis pour mener cette étude non isotherme. Avec les relations de Chen et Ozawa, il est possible de suivre le déplacement du pic de cristallisation en fonction de la loi de chauffe. Le calcul des pentes correspondantes donne respectivement les valeurs de l'énergie d'activation. Les valeurs ayant servi au tracé des droites sont rassemblées dans le tableau V.6. Les tracés sont représentés sur la figure V.10.

Les valeurs de l'énergie d'activation obtenues sont :

Chen : $E_a = 186,65 \text{ kJ/mol} = 44,65 \text{ kcal/mol}$.

Ozawa: $E_a = 197,46 \text{ kJ/mol} = 47,24 \text{ kcal/mol}$.

Les deux méthodes donnent des valeurs proches. La valeur relativement faible de l'énergie d'activation est en bon accord avec la stabilité thermique prévue par le critère $T_c - T_g$.

Tableau V.6 : Paramètres nécessaires pour le calcul de l'énergie d'activation par les méthodes de Chen et Ozawa pour la composition 20 $\text{Sb}_2\text{S}_3 - 70 \text{Sb}_2\text{O}_3 - 10 (\text{Zn,Ba})\text{O}$.

α (K/min)	T_p (K)	$10^3/T_p$ (K ⁻¹)	$\text{Ln}(T_p^2/\alpha)$	$\text{Ln } \alpha$
10	567	1,7637	10,3781	2,30259
15	573	1,7452	9,9937	2,70805
20	578	1,7301	9,7234	2,99573
25	580	1,7241	9,5072	3,21888

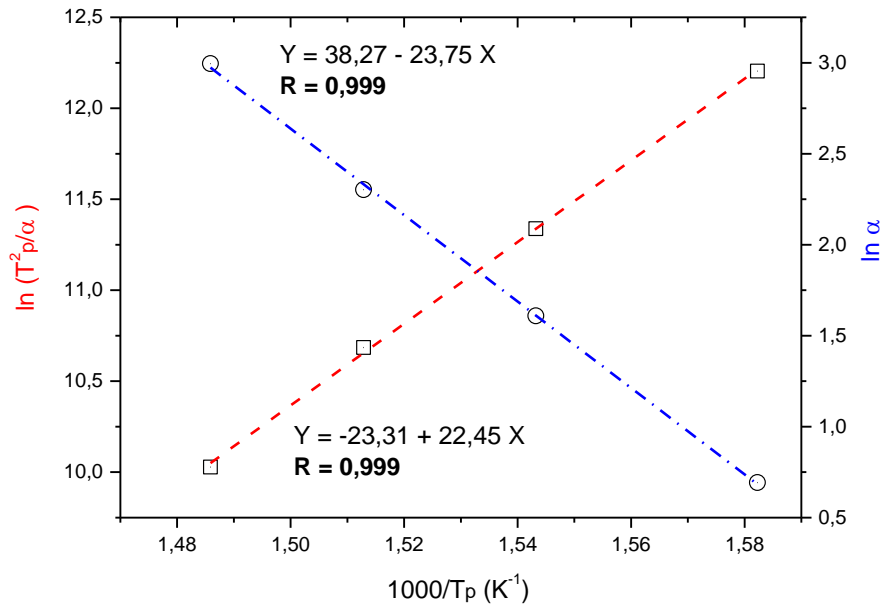


Figure V.10 : Détermination de l'énergie d'activation suivant les méthodes non isothermes de Chen et Ozawa de la composition $20 \text{ Sb}_2\text{S}_3 - 70 \text{ Sb}_2\text{O}_3 - 10 (\text{Zn}, \text{Ba})\text{O}$.

V.3.2.2. Détermination de l'indice d'avrami « n »

Quatre paliers isothermes ont été effectués à **410**, **415**, **420** et **430** °C. La procédure de cristallisation isotherme est illustrée sur la figure V.11. L'allure du pic de cristallisation dépend de la température isotherme ; en augmentant la température, le pic de cristallisation devient plus étroit traduisant ainsi une cinétique rapide de dévitrification.

Nous avons mesuré la fraction cristallisée en fonction du temps. Les résultats sont donnés dans les tableaux V.7 et V.8 et exprimés graphiquement sur les figures V.12 à V.15. Nous trouvons une valeur décroissante de l'indice d'Avrami de **3,304** à 410 °C jusqu'à **1,074** à 430 °C. Ceci semble traduire une variation du taux de nucléation en fonction de la température isotherme. En fait, l'exposant d'Avrami dépend à la fois de la géométrie des structures cristallines et du type de germination. Les valeurs faibles de n correspondent à une croissance de cristaux contrôlée par diffusion avec un nombre de germes décroissant. La figure V.16 montre une photo MEB d'un échantillon dévitrifié.

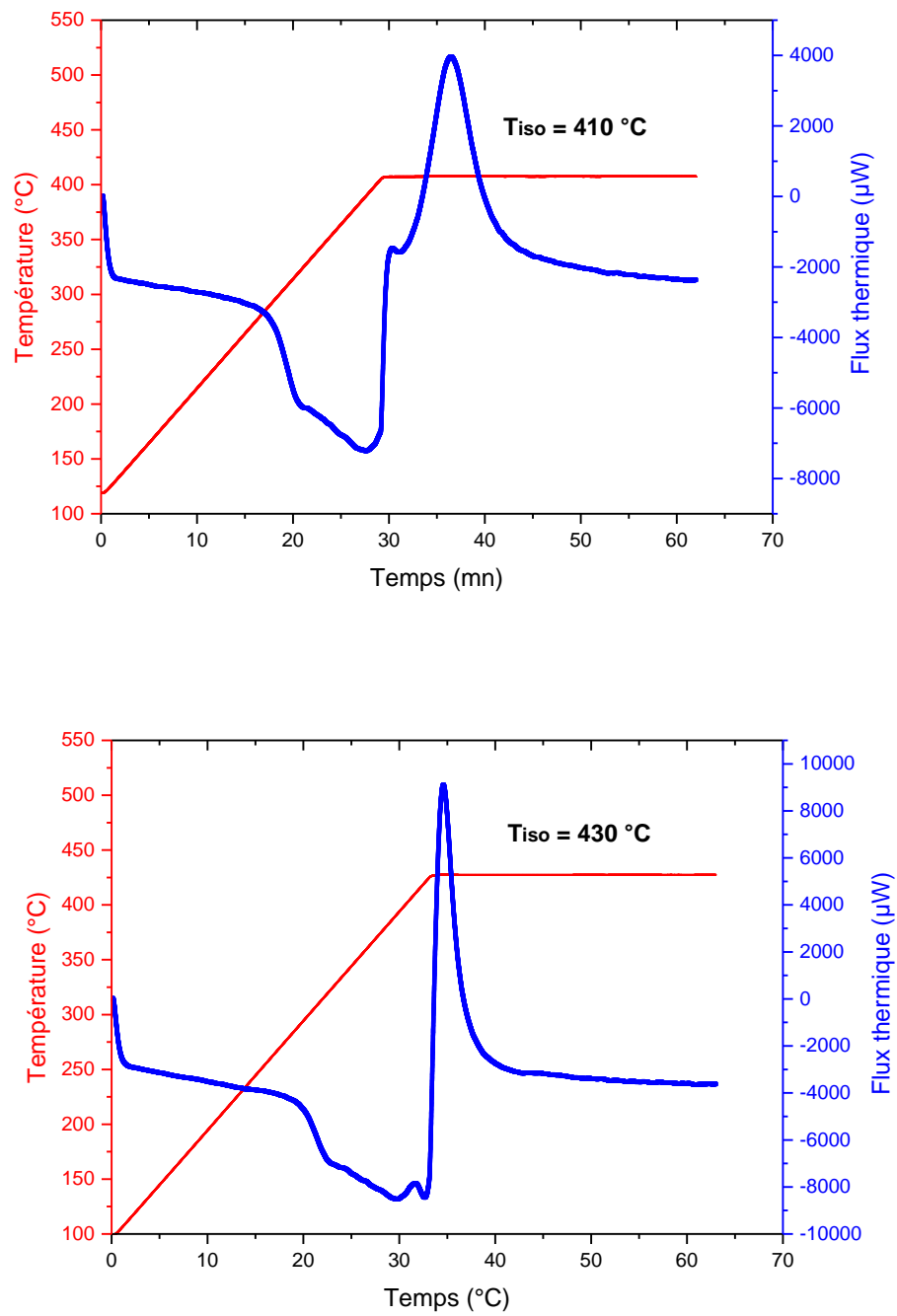


Figure V.11 : Thermogrammes DSC de la procédure de cristallisation isotherme à $T_{iso} = 410 \text{ °C}$ et 430 °C .

Tableau V.7 : Données utilisées pour déterminer l'indice d'Avrami par la méthode isotherme du verre 20 Sb₂S₃ – 70 Sb₂O₃ – 10 (Zn,Ba)O, **T_{iso} = 410 °C et 415 °C.**

T_{iso} (°C)	t (s)	ln t	x (%)	ln(-ln(1-x))	n	R
410	221,58	5,40078	11,39	-2,11258	3,038	0,996
	246,18	5,50606	16,13	-1,73783		
	270,78	5,60131	21,85	-1,40023		
	295,62	5,68907	28,53	-1,09096		
	320,22	5,76901	35,86	-0,81117		
	344,82	5,84302	43,53	-0,55956		
	369,42	5,91193	51,16	-0,33321		
	394,02	5,9764	58,4	-0,13117		
	418,62	6,03696	64,99	0,04835		
	443,4	6,09447	70,81	0,20811		
	468	6,14847	75,72	0,34749		
	492,6	6,1997	79,85	0,47123		
	517,2	6,24843	83,25	0,58041		
	541,8	6,2949	86,05	0,67788		
	566,4	6,3393	88,36	0,7658		
	591	6,38182	90,27	0,84585		
415	130,38	4,87045	10,27	-2,22225	2,303	0,999
	156,6	5,05369	14,96	-1,81986		
	182,58	5,20719	20,65	-1,46403		
	208,62	5,34051	27,28	-1,14396		
	234,78	5,45865	34,63	-0,85541		
	260,82	5,56383	42,34	-0,59673		
	286,98	5,65941	50,12	-0,36305		
	313,02	5,74627	57,51	-0,1556		
	339,18	5,82653	64,31	0,02985		
	365,22	5,9005	70,29	0,19366		
	391,38	5,96968	75,5	0,3411		
	417,42	6,03409	79,85	0,47123		
	443,4	6,09447	83,5	0,58879		
	469,62	6,15192	86,55	0,69624		
	495,6	6,20577	89,05	0,79382		
	521,82	6,25732	91,16	0,8862		

Tableau V.8 : Données utilisées pour déterminer l'indice d'Avrami par la méthode isotherme du verre 20 Sb₂S₃ – 70 Sb₂O₃ – 10 (Zn,Ba)O, **T_{iso} = 420 °C et 430 °C.**

T_{iso} (°C)	t (s)	ln t	x (%)	ln(-ln(1-x))	n	R
420	65,4	4,18052	8,72	-2,39428	1,697	0,999
	87,18	4,46797	13,27	-1,94932		
	109,02	4,69153	18,7	-1,57492		
	130,8	4,87367	24,88	-1,25147		
	152,58	5,02769	31,62	-0,96735		
	174,42	5,16147	38,62	-0,71726		
	196,2	5,27913	45,58	-0,49686		
	217,98	5,3844	52,23	-0,30277		
	239,82	5,47989	58,39	-0,13144		
	261,6	5,56682	63,92	0,01925		
	283,38	5,64679	68,8	0,15251		
	305,22	5,72103	73,05	0,27093		
	327	5,78996	76,74	0,37736		
	348,78	5,85444	79,91	0,47309		
	370,62	5,91518	82,64	0,56019		
	392,4	5,97228	84,98	0,63963		
	414,18	6,0263	86,99	0,71268		
	436,02	6,07769	88,71	0,7799		
	457,8	6,12643	90,21	0,84321		
	479,58	6,17291	91,49	0,90176		
430	18,6	2,92316	8,973	-2,36431	1,074	0,995
	37,2	3,61631	18,39	-1,59347		
	55,8	4,02177	29,18	-1,06413		
	74,4	4,30946	39,76	-0,67957		
	93	4,5326	49,07	-0,39346		
	111,6	4,71492	56,73	-0,17708		
	130,2	4,86907	62,86	-0,00957		
	148,8	5,0026	67,77	0,12423		
	167,4	5,12039	71,75	0,23434		
	186	5,22575	75,03	0,3275		
	204,6	5,32106	77,79	0,40855		
	223,2	5,40807	80,13	0,47993		
	241,8	5,48811	82,13	0,54351		
	260,4	5,56222	83,86	0,60096		
	279	5,63121	85,38	0,65377		
	297,6	5,69575	86,71	0,70219		
	316,2	5,75637	87,87	0,74645		
	334,8	5,81353	88,93	0,78888		
	353,4	5,8676	89,88	0,82884		
	372	5,91889	90,75	0,86733		

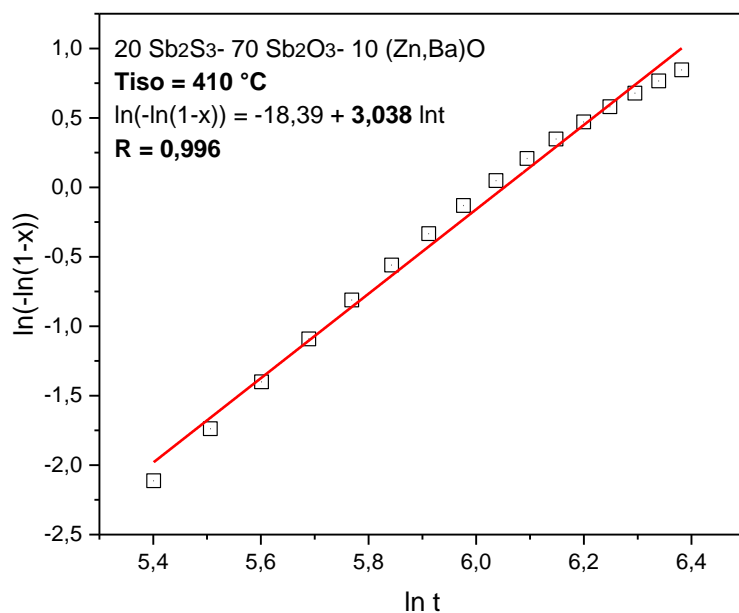


Figure V.12 : Détermination de l'indice d'Avrami du verre 20 Sb₂S₃ – 70 Sb₂O₃ – 10 (Zn,Ba)O par la méthode non isotherme à T_{iso} = **410 °C**.

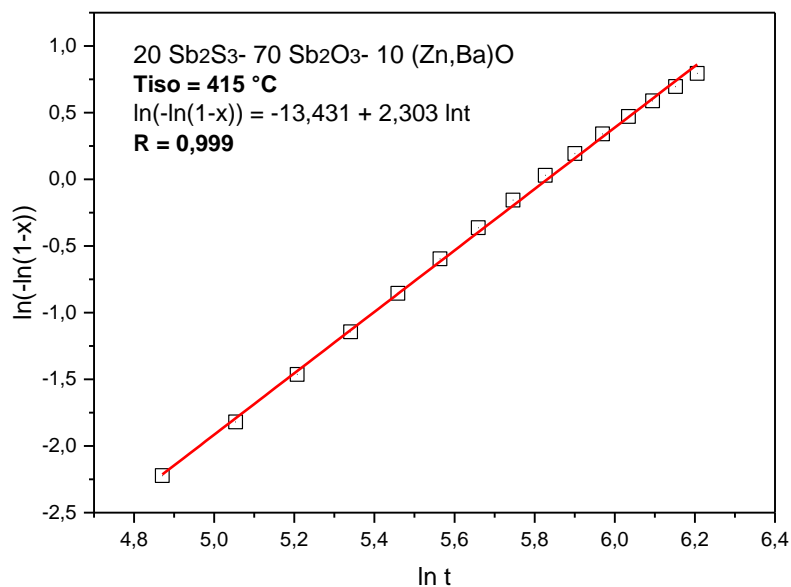


Figure V.13 : Détermination de l'indice d'Avrami du verre 20 Sb₂S₃ – 70 Sb₂O₃ – 10 (Zn,Ba)O par la méthode non isotherme à T_{iso} = **415 °C**.

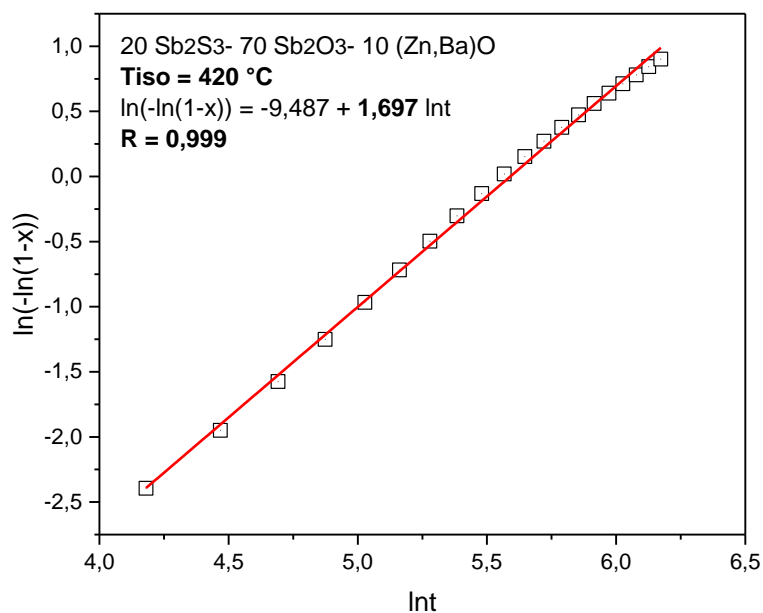


Figure V.14 : Détermination de l'indice d'Avrami du verre 20 Sb₂S₃ – 70 Sb₂O₃ – 10 (Zn,Ba)O par la méthode non isotherme à T_{iso} = 420 °C.

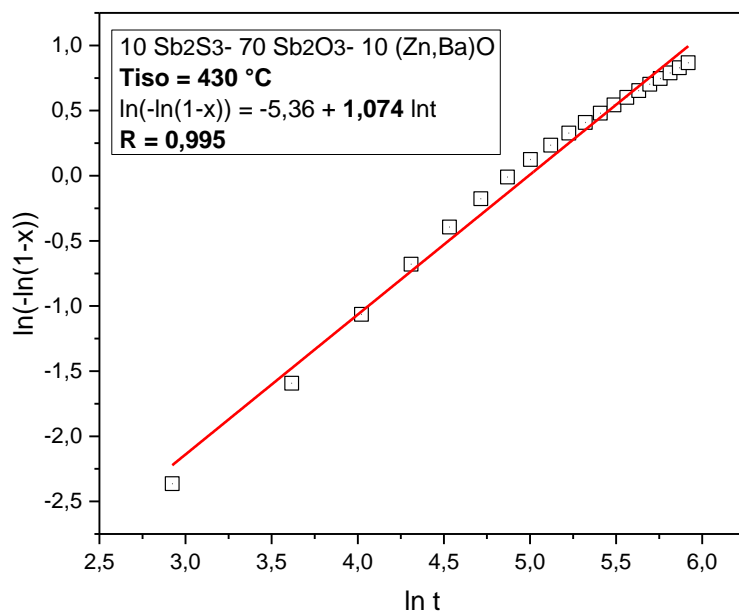


Figure V.15 : Détermination de l'indice d'Avrami du verre 20 Sb₂S₃ – 70 Sb₂O₃ – 10 (Zn,Ba)O par la méthode non isotherme à T_{iso} = 430 °C.

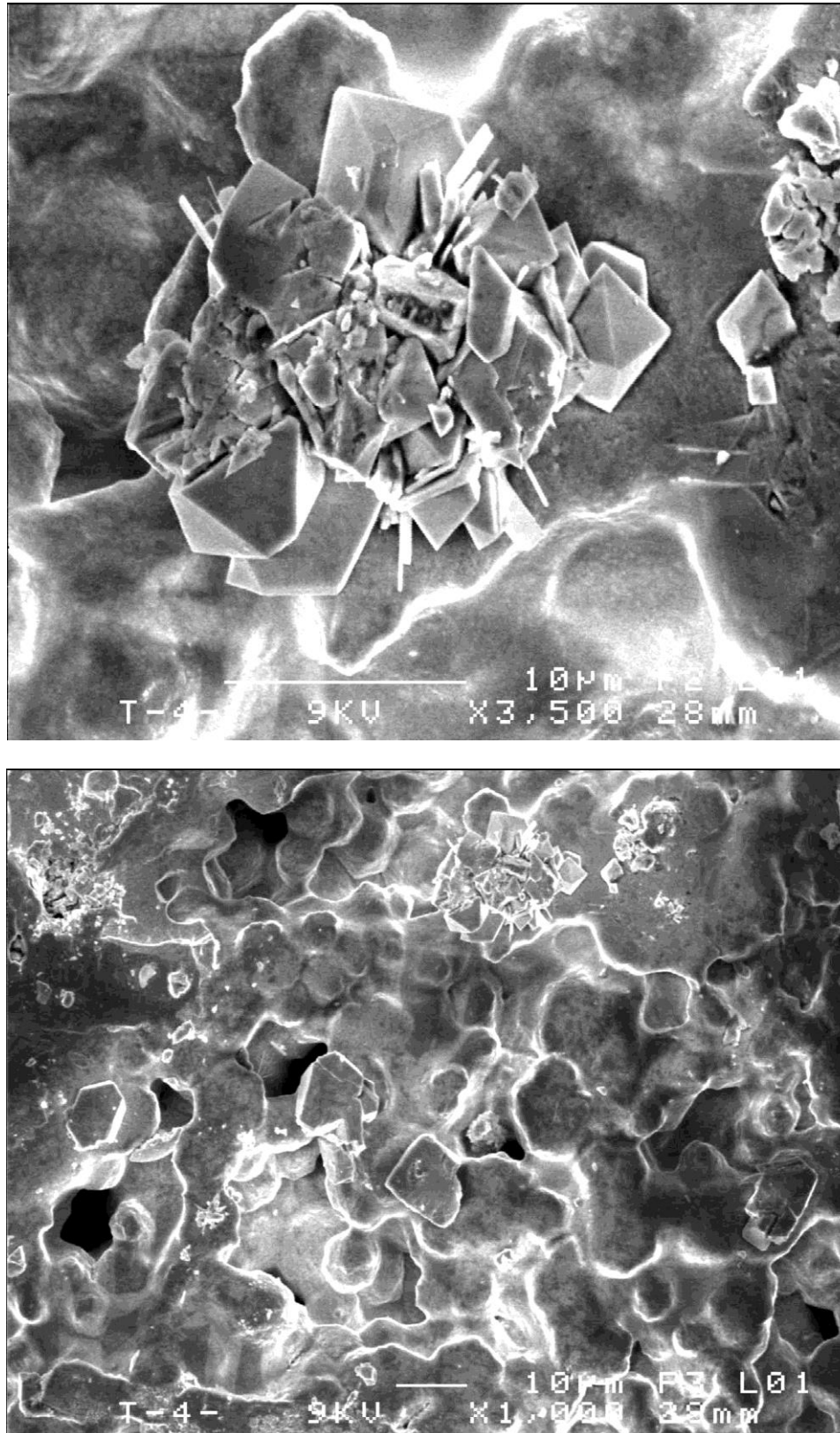


Figure V.16 : Photo MEB d'un échantillon de 20 Sb_2S_3 – 70 Sb_2O_3 – 10 (Zn,Ba)O dévitrifié.

V.3.3. Système Sb_2S_3 - Sb_2O_3 – NaPO_3 :

La composition vitreuse **05 Sb_2S_3 - 75 Sb_2O_3 - 20 NaPO_3** de grande stabilité thermique a été choisie pour l'étude de la dévitrification dans ce système ternaire. Le tableau V.9 suivant rappelle ses propriétés thermiques.

Tableau V.9 : Températures caractéristiques et critères de stabilité thermique de verre de composition (% molaire) : **05 Sb_2S_3 - 75 Sb_2O_3 - 20 NaPO_3** .

T_g (°C)	T_c (°C)	T_p (°C)	$T_c - T_g$ (°C)	S (K)
286	424	452	138	7,01

V.3.3.1. Détermination de l'énergie d'activation « E_a »

Les thermogrammes sont enregistrés pour des lois de chauffe variant entre 02 et 30 °C/mn. Avec les relations de Chen et Ozawa, il est possible de suivre le déplacement du pic de cristallisation en fonction de la loi de chauffe. Le tableau V.10 rassemble les données ayant servi au tracé graphique des droites (figure V.17).

Tableau V.10 : Paramètres nécessaires pour le calcul de l'énergie d'activation par les méthodes de Chen et Ozawa pour la composition **05 Sb_2S_3 - 75 Sb_2O_3 - 20 NaPO_3** .

α (K/min)	T_p (K)	$10^3/T_p$ (K ⁻¹)	$\text{Ln}(T_p^2/\alpha)$	$\text{Ln } \alpha$
02	686,2	1,4573	12,36919	0,69315
05	706,6	1,41523	11,51149	1,60944
10	725,4	1,37855	10,87086	2,30259
15	741,5	1,34862	10,5093	2,70805
20	748,2	1,33654	10,23961	2,99573
25	757,6	1,31996	10,04144	3,21888
30	761,6	1,31303	9,86965	3,4012

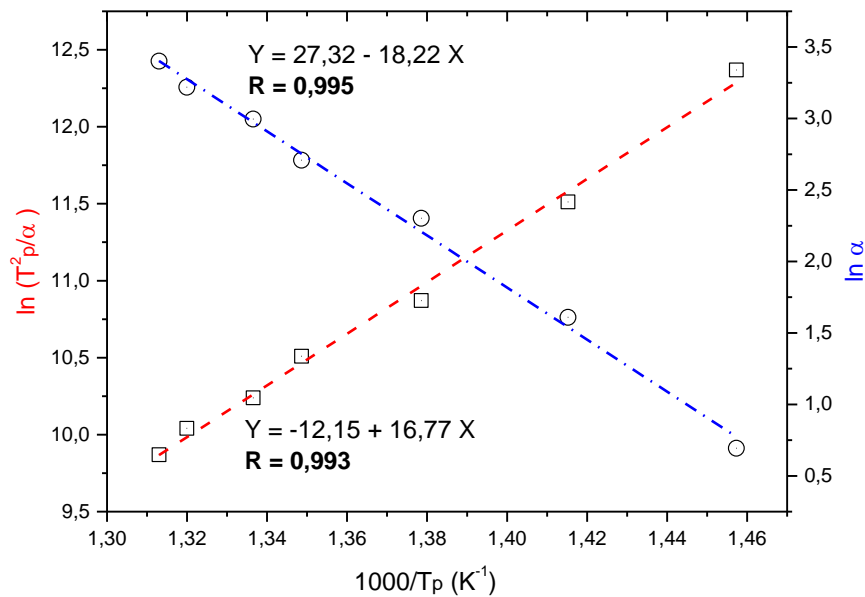


Figure V.17 : Détermination de l'énergie d'activation suivant les méthodes non isothermes de Chen et Ozawa du verre $05 \text{ Sb}_2\text{S}_3 - 75 \text{ Sb}_2\text{O}_3 - 20 \text{ NaPO}_3$.

Les droites ont été représentées ; l'énergie d'activation en a été déduite :

$$E_a (\text{Chen}) = 139,43 \text{ kJ/mol} = 33,36 \text{ kcal/mol}$$

$$E_a (\text{Ozawa}) = 151,48 \text{ kJ/mol} = 36,24 \text{ kcal/mol}$$

V.3.3.2. Détermination de l'indice d'avrami « n »

Deux paliers isothermes ont été effectués à 400 et 410 °C. Nous avons mesuré la fraction cristallisée en fonction du temps. Les résultats sont donnés dans le tableau V.11 et exprimés graphiquement sur les figures V.18 et V.19. Nous trouvons une valeur faiblement décroissante de l'indice d'Avrami de **2,54** à 400 °C jusqu'à **2,14** à 410 °C. Ceci semble traduire une croissance cristalline contrôlée par diffusion avec un taux de nucléation croissant à 400 °C et un taux de nucléation décroissant à 410 °C. La figure V.20 montre une photo MEB d'un échantillon partiellement dévitrifié.

Tableau V.11 : Données utilisées pour déterminer l'indice d'Avrami par la méthode isotherme du verre 05 Sb₂S₃ – 75 Sb₂O₃ – 20 NaPO₃, **T_{iso} = 400 °C et 410 °C.**

T_{iso} (°C)	t (s)	ln t	x (%)	ln(-ln(1-x))	n	R
400	449,22	6,10751	9,436	-2,31149	2,54	0,999
	598,8	6,39493	17,59	-1,64267		
	748,62	6,61823	28,04	-1,11152		
	898,2	6,80039	40,14	-0,66716		
	1047,78	6,95443	53,17	-0,27622		
	1197,42	7,08792	66,14	0,07968		
	1347,18	7,20577	78,06	0,41664		
	1496,82	7,3111	87,13	0,71797		
	1646,4	7,40635	93,17	0,98725		
410	135	4,90527	9,295	-2,32731	2,14	0,999
	179,82	5,19196	15,96	-1,74941		
	224,82	5,4153	23,92	-1,29688		
	269,58	5,59687	32,76	-0,92407		
	314,58	5,75124	42,05	-0,60589		
	359,4	5,88444	51,54	-0,32237		
	404,4	6,0024	60,76	-0,0667		
	449,22	6,10751	69,29	0,16601		
	493,98	6,2025	76,92	0,38268		
	538,98	6,28968	83,52	0,58946		
	583,8	6,36956	88,85	0,7856		
	628,8	6,44381	93,02	0,97912		

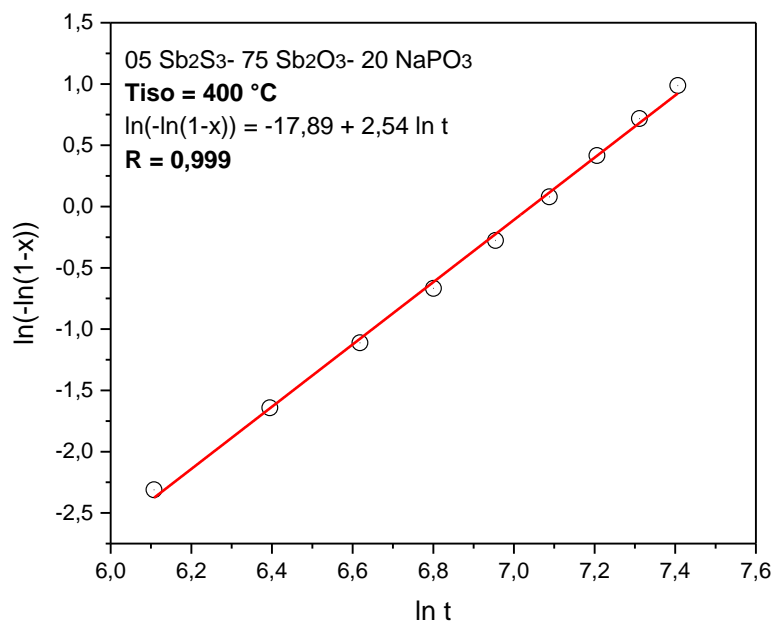


Figure V.18 : Détermination de l'indice d'Avrami par la méthode non isotherme du verre 05 Sb₂S₃ – 75 Sb₂O₃ – 20 NaPO₃ à T_{iso} = 400 °C.

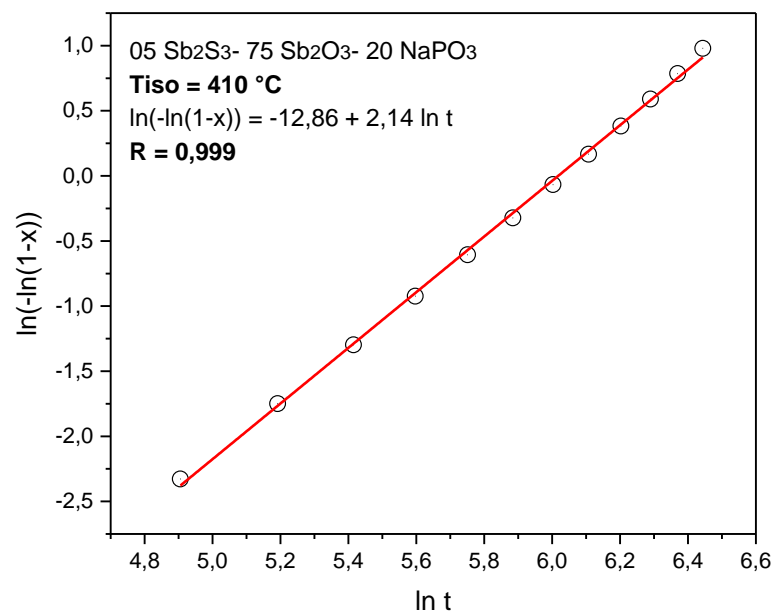


Figure V.19 : Détermination de l'indice d'Avrami par la méthode non isotherme du verre 05 Sb₂S₃ – 75 Sb₂O₃ – 20 NaPO₃ à T_{iso} = 410 °C.

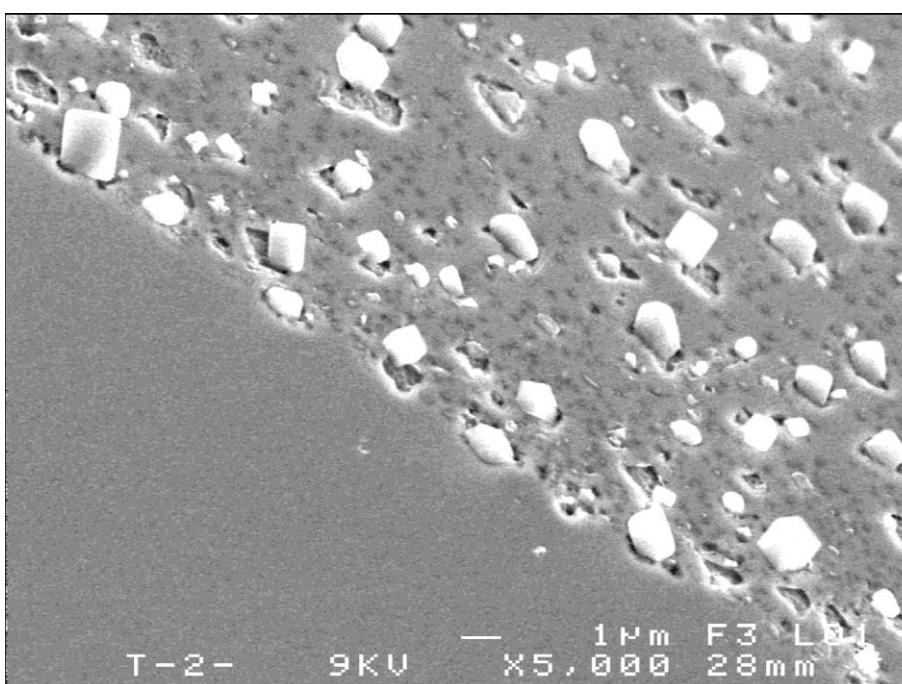
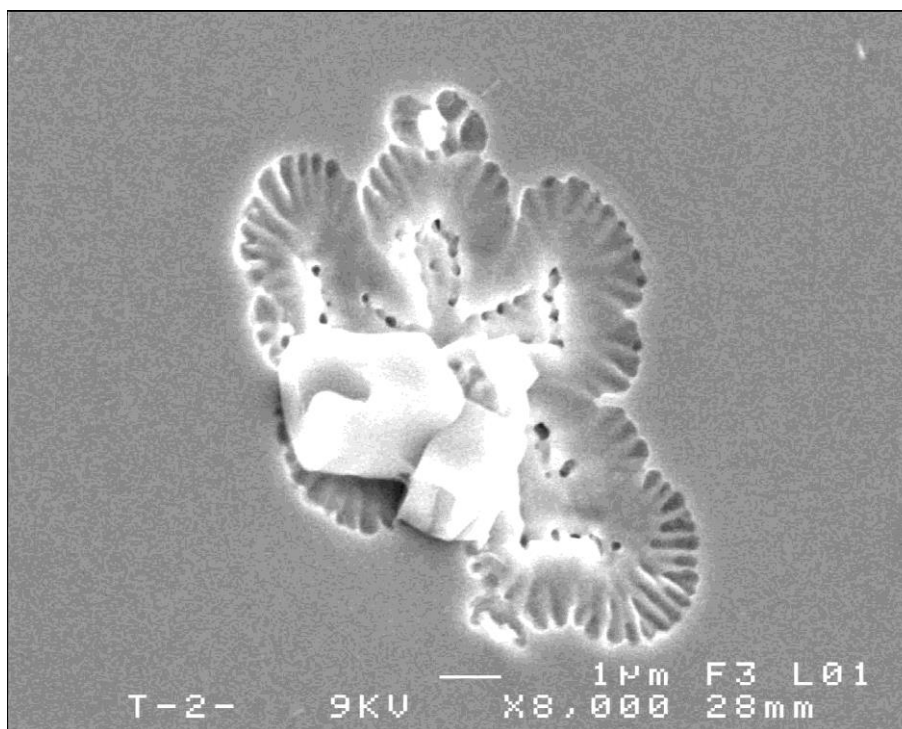


Figure V.20 : Photo MEB d'un échantillon de $05 \text{ Sb}_2\text{S}_3 - 75 \text{ Sb}_2\text{O}_3 - 20 \text{ NaPO}_3$ partiellement dévitrifié.

Il est important de noter que l'on suppose qu'il n'existe pas de germes avant le traitement thermique. Si c'est probablement vrai lorsque l'on part du liquide, c'est inexact dans le cas d'un échantillon vitreux qui a déjà créé un nombre non négligeable de nuclei avant de se solidifier. L'utilisation du tableau V.1 devient plus délicate.

L'évolution de la valeur de n suivant les conditions de mesure soulève un problème dans la mesure où l'on peut envisager différentes hypothèses :

- ✎ Le mécanisme de nucléation varie.
- ✎ Le mécanisme de croissance cristalline évolue.
- ✎ La relation de base d'Avrami sur laquelle se fonde le calcul n'est pas valable ; par exemple une fraction cristalline constante au maximum de pic de cristallisation.
- ✎ La mesure est faussée par des facteurs extrinsèques non identifiées ; la contamination par l'humidité et par les parois internes de la cellule de mesure peut être à l'origine de germes supplémentaires.

V.4. CONCLUSION :

Les procédures isothermes et non isothermes ont été utilisées pour l'étude de la dévitrification des compositions vitreuses.

La dévitrification de Sb_2S_3 vitreux préparé par hypertrempe a été étudiée. Nous avons pu déterminer la valeur de l'exposant d'avrami ($n = 4,47$) et celle de l'énergie d'activation apparente à la cristallisation (E_a entre **42** et **44** kcal/mol).

La dévitrification des deux compositions vitreuses $20 \text{ Sb}_2\text{S}_3 - 70 \text{ Sb}_2\text{O}_3 - 10 (\text{Zn}, \text{Ba})\text{O}$ ($T_c - T_g = 167,7 \text{ }^\circ\text{C}$) et $05 \text{ Sb}_2\text{S}_3 - 75 \text{ Sb}_2\text{O}_3 - 20 \text{ NaPO}_3$ ($T_c - T_g = 138 \text{ }^\circ\text{C}$) a été étudiée. Nous avons trouvé, pour la première, une valeur fortement décroissante de l'indice d'Avrami de **3,303** à **1,074** avec une valeur E_a entre **44** et **47** kcal/mol. Pour la deuxième, une valeur faiblement décroissante de l'indice d'Avrami de **2,54** à **2,14** avec une valeur E_a entre **33** et **36** kcal/mol. Ceci confirme une variation du mécanisme de la croissance cristalline en fonction de la température isotherme et de la composition chimique.

Références bibliographiques

- [1] N. Kolmogorov, The statistics of crystal growth in metals, *Isvestiia Akademii Nauk SSSR-Seriia Matematicheskaia*, 1 (1937) 333-359.
- [2] W.A. Johnson, Reaction kinetics in process of nucleation and growth, *Transaction of AIME*, 135 (1939) 416-458.
- [3] W. A. Johnson, K. F. Mehl, *Trans. Am. Inst. Min. Eng.* 135 (1981) 315.
- [4] M. Avrami, Kinetics of Phase Change. I General Theory, *The Journal of Chemical Physics*, 7 (1939) 1103-1112.
- [5] M. Avrami, Kinetics of phase change. II Transformation-time relations for random distribution of nuclei, *The Journal of Chemical Physics*, 8 (1940) 212-224.
- [6] M. Avrami, Granulation, Phase Change, and Microstructure Kinetics of Phase Change. III, *The Journal of Chemical Physics*, 9 (1941) 177-184.
- [7] J. Christian, *The Theory of Transformations in Metals and Alloys* Pergamon, in, Oxford, 1975.
- [8] K. Kelton, Numerical model for isothermal and non-isothermal crystallization of liquids and glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 163 (1993) 283-296.
- [9] T. Pradell, D. Crespo, N. Clavaguera, M. Clavaguera-Mora, Diffusion controlled grain growth in primary crystallization: Avrami exponents revisited, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 10 (1998) 3833.
- [10] H. Yinnon, D.R. Uhlmann, Applications of thermoanalytical techniques to the study of crystallization kinetics in glass-forming liquids, part I: theory, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 54 (1983) 253-275.
- [11] T. Ozawa, A new method of analyzing thermogravimetric data, *Bulletin of the chemical society of Japan*, 38 (1965) 1881-1886.
- [12] T. Ozawa, Kinetics of non-isothermal crystallization, *Polymer*, 12 (1971) 150-158.
- [13] T. Kemeny, J. Šesták, Comparison of crystallization kinetics determined by isothermal and non-isothermal methods, *Thermochimica acta*, 110 (1987) 113-129.
- [14] M. Abramowitz, I. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions* Dover (New York), in, 1972.
- [15] C. Doyle, Estimating isothermal life from thermogravimetric data, *Journal of Applied Polymer Science*, 6 (1962) 639-642.

- [16] J. Augis, J. Bennett, Calculation of the Avrami parameters for heterogeneous solid state reactions using a modification of the Kissinger method, *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 13 (1978) 283-292.
- [17] H.S. Chen, A method for evaluating viscosities of metallic glasses from the rates of thermal transformations, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 27 (1978) 257-263.
- [18] N.P. Bansal, A.J. Bruce, R.H. Doremus, C. Moynihan, The influence of glass composition on the crystal growth kinetics of heavy metal fluoride glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 70 (1985) 379-396.
- [19] J.W. Christian, *The theory of transformation in metals and alloys*, 2nd Ed., Pergamon, (New York), in, 1971.
- [20] S. De la Parra, L. Torres-Gonzalez, L. Torres-Martí, E. Sánchez, Crystallization kinetics and phase transformation of $x\text{Li}_2\text{S} - (1-x)\text{Sb}_2\text{S}_3$, $x = 0-0.17$ glass, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 329 (2003) 104-107.
- [21] M.T. Soltani, *Elaboration et étude de nouveaux matériaux pour application optronique dans les systèmes $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O-XO}$* , in, Université de Biskra, 2005.
- [22] M. Poulain, Overview of crystallization in fluoride glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 140 (1992) 1-9.
- [23] A. Boutarfaia, M. Poulain, Devitrification of fluoroindate glasses, *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 3 (1998) 851-859.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit a été consacré à l'exploration de l'état vitreux dans de nouveaux systèmes inédits à base de sulfure d'antimoine Sb_2S_3 et d'oxysulfure d'antimoine $\text{Sb}_2\text{S}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3$.

Les domaines vitreux dans différents systèmes binaires à base de sulfure d'antimoine ont été définis : $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-PbO}$, $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{O}$, $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-SnO}$, $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-ZnO}$, $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-(Zn,Ba)O}$, $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-In}_2\text{O}_3$, $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ et $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_3$. Le caractère vitreux des phases obtenues est vérifié par diffraction des rayons X sur poudre et calorimétrie différentielle à balayage.

L'évolution des propriétés des verres (températures caractéristiques, critères de stabilité thermique et masse volumique) dans les systèmes binaires $(100\text{-X}) \text{Sb}_2\text{S}_3 \text{-X M}_m\text{O}_n$ a été suivi et interprété. Dans certains systèmes, l'évolution linéaire de la température de transition vitreuse T_g et de la masse volumique, suggèrent une variation monotone de la structure en fonction de la composition. Le système binaire $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_3$ possède le domaine vitreux le plus large parmi les systèmes binaires étudiés dans ce chapitre, il présente une bonne résistance vis-à-vis de la dévitrification lors de la coulée. Ces résultats nous ont donc conduit à choisir le système $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_3$ comme composition de base pour poursuivre une étude sur des verres ternaires à base d'oxysulfure d'antimoine $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{M}_m\text{O}_n$.

L'état vitreux dans différents systèmes ternaires à base de d'oxysulfure d'antimoine a été exploré : $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$, $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_3 - (\text{Zn,Ba})\text{O}$, $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$ et $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{NaPO}_3$. Le caractère vitreux des phases obtenues est vérifié par diffraction des rayons X sur poudre et calorimétrie différentielle à balayage.

L'évolution des propriétés des verres (températures caractéristiques, critères de stabilité thermique et masse volumique) dans ces systèmes ternaires a été suivie et interprété. Dans certains systèmes, l'évolution linéaire de la température de transition vitreuse T_g et de la masse volumique, suggèrent une variation monotone de la structure en fonction de la composition. Les compositions vitreuses dans le système ternaire $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{NaPO}_3$

possèdent une grande stabilité thermique ; en effet, nous avons pu élaborer des échantillons massifs de plusieurs millimètres d'épaisseur.

L'étude menée par diffusion Micro-Raman et par MAS-RMN de certaines compositions dans le système ternaire $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{NaPO}_3$ confirme la structure en chaîne des entités pyramidales à base trigonale $\text{Sb}(\text{S},\text{O})_3$ liées par des ponts Sb-S-Sb et/ou Sb-O-Sb. Selon le rapport S/O, ces verres adoptent la structure de la stibine et celle de la variété valentinite de l'oxyde d'antimoine. L'étude des compositions vitreuses par résonance magnétique nucléaire de ^{31}P confirme la rupture des chaînes linéaires de tétraèdres $\text{O}=\text{PO}_3$ (sites Q^2) et identifie la formation parallèle de tétraèdres $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ (sites Q^1) et PO_4^{3-} (sites Q^0). Aucune liaison P-S n'a été relevée sur les spectres MAS-RMN, ceci en accord avec le problème d'immiscibilité entre le sulfure d'antimoine et le métaphosphate de sodium.

Les procédures isothermes et non isothermes ont été utilisées pour l'étude de la dévitrification des compositions vitreuses. La dévitrification de Sb_2S_3 vitreux préparé par hypertrempe a été étudiée. Nous avons pu déterminer la valeur de l'exposant d'avrami ($n = 4,47$) et celle de l'énergie d'activation apparente à la cristallisation (E_a entre **42** et **44** kcal/mol). La dévitrification des deux compositions vitreuses $20 \text{ Sb}_2\text{S}_3 - 70 \text{ Sb}_2\text{O}_3 - 10 (\text{Zn},\text{Ba})\text{O}$ ($T_c - T_g = 167,7 \text{ }^\circ\text{C}$) et $05 \text{ Sb}_2\text{S}_3 - 75 \text{ Sb}_2\text{O}_3 - 20 \text{ NaPO}_3$ ($T_c - T_g = 138 \text{ }^\circ\text{C}$) a été étudiée. Nous avons trouvé, pour la première, une valeur fortement décroissante de l'indice d'Avrami de **3,303** à **1,074** avec une valeur E_a entre **44** et **47** kcal/mol. Pour la deuxième, une valeur faiblement décroissante de l'indice d'Avrami de **2,54** à **2,14** avec une valeur E_a entre **33** et **36** kcal/mol. Ceci confirme une variation du mécanisme de la croissance cristalline en fonction de la température isotherme et de la composition chimique.

Une étude complémentaire faisant appel à d'autres moyens d'analyse sera nécessaire pour affiner le modèle structural et lui apporter une base quantitative.

ملخص

تمت دراسة الحالة الزجاجية في الأنظمة الثنائية $Sb_2S_3-M_mO_n$ و الأنظمة الثلاثية $Sb_2S_3-Sb_2O_3-M_mO_n$. المميزات الحرارية درست بواسطة المسح التفاضلي الحراري، حسب التركيب الكيميائي للمادة الزجاجية، درجة التحول الزجاجي T_g تتغير بين $(190-290\text{ }^\circ\text{C})$ ودرجة بداية التبلور T_c بين 243 و $442\text{ }^\circ\text{C}$ قيم معيار الاستقرار T_c-T_g محصورة بين $(23-170\text{ }^\circ\text{C})$ ، في الواقع استطعنا تحضير عينات ذات سمك يصل إلى 1cm دون فقدان الخاصية الزجاجية. تم قياس الخصائص البصرية للعينات الزجاجية المعدة. غالبا تظهر سوداء، والامتصاص الموافق لطاقة الفونات للأشعة تحت الحمراء يمتد إلى حوالي 12 ميكرون. **كلمات دالة:** زجاج أكسيد كبريتيد الانتيموان، درجات حرارة مميزة، الاستقرار الحراري، الخصائص الفيزيائية و الكيميائية، البنية المحلية.

Résumé

Nouveaux verres d'oxysulfure d'antimoine ont été préparés et caractérisés. L'état vitreux a été exploré dans les systèmes binaires $Sb_2S_3-M_mO_n$ et dans les systèmes ternaires $Sb_2S_3-Sb_2O_3-M_mO_n$ ($M = Cu^{+1}, Pb^{+2}, Sn^{+2}, Zn^{+2}, Ba^{+2}, In^{+3}, Bi^{+3}, V^{+5}$ et PO_3^-). Selon la composition et la nature du cation M, la température de transition vitreuse, T_g , se situe entre 190 et 290 °C, la température de cristallisation, T_c , se situe entre 243 et 442 °C et le facteur de stabilité T_c-T_g est compris entre 23 et 170 °C. Les propriétés optiques des verres élaborés ont été mesurées. Ils apparaissent généralement noirs, la coupure multi phonon de l'absorption infrarouge s'étend jusqu'à environ 12 μm . La structure locale des verres dans le système $Sb_2S_3-Sb_2O_3-NaPO_3$ a été discuté en se basant sur les mesures par spectroscopie micro Raman et MAS RMN du ^{31}P .

Mots clés : Verres Oxysulfure d'antimoine, températures caractéristiques, stabilité thermique, dévitrification, propriétés physicochimiques, structure locale.

Abstract

New antimony oxysulphide glasses have been prepared and characterized. The vitreous state has been explored in the binary $Sb_2S_3-M_mO_n$ and the ternary $Sb_2S_3-Sb_2O_3-M_mO_n$ ($M = Cu^{+1}, Pb^{+2}, Sn^{+2}, Zn^{+2}, Ba^{+2}, In^{+3}, Bi^{+3}, V^{+5}$ et PO_3^-) systems. Depending on the composition and nature of the cation M, the glass transition temperature, T_g , is between 190 and 290 °C, the crystallization temperature T_c is between 243 and 442 °C and the stability factor T_c-T_g is between 23 and 170 °C. The optical properties of the elaborated glasses were measured. They usually appear black with no transparency in the visible range. For some thin glass samples, the multiphonon cutoff of infrared absorption extends up to about 12 μm . The local structure of glasses in the system $Sb_2S_3-Sb_2O_3-NaPO_3$ was studied by micro Raman and ^{31}P MAS-NMR.

Keywords : Antimony oxysulphide glasses, characteristics temperatures, thermal stability, physicochemical properties, devitrification, Local structure.