

République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Mohamed Khider Biskra
Faculté des sciences exactes et sciences de la nature et de la vie
Département des sciences de la matière-filière de chimie



Mémoire

Présenté pour obtenir le diplôme de magistère en chimie

Option

Chimie du solide

THEME

Caractérisation spectroscopique et chimico-physique des ions de Nickel dans les verres de composition Sb_2O_3 - K_2O - MoO_3 .

Par :

Houhou Salima

Devant le jury :

- | | | |
|------------------------------|--|------------|
| - Dr. Meghezzi Ahmed, | professeur à l'université de Biskra | Président |
| -Dr. Soltani Mohamed Toufik, | professeur à l'université de Biskra. | Rapporteur |
| - Dr. Meftah Amjad, | professeur à l'université de Biskra | Examineur |
| - Dr Rahmane Saad, | Maître de conférences A à l'univ de Biskra | Examineur |

Remerciement

Ce travail a été réalisé au laboratoire de recherche de matériaux du département de physique de l'université de Biskra et le centre de recherche nucléaire d'Alger (CRNA). La réalisation de ce travail a été sous la direction scientifique de Dr. Soltani Mohamed Toufik, professeur à l'université de Biskra. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance pour la confiance qu'il a bien voulu m'accorder en proposant ce sujet et pour ces encouragements dont il a toujours fait preuve.

Je voudrais également exprimer toute ma reconnaissance aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et pour l'honneur qu'ils m'ont fait de participer à ce jury de mémoire, Dr. Meghezzi Ahmed, professeur à l'université de Biskra en qualité de président, ainsi que Dr. Meftah Amjad, professeur à l'université de Biskra et Dr Rahmane Saad, Maître de conférences A à l'université de Biskra.

Je remercie chaleureusement Dr. L Guerbouz, Maître de recherche au centre de recherche nucléaire d'Alger (CRNA) de m'avoir facilité la réalisation de mes mesures spectroscopiques.

Mes remerciements vont également à tout le personnel du laboratoire de physique, de chimie et du centre DRX de l'université Mohamed Khider - Biskra pour leur aide matérielle et les moyens qu'ils ont mis à ma disposition, pour mener à bien ce travail de recherche.

Je remercie chaleureusement mes amis et collègues. Que tous ceux qui ont eu l'amabilité de m'aider à un moment ou un autre lors de la réalisation de ce travail y trouvent ma reconnaissance.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

À mes chers parents,

À mes frères et mes sœurs

À toute ma famille

À toutes mes ami(e)s et collègues

*À eux tous, je souhaite un avenir plein
de joie, de bonheur et de succès*

Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction Générale.....1

Chapitre I : Structure et théorie de verre

<u>I-1 Qu'est-ce que le verre ?</u>	3
1-1-1. Définition d'un verre.....	3
I-1-2 Définition thermodynamique de l'état vitreux.....	3
I-1-3 Définition structurale de l'état vitreux.....	5
I-1-3-1 Les règles de Zachariasen.....	6
I-1-3-2 Conséquences des règles de Zachariasen.....	7
<u>I-2 L'oxyde d'antimoine</u>	8
I-2-1 Structures d'oxyde d'antimoine.....	8
I-2-1-1 Le trioxyde d'antimoine (Sb_2O_3)	8
-La sénarmontite	8
-la valentinite,	8
I-2-1-2 Le tétraoxyde d'antimoine (Sb_2O_4).....	9
I-2-1-3 Le pentaoxyde d'antimoine (Sb_2O_5)	9
I-2-2 propriétés physiques d'oxyde d'antimoine.....	9
I-2-3 La transition sénarmontite-valentinite.....	10
I-2-4 Point de fusion de Sb_2O_3	11
<u>I-3 Le verre d'oxyde d'antimoine</u>	11
I-3-1 Intérêt des verres de Sb_2O_3	11
I-3-2 Travaux antérieurs	12
<u>I-4 Les métaux de transitions</u>	12
<u>I-5 La théorie du champ cristallin</u>	14

<u>I-6. Le nickel dans les verres</u>	17
I-6-1. La structure locale autour du Ni ²⁺ dans les verres	18
I-6-2. Evolution de la couleur en fonction des sites occupés par Ni ²⁺ dans le verre	18
<u>I.7. Diagrammes de Tanabe et Sugano</u>	19
1.7.1 L'effet néphélauxétique.....	20
1.7. 2 Détermination des paramètres spectroscopiques	20
1.7. 2.1 Procédure	20
1.7. 2.2 Exemple de calcul	21
<u>Bibliographie</u>	23

Chapitre II : Méthodes expérimentales

<u>II.1 Elaboration des échantillons</u>	25
II.1.1. Produits de départ	25
II.1.2.Choix de creuset.....	26
II-1-3 Mode opératoire	27
II- 1-3-1 Synthèse de verre pur	27
II-1-3-2 Synthèse de verre dopée (NiO).....	30
II-1-4 Contrôle optique des échantillons.....	31
II-1-5 conservation des échantillons.....	31
<u>II-2 Les méthodes de caractérisation du verre</u>	32
II-2-1 Les analyses chimiques.....	32
II-2-2-Techniques d'analyse aux rayons X.....	33
II-2-2-1 Diffraction des rayons X	33
II-2-2-2DRX des matériaux cristallins et vitreux.....	34
II-2-3 Propriétés physiques	36
II-2-3-1 L'analyse thermique.....	36
II-2-3-2 Masse volumique.....	39
II-2-4 Spectroscopie d'absorption infrarouge.....	40

II-2-5 Spectroscopie d'absorption optique.....	43
II-2-5-1 transmission (UV+visible + proche IR).....	43
II-2-5-2 Spectre d'excitation.....	46
II-2-5-3 Spectre d'émission.....	46
II-2-6 Module élastique	47
II.2.6.1 Principe expérimental.....	47
<u>Bibliographie</u>	50
 Chapitre III : Résultats et discussions 	
<u>III-1 Introduction</u>	51
<u>III-2 Synthèse des verres</u>	51
III-2-1 Domaine vitreux.....	51
III-2-2 Synthèse des verres pour les caractérisations	52
<u>III-3 Caractérisations du verres</u>	55
III-3-1 L'analyse chimique.....	55
III-3-2 La diffraction aux rayons X	57
III-3-2-1 DRX des échantillons vitreux	57
III-3-2-2 La transition sénarmontite- valentinite	58
III-3-3 Analyse thermique	59
III-3-3-1 Températures caractéristiques et densité des verres.....	59
III-3-4 Spectroscopie vibrationnelle infrarouge	62
III-3-4-1 Rappel de spectroscopie IR de matériaux vitreux.....	62
III-3-4-2 Méthode expérimentale	62
III-3-4-3 Résultats obtenues	63

III-3-5 Spectroscopie UV-VIS.....	68
III-3-5-1 Interprétation du spectre des verres purs.....	68
III-3-5-2 Interprétation du spectre des verres dopés.....	69
III-3-6 Luminescence des verres.....	70
III-3-7 Le module élastique	72
III-3-7-1 Rappel d'élasticité.....	72
III-7-2 Résultats obtenues.....	73
<u>Bibliographie</u>	77
<u>Conclusion générale et perspectives</u>	79.

Liste des figures

Figure I-1 : Variation du volume spécifique avec la température

Figure 1.2. Représentation de la structure d'un oxyde A_2O_3 . (a) : À l'état cristallin ; (b) : À l'état vitreux

Figure I-3: Schémas illustrant chacune règles de Zachariasen

Figure I-4 : Représentation schématisée de la structure d'un verre oxygéné

Figure I-5 : Les structures de (a) sénarmonite, (b) valentinite, (c) cervantite et (d) Sb_2O_5

Figure I-6: Représentation des orbitales d dans l'espace.

Figure I-7 : Action du champ cristallin sur les orbitales 3d pour un site tétraédrique (à gauche) et un site octaédrique (à droite)

Figure I-8 L'oxyde de nickel cristallise dans une structure type NaCl.

Figure I-9 : Couleur des verres borosilicates dopés au nickel.

Figure I-10: Couleur dans le $Na_2ZnP_2O_7$: (a) cristal et (b) verre.

Figure I-11 : Spectre d'absorption du complexe $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$

Figure I-12 Diagramme de Tanabe-Sugano d^8 . La droite en pointée représente le rapport v_2/v_1

Figure II-1 : Courbe DRX de l'oxyde d'antimoine industriel

Figure II.2 Balance Mettler Toledo

Figure II-3 bec benzène

Figure II-4-a) échantillons verres sous forme de lamelle **b)** échantillons verres sous forme de goulotte **c)** échantillons verres massif coulé dans moule

Figure II-5 four Nabertherm 30-3000 ° C controllers B170

Figure II-6 a) polisseuse MECAPOL P 260 b) polisseuse PRESI

Figure II-7 microscope optique (UNITRON MS)

Figure II-8 Résumé de synthèse de verre

Liste des figures

Figure II-9 : Microscope Électronique à Balayage (modèle : FEI Quanta 2000),

Figure II-10 : Schéma de principe d'un faisceau incident de rayons X sur les plans d'un réseau cristallin

Figure II-11 : Un exemple du modèle de diffraction des rayons X d'un matériau cristallin

Figure II-12: Un exemple de la trace d'un verre de DRX

Figure II-13: Diffractomètre à rayons x de type Bruker D8 ADVANC

Figure II.14 : Calorimétrie Différentielle à Balayage DSC TA instruments

Figure II-15 : Thermogramme typique d'un échantillon verre.

Figure II.16 : Pycnomètre à hélium Micromeritics, AccuPyc 1330

Figure II-17 : spectrophotomètre SHIMADZU – FTIR 8400S

Figure II-18. Schéma de principe de la spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (ca d'une source monochromatique de fréquence ν_0).

Figure II.19 : Spectrophotomètre UV-V-NIR Cary500 de VARIAN

Figure II-20 : Schéma synthétique du principe du spectromètre d'absorption optique

Figure II-21. Dispositif expérimental de la spectroscopie d'excitation et d'émission.

Figure II-22 : Différents types de propagation d'ondes dans un milieu homogène infini : a- ondes longitudinales et b- ondes transversales

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

Figure III-2 : Photographie des verres non-dopés du système $(80 - x)Sb_2O_3$ - $20K_2O - xMoO_3$

Figure III-3 : Photographie des verres dopés du système : $(80 - x)Sb_2O_3$ - $20K_2O - xMoO_3$

Figure III-4 Spectre EDS du verre dopée de composition $40Sb_2O_3$ $20K_2O$ $40MoO_3$ $0.1NiO$

Figure III-5 : Spectres de DRX de verre à base de Sb_2O_3

Figure III-6 : Spectre de DRX de Sb_2O_3 sénarmontite et valentinite

Figure III-7: Evolution de T_g en fonction de la concentration molaire de MoO_3

Liste des figures

Figure III-8 : Variations de la densité des verres $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{K}_2\text{O}-x\text{MoO}_3$ en fonction de la teneur en MoO_3 .

Figure III-9: Spectres infrarouges de Sb_2O_3 sénarmontite et valentinite.

Figure III-10: Spectre infrarouge de MoO_3 .

Figure III-11 : Spectres infrarouges des verres SKMX ($X=0, 10, 20, 30$ et 40).

Figure III-12 : Spectres infrarouges verres dopés SKMNX ($X=0, 10, 20, 30$ et 40).

Figure III-13: Spectres d'absorption dans le domaine UV-VIS montrant le déplacement de la longueur d'onde de coupure des verres $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{K}_2\text{O}-x\text{MoO}_3$

Figure III-14: : Spectres d'absorption dans le domaine UV-V-NIR des verres SKMN30 et SKMN40

Figure III-15 : Spectre d'excitation (a) et d'émission (b) du verre SKMN30

Figure III-16. Diagramme énergétique de Ni^{2+} dans une symétrie d^8 octaédrique et assignement des transitions d'excitation et d'émission

Figure III-17. Module d'Young des verres en fonction de teneur en Sb_2O_3

Figure III-18. Compressibilité des verres en fonction de teneur en Sb_2O_3

Liste des tableaux

Tableau I-1 : La température de transition sénarmonite-valentinite, tel que déterminé par divers auteurs

Tableau II-1 : caractéristiques physicochimique des produits de départ

Tableau III-1 : Compositions des échantillons purs et dopés.

Tableau III-2 : Compositions nominales et analysées des verres SKMX, SKMNX avec $X=0,30,40$

Tableau III.3 Températures caractéristiques, stabilité thermique ΔT , et densité (d) des verres du système $(80-x)Sb_2O_3-20K_2O-xMoO_3$ ($x=0.10,20,30.40.50$)

Tableau III-4 : Calculs des paramètres spectroscopiques de l'ion Ni dans la configuration octaédrique d^8 dans le verre SKMN30

Tableau III-5. Vitesses de propagation des ondes ultrasonores dans les verres antimoniates

Tableau III-6. Paramètres élastiques dans les verres antimoniates.

Introduction générale

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

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

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

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

Les verres à base d'oxydes antimoine transparent dans l'infrarouge notamment dans la fenêtre atmosphérique jusqu'à 8 μm . Sb_2O_3 a déjà été introduit dans certaines compositions vitreuses soit comme additif à des verres d'oxydes pour améliorer leur transparence dans IR, soit comme formateur principal dans des verres du type $(\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-M}_n\text{O}_n)$. Notre approche consiste à synthétiser des matrices vitreuses à basse d'oxyde antimoine et des oxydes alcalins et à déterminer certaines de leurs propriétés.

Le but recherché par ce travail est l'étude spectroscopique des ions de métaux de transition (nickel) dans la matrice vitreuse. Les résultats attendus permettent de mieux comprendre et d'avoir une petite idée sur la structure vitreuse des verres basés sur l'oxyde d'antimoine avec la possibilité d'obtenir une émission des ions Ni pour les applications laser.

Dans le premier chapitre nous présentons une vue générale de ce matériau en rappelant les définitions, classification, et leurs propriétés. Une partie présente les structures et les propriétés de l'oxyde d'antimoine, ainsi que les travaux antérieurs faits sur ces verres et leur intérêt dans le domaine de la photonique. Une dernière partie concerne l'étude structurale par des ions du nickel introduit dans le verre.

Introduction générale

Le deuxième chapitre est consacré à la description des conditions expérimentales de synthèse des verres, à partir des systèmes ternaires $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-MoO}_3$. La deuxième partie présente une description des techniques expérimentales utilisées dans ce travail.

Le troisième et dernier chapitre regroupe les mesures et les interprétations des propriétés physico-chimiques mesurées dans ce travail. Il s'agit de:

- Les températures caractéristiques des verres, leur critère de stabilité thermique,
- La densité, et les mesures optique des verres.
- Les spectres de transmission dans les domaines de l'UV, visible, et l'infrarouge,
- Les spectres infrarouges des pastilles de KBr,
- Mesure d'excitation et d'émission dans le visible,
- Les modules élastiques mesurés par la technique des ultrasons.

Pour avoir une idée sur la structure du verre, une corrélation a été faite en se basant sur les spectres d'absorption des pastilles de KBr, mesures des températures caractéristiques, mesures optiques, les modules élastiques ainsi que les mesures des spectres d'excitation et d'émission.

Enfin, la conclusion résume tout d'abord l'essentiel de notre travail, avec un petit aperçu sur le travail de futur.

INTRODUCTION

Ce chapitre présente d'abord une description de la structure générale des verres telle qu'elle est aujourd'hui envisagée. Ensuite, une représentation de l'oxyde de l'antimoine Sb_2O_3 et le verre de Sb_2O_3 , leurs intérêt et les travaux antérieurs concernant ce verre. Enfin une description générale sur l'utilisation des métaux de transitions dans les verres et spécialement le nickel dans une matrice vitreuse.

I-1 Qu'est-ce que le verre ?

On classe les solides en deux catégories : les solides cristallins et les solides amorphes, qu'on appelle aussi parfois désordonnés ou non-cristallisés.

Un solide cristallisé est constitué de cristaux dont l'arrangement des atomes est périodique dans l'espace et qui répond à des règles précises. Dans un solide amorphe au contraire, l'arrangement des atomes, observé par diffraction X, est désordonné dont l'ordre à longue distance qu'on trouve dans les cristaux n'existe plus. Il n'y a qu'un ordre à l'échelle de la distance interatomique pour la catégorie importante de solides amorphes qu'on appelle **verres** [1].

I-1-1. Définition d'un verre

La littérature propose différentes définitions des verres :

- Une définition historique : « matière dure, fragile, transparente, lisse incorruptible, et qu'aucune substance ne peut l'altérer » [2].
- Une définition commune : « Substance minérale fabriquée, transparente et isotrope » [3].
- Une définition plus complète qui peut être : « Le verre est un solide non-cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse ». Elle est parfois simplifiée sous forme d'une définition pratique : « le verre est un solide non cristallin obtenu par figeage d'un liquide surfondu » [4].

I-1-2. Définition thermodynamique de l'état vitreux

Suivant la définition la plus complète, l'état vitreux est un état thermodynamiquement métastable, sorte d'intermédiaire entre l'état solide cristallin et l'état liquide. La structure du verre est d'ailleurs parfois considérée comme une photographie de la structure du liquide surfondu à la transition vitreuse.

Une telle définition générale ne préjuge pas de la composition chimique ou des conditions d'obtention du verre. Elle introduit le concept de transition vitreuse. Lors de celle-ci, si les propriétés thermodynamiques du premier ordre (volume, enthalpie) varient de manière continue, les propriétés du second ordre (coefficient de dilatation thermique, capacité calorifique) varient brutalement (Figure I-1). La température de transition vitreuse (notée T_g) est définie généralement comme la température à laquelle la viscosité du liquide surfondu atteint 10^{12} Poise. Au dessous de cette température, on considère qu'on a atteint l'état solide [5].

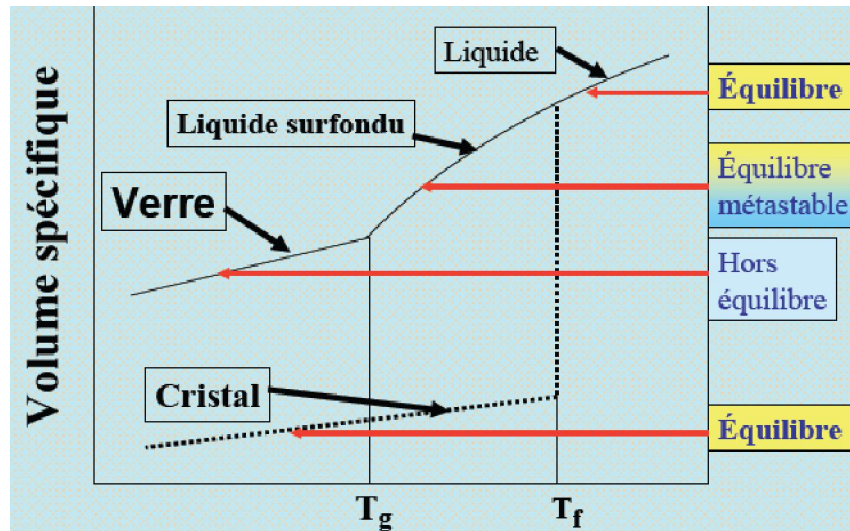


Figure I-1 : Variation du volume spécifique avec la température

A la température T_g , qui correspond à une augmentation importante de la viscosité du liquide, la variation du volume présente une discontinuité. Le système quitte l'état métastable d'équilibre thermodynamique et devient hors d'équilibre, c'est-à-dire *instable thermodynamiquement*, ce qui caractérisera l'état vitreux. Toutefois, c'est un état que l'on peut qualifier de « persistant » et son évolution naturelle sera la cristallisation au bout d'un temps plus ou moins long selon le degré de stabilisation du verre. Cette « persistance » de l'état vitreux provient du fait que le temps de relaxation du verre, vers l'état thermodynamiquement stable qui est l'état cristallin, devient très important comparé au temps de l'observation. Dans cette description, T_g dépendra de la vitesse de refroidissement et elle disparaîtra, tout au moins théoriquement, lors d'un refroidissement infiniment lent.

D'un point de vue structural, un verre est un solide amorphe (ou non cristallin), c'est-à-dire qu'il ne possède pas de symétrie ou de périodicité tridimensionnelle à longue distance. Ceci exclut toute description en termes de maille élémentaire reproduite par translation dans tout l'espace. L'analyse passe par les distributions de distances interatomiques, d'angles et de coordinences [6].

I-1-3. Définition structurale de l'état vitreux

Pour les verres d'oxydes qui nous intéressent particulièrement, la vitrification est principalement favorisée par la viscosité élevée du liquide.

Dans une célèbre publication d'un physicien américain (bien que norvégien d'origine) W. H. Zachariasen [7] observant les spectres très étalés de diffraction X des verres, avait suggéré qu'ils devaient être constitués d'une sorte de molécule géante formant un réseau désordonné d'atomes. C'est ce réseau tridimensionnel qui serait responsable de la viscosité très élevée du liquide précurseur. Zachariasen porta son attention sur les verres à base d'oxydes. Comme la tendance à la cristallisation y est faible, il en conclut que l'excès d'énergie interne par rapport au cristal doit être limité et que les arrangements atomiques dans le cristal et dans le verre doivent être similaires. Il avait remarqué que les cristaux ioniques qui donnent facilement naissance à un verre ont une structure très ouverte. Le cation y est petit et porteur d'une charge élevée. Il est généralement entouré d'oxygènes formant un polyèdre qui partage chacun de ses sommets avec un polyèdre voisin. Zachariasen pensa que cette caractéristique devait s'appliquer aussi aux verres. Si par exemple un oxyde A_2O_3 forme des cristaux à deux dimensions, les arrangements atomiques dans le cristal et dans le verre peuvent être représentés selon ces hypothèses par la (Figure I-2). Les deux réseaux sont composés de triangles AO_3 liés par les sommets. La seule différence vient de ce que l'angle A-O-A n'est pas constant dans le cas du verre.

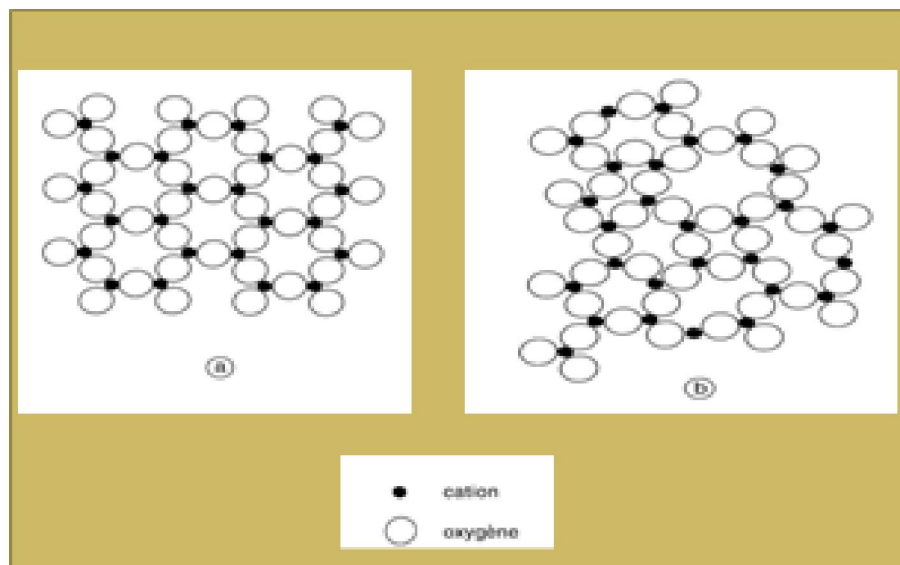


Figure 1.2. Représentation de la structure d'un oxyde A_2O_3 .

(a) : À l'état cristallin ; (b) : À l'état vitreux.

I-1-3-1. Les règles de Zachariasen.

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

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

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

Les quatre règles sont illustrées sur la Figure I-3.

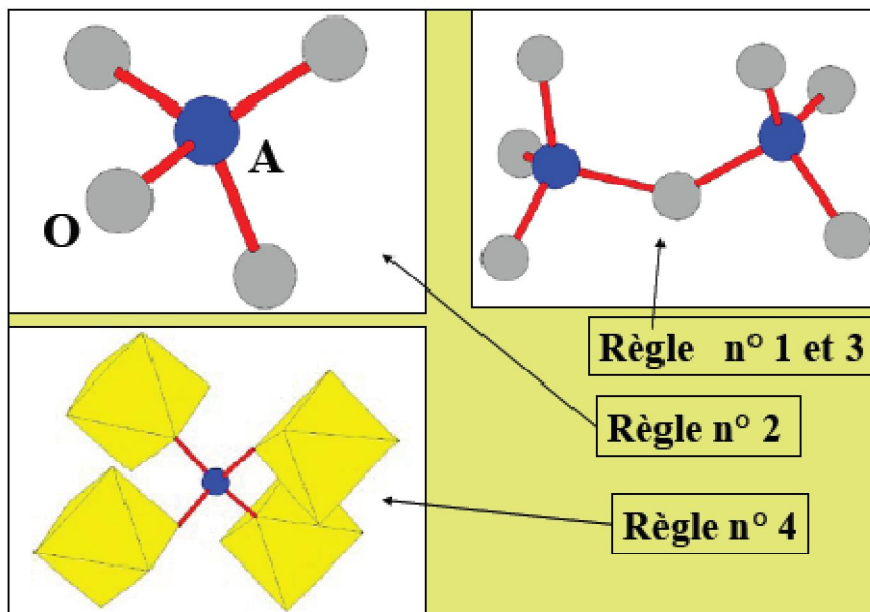


Figure 1-3: Schémas illustrant chacune des règles de Zachariasen(8)

I-1-3-2 Conséquences des règles de Zachariasen :

La deuxième règle fait mention des groupements structuraux où le nombre d'atome d'oxygène entourant l'atome central A est faible : 3 et 4. Ces groupements sont respectivement BO_3 , PO_4 , SiO_4 , BeO_4 , AsO_4 , VO_4 , AlO_4 , et GeO_4 . Tous ces groupements sont caractérisés par des liaisons très covalentes entre l'atome central et l'atome d'oxygène et l'état vitreux ne

détruit pas ces liaisons. En s'associant entre eux, ces groupements peuvent former des ensembles plus ou moins étendus dans une ou plusieurs directions de l'espace. Les oxydes d'éléments tels que A sont donc des **oxydes formateurs** de verre et les atomes d'oxygène communs à deux groupements voisins seront considérés comme formant un pont entre ces groupements d'où leur nom d'atome **d'oxygène pontant** (Figure I-4). Il existe un consensus pour adopter le terme de « réseau formateur ». La notion de réseau doit être prise dans le sens de connexion et de continuité des éléments constitutifs et non dans le sens de la « disposition régulière des atomes au sein d'un cristal » [3].

L'introduction d'oxyde basique dans un système vitreux tels que Na_2O , K_2O , CaO , SrO , BaO , etc., va avoir pour effet la rupture de liaisons pontantes au sein de la charpente covalente, d'où la formation de liaisons dites **non pontantes** (avec des atomes d'oxygène non pontants) dans le verre qui sont en fait des liaisons métal – oxygène ioniques. Ces oxydes à l'origine de la modification de la charpente covalente seront appelés **oxydes modificateurs**.

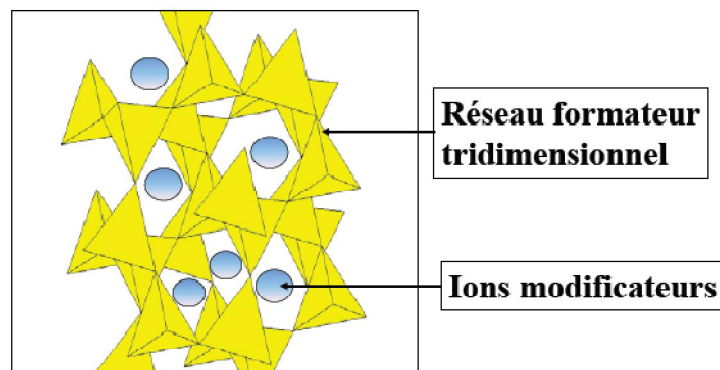


Figure I-4 : Représentation schématisée de la structure d'un verre oxygéné [8]

Les oxydes présentant des liaisons métal-oxygène dont la covalence est intermédiaire entre celles des deux groupes précédents, par exemple les oxydes d'éléments de transition, pourront donc s'intégrer dans la structure vitreuse soit comme formateurs (TiO_2 , Nb_2O_5 , etc.) soit plus rarement comme modificateurs ou les deux, par exemple dans le cas de cations pouvant présenter plusieurs coordinences. Ainsi l'ion Al^{3+} qui peut être entouré de quatre à six atomes d'oxygène peut être considéré comme cation formateur dans le premier cas et modificateur dans le second. De ce fait, l'image la plus simple que l'on peut avoir de la structure d'un verre oxygéné se résume en l'existence d'une charpente plutôt covalente (réseau formateur) laissant des espaces plus ou moins volumineux dans lesquels peuvent s'introduire les ions modificateurs.

I-2. L'oxyde d'antimoine

I-2-1. Structures d'oxydes d'antimoine

L'oxyde d'antimoine existe sous plusieurs formes, y compris le trioxyde d'antimoine (Sb_2O_3), le tétroxyde d'antimoine (Sb_2O_4) et le pentoxyde d'antimoine (Sb_2O_5).

I-2-1-1. Le trioxyde d'antimoine (Sb_2O_3)

Il existe soit sous forme cubique ou sous forme d'un polymorphe orthorhombique (communément connu sous le nom sénarmontite et valentinite respectivement).

- **La sénarmontite**, variété cubique qui est stable jusqu'à 570°C et cristallise sous forme d'octaèdre comme dans le cas de l'arsenic. Le réseau est analogue à celui du diamant dans lequel les groupes Sb_4O_6 occupent les positions habituelles des atomes de carbones [9] (Figure I-5-a).
- **La valentinite**, variété orthorhombique, qui est la phase de haute température avec un point de fusion de 650°C [10] et possède une structure en chaînes formées alternativement d'un atome d'antimoine et d'un atome d'oxygène. Ces chaînes sont pontées entre elles par des atomes d'oxygènes, situés entre deux atomes d'antimoine (Figure I-5-b).

I-2-1-2. Le tétroxyde d'antimoine (Sb_2O_4)

Il peut être monoclinique (clinocervantite) ou, plus couramment, orthorhombique (cervantite) (Figure I-5-c). Il est un composé à valence mixte, contenant à la fois Sb^{3+} et Sb^{5+} ions dans des proportions égales dans son réseau cristallin [11] et est stable à environ 1000°C [12]. Mais cette température, dépend de l'atmosphère et la méthode de préparation des échantillons [13].

I-2-1-3. Le pentoxyde d'antimoine (Sb_2O_5)

Il est formé d'une seule valence Sb^{5+} , formant une molécule Sb_4O_{10} ou les ions Sb sont entourés de quatre oxygènes avec l'un d'eux faisant une liaison double. (Figure I-5-d).

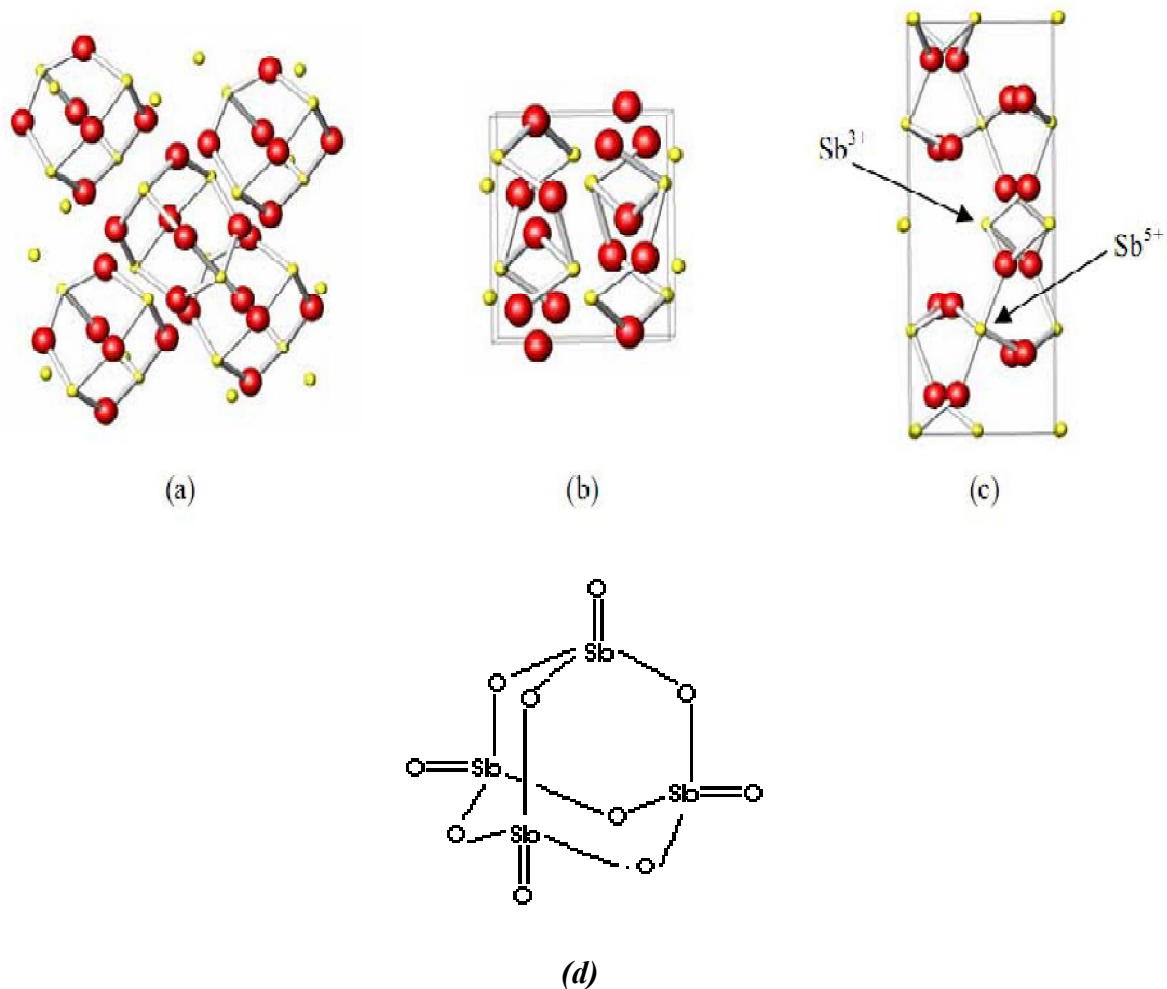


Figure 1-5 : Les structures de (a) sénarmonite, (b) valentinite, (c) cervantite et (d) Sb_2O_5 .

I-2-2. Propriétés physique d'oxydes d'antimoine

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

- Masse molaire : 291,52.
- Point de fusion : 656 °C (en l'absence d'oxygène).
- Point d'ébullition : 1 425 °C (la substance se sublime partiellement avant d'atteindre cette température)

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

I-2-3. La transition sénarmontite-valentinite

Alors que valentinite orthorhombique est généralement considéré comme le polymorphe de haute température stable du trioxyde d'antimoine, la température de transition solide-solide de sénarmontite cubique (la forme stable à basse température) est un sujet de litige dans la littérature [14] (Tableau I-1).

Température (°C)	Année	Référence
570 ± 10	1928	[15]
606 ± 5	1967	[16]
600 ± 10	1975	[17]
629	1981 & 1989	[11,12]
640-655	1987	[18]
556	1988	[19]
606	1993	[20]

Tableau I-1 : La température de transition sénarmontite-valentinite, tel que déterminée par divers auteurs.

En 1928, Roberts et al. [15] ont déterminé sa valeur à (570 ± 10) °C, bien que le Sb₂O₃ utilisé dans leur expérience a été d'abord trouvé pour contenir une teneur élevée en sulfure et le processus de purification ultérieures peuvent avoir influé sur leurs résultats. Ceci est également soutenu par un manque de cohérence avec les estimations ultérieures.

Jones et al. [18] ont calculé une valeur de 650 °C à partir de données thermodynamiques, et ont confirmé de manière empirique à la fois que la transition a eu lieu au plus tard à ce point, et qu'il semble être inséparable de la fonte de la valentinite ainsi formé (dans la gamme 640 -655 °C). Ils ont également déterminé que le chauffage valentinite dessus de 600 °C, à l'énergie d'activation nécessaire pour transformer la sénarmontite thermodynamiquement plus stable.

Centers [19] en 1988 cite une température de 556 °C pendant la transition, bien que cela semble avoir été une affirmation non étayée et plus tard des notes dans le même ouvrage indiquent que

Sb_2O_3 orthorhombique a été préparé par un traitement thermique dans la gamme 625-640 °C, plutôt que la valeur inférieure.

I-2-4. Point de fusion de Sb_2O_3

Le point de fusion de Sb_2O_3 est peut-être l'événement de conteste thermique le plus bas de ceux qui sont mentionnées, avec un consensus général selon lequel il se produit peu de temps après la transition de phase sénarmontite-valentinite. Une valeur de $(655 \pm 2 \text{ °C})$ [19,21] est habituellement citée dans la littérature. Toutefois, Golunski et al. [12] ont rapporté une température de $(643 \pm 2) \text{ °C}$ dans leur étude, tandis que d'autres auteurs [18] ont rapporté que la fusion a eu lieu entre 640 et 655 °C, selon la vitesse de chauffage.

I-3. Le verre d'oxyde d'antimoine

I- 3-1. Intérêt des verres de Sb_2O_3

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

- Température de synthèse au alentour de 700-900°C, suffisamment basse comparativement aux verres d'oxyde de silice ou les températures atteignent 1700°C.
- Procédé de synthèse classique à l'air comparativement aux verres fluorés qui passe par plusieurs étapes et nécessite parfois l'utilisation de boites à gants.
- Durabilité chimique et pas d'effet de toxicité comparativement à ses rivaux As_2O_3 ou TeO_2 .
- Qualité optique optimale, puisque les verres de Sb_2O_3 sont transmissibles jusqu'à 8µm dans le spectre d'infrarouge et présentent des indices de réfraction supérieures à deux, ce qui laisse place à plusieurs applications.
- Application comme matériaux actifs ou passifs : Laser, amplificateur.

I-3-2. Travaux antérieurs

La vitrification de l'oxyde d'antimoine pure fut impossible sans ajouts de formateurs classiques de verre tels que SiO_2 , P_2O_3 et B_2O_3 , depuis les formateurs règles éditées par Zachariasen en 1932 [7]. En 1939, Kordes [22] fut le premier qui a pu obtenir des fragments de

verre de Sb_2O_3 par usage d'une hyper trempe d'un bain rapidement amené à la fusion. Par addition de petites proportions d'oxydes alcalins, Hedden et al [23] ont obtenu des systèmes ternaires $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}$ ($\text{R} = \text{Na}, \text{K}$). D'autres systèmes ternaires virent le jour avec l'utilisation de 5% (mole) de bore tels que $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}$ ($\text{R} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) [24]. Des binaires tels que $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Ti}_2\text{O}_3$ ou $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Cs}_2\text{O}_3$ ont démontrés les qualités de ces verres dans l'optique infrarouge [25].

Depuis 1984, les verres d'oxyde d'antimoine halogénés furent attribués à Dubois[26] avec la mise en œuvre des systèmes binaires $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-R}_m\text{X}_n$ ($\text{R} = \text{cation monovalent ou divalent}$; $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{ou I}$). Par leurs qualités physiques supérieures, les verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbCl}_2$ représentent cette famille de verre nommée verre oxyhalogénés. Simultanément Ahmed et al [27] présentent les verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbCl}_2\text{-ZnCl}_2$ et M. Legouera [28] qui présente les verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-ZnBr}_2$, les verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-ZnBr}_2\text{-WO}_3$ et les verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-ZnBr}_2\text{-MoO}_3$.

Dernièrement, M. T. Soltani a présenté et étudié de nouveaux verre à base d'oxyde d'antimoine avec les oxydes alcalins et autre oxyde comme ($\text{WO}_3, \text{MoO}_3, \text{ZnO}, \text{CdO}, \text{PbCO}_3$) [29]. Ces derniers verres représentent une nouvelle famille de verre nommée : verre alkali-antimonite.

I-4. Les métaux de transitions

Un métal de transition peut être défini ainsi: Il s'agit d'un élément dont l'atome a une sous-couche d incomplète ou qui peut donner naissance à plusieurs cations à sous-couche d incomplète [30]. La structure électronique externe des métaux de transition est :

$$(n-1)d^x, ns^2 (ns^1 \text{ ou } ns^0) \text{ avec } 1 \leq x \leq 10.$$

Les métaux de transition assument la transition, c'est le cas de le dire, entre les éléments à caractères métalliques et les éléments non-métalliques. Dans le tableau de Mendeleïev, ils constituent donc un pont entre les 2 classes d'éléments.

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

- Ce sont de bons conducteurs de l'électricité et de la chaleur.
- Ils forment des alliages importants se combinant entre eux ou avec d'autres métaux.

- La taille des atomes des métaux de transition est pratiquement semblable.

De cette affirmation, nous pouvons déduire que :

- ✓ Les atomes d'un métal peuvent remplacer ceux d'un autre métal dans un réseau cristallin sans tension importante (ce qui signifie qu'il n'est pas nécessaire de fournir une grande quantité d'énergie pour effectuer ce remplacement).
- ✓ Mélange de métaux pour former une grande diversité d'alliages.

Les points de fusion et de vaporisation de ces métaux sont élevés. En fait, ces propriétés viennent de la capacité des électrons de la couche d de se «délocaliser» dans le réseau métallique. Dans les substances métalliques, plus le nombre partagé entre les noyaux est grand, plus les liaisons entre les atomes de ce métal sont fortes et donc plus le métal est fort. Les métaux de transition ont également la propriété de posséder une forte densité et également de nombreux degrés d'oxydation. L'un de ces métaux c'est le nickel Ni qui nous intéressent particulièrement dans notre travail.

1-5. La théorie du champ cristallin

Ce modèle permet d'expliquer les propriétés des complexes de métaux de transition [31,32], qu'ils soient en solution, dans un cristal ou dans un verre. Il repose sur une approche purement électrostatique des interactions métal-ligands. Les hypothèses sont les suivantes :

- Les ligands sont assimilés à des charges ponctuelles ou à des dipôles. La symétrie du champ extérieur agissant sur le cation métallique dépend de la disposition de ces ligands autour de l'atome central, autrement dit du polyèdre de coordination.
- l'interaction métal-ligand étant purement électrostatique, il n'y a pas de mise en commun des électrons, et les seuls électrons à envisager sont donc les électrons d de l'ion de transition.
- En l'absence de ligands autour de l'élément considéré, les orbitales (Figure I-6) possèdent toutes le même niveau d'énergie, et sont donc dégénérées.

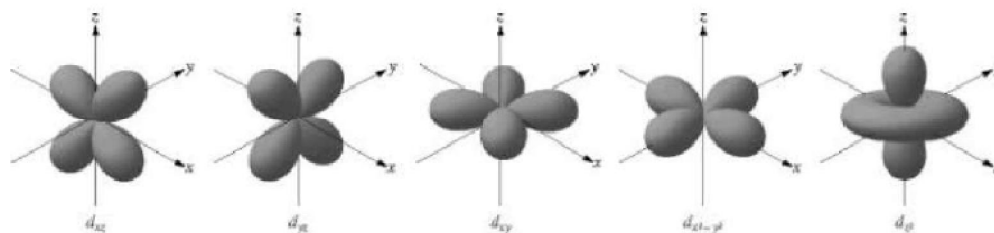


Figure 1-6: Représentation des orbitales d dans l'espace.

Une levée de dégénérescence intervient lorsque le cation se trouve placé dans un site : il subit alors l'influence de son environnement anionique sous la forme d'un champ électrique, qui va affecter les orbitales en fonctions de leur orientation dans l'espace.

Dans la coordination tétraédrique, les niveaux d'énergie des orbitales d éclatent à nouveau en 2 niveaux d'énergie e et t_2 . Cette coordination est liée de près à la géométrie cubique qui constitue ainsi un point de départ commode pour obtenir le diagramme de dédoublement des orbitales par le champ cristallin pour le complexe ML_4 .

Dans la disposition tétraédrique (on enlève un ligand sur deux des sommets du cube), les ligands ne s'approchent directement d'aucune des orbitales d du métal, mais ils viennent plus près des orbitales dirigées vers le milieu des arêtes du cube (d_{xy} , d_{yz} et d_{xz}) que celles qui sont dirigées vers le centre des faces (d_z^2 et $d_{x^2-y^2}$). Les orbitales déstabilisées sont donc d_{xy} , d_{yz} et d_{xz} , appelées orbitales t_2 , et les orbitales stabilisées sont d_z^2 et $d_{x^2-y^2}$, appelées orbitales e .

Par contre, dans un site octaédrique, l'existence de 6 ligands, situés le long des axes x , y et z , autour de l'ion perturbe la position des orbitales atomiques. Dans cette position, ce sont les orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} , qui ont leur densité électronique la plus importante le long des axes x , y et z , qui interagissent le plus avec les ligands. Les orbitales d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} ayant leurs maxima de densité entre les axes, ont une interaction plus faible avec les ligands. Ces interactions entraînent une séparation des orbitales selon le schéma suivant (Figure I-7) :

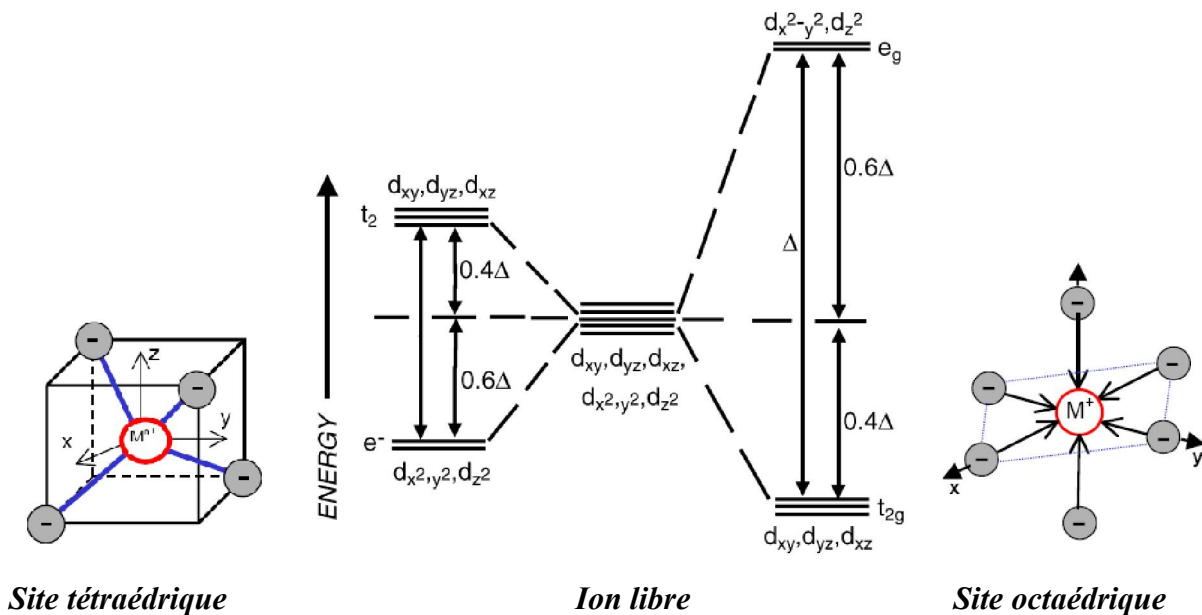


Figure 1-7 : Action du champ cristallin sur les orbitales 3d pour un site tétraédrique (à gauche) et un site octaédrique (à droite)

Δ_0 représente la quantité d'énergie séparant les niveaux des orbitales e_g et t_{2g} et est force du champ cristallin. Les variations de la valeur de Δ_0 (exprimé en cm^{-1}) pour un même ion vont être l'expression de changements structuraux dans l'environnement de cet ion (covalence, nombre et nature des ligands). La séparation des orbitales est pondérée par le nombre d'orbitales mise en jeu, ainsi les orbitales e_g , dont l'énergie s'est accrue de $+3/5 \Delta_0$ sont moins stables et les orbitales t_{2g} dont l'énergie a baissé de $-2/5 \Delta_0$ sont plus stables.

Le dédoublement Δ_t dû au champ cristallin tétraédrique est intrinsèquement plus faible que celui du champ octaédrique, parce qu'il n'y a que deux-tiers des ligands et que leur effet sur les orbitales d est moins direct. On montre que $\Delta_t \cong 4/9 \Delta_0$ (4 ligands en champ tétraédrique / 6 ligands en champ octaédrique). Il en résulte que les énergies de dédoublement des orbitales des complexes tétraédriques ne sont en général pas assez élevées pour forcer les électrons à s'apparier, et de ce fait les configurations à spin faible sont rarement observées.

Le passage d'une configuration spin élevé à spin faible est possible pour les éléments d^3 à d^6 , mais peu d'exemples de complexes présentent cette possibilité.

I-6. Le nickel dans les verres :

L'oxyde de nickel(II) est un composé chimique de formule NiO. Il cristallise dans la structure-type NaCl (Figure I-8) où les ions Ni^{2+} et O^{2-} occupent des sites octaédriques. Il est obtenu par la pyrolyse de composés du nickel divalent comme par exemple $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ou NiCO_3 . Comme c'est le cas pour de nombreux oxydes de métaux divalents, NiO est très fréquemment non-stœchiométrique (le rapport Ni/O est légèrement différent de 1)

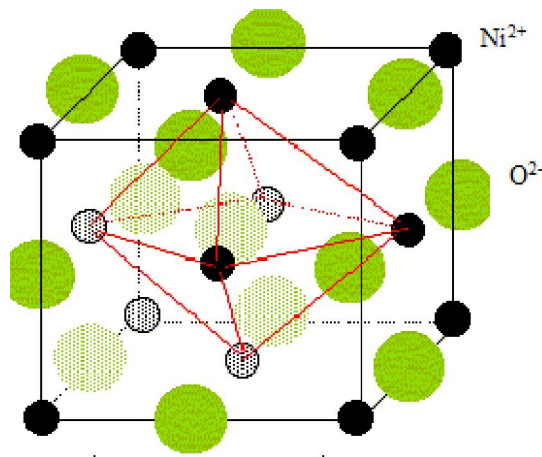


Figure I-8 L'oxyde de nickel cristallise dans une structure type NaCl.

Le nickel, élément trace, sidérophile, et de transition, a fait l'objet de nombreuses études dans des domaines variés comme les sciences de la terre ou les minéraux [33].

L'ion nickel divalent est un ion paramagnétique intéressant comme sonde structurale dans les verres. Il peut se trouver occupant deux sites : Tétraédrique ou octaédrique dans la matrices du verre. Un certain nombre des études récentes sur plusieurs systèmes de verres inorganique contenant l'ion Ni^{2+} sont disponibles dans la littérature [34-35] pour étudier la luminescence de ces ions dans des applications de matériaux laser. En effet, certains systèmes vitreux présentent de fortes bandes d'absorption dans le visible et le proche infrarouge pouvant être de bonnes sources de pompage pour le laser.

Les ions Ni^{2+} en position octaédrique dans des matériaux à faible énergie de phonon (comme le cas des verres d'antimoine), sont souhaitables pour produire des émissions laser à sécurité oculaire à la longueur d'onde 1,56 à même à température ambiante.

La concentration des ions présents en position tétraédrique dépend des propriétés quantitatives des modificateurs et des formateurs du verre, la taille de l'ion dans la structure du verre, leur mobilité et l'intensité du champ du cation modificateur etc... En outre la recherche sur la chimie de coordinance des ions Ni^{2+} dans les réseaux du verre est d'intérêt en soi, parce que ces ions sont susceptibles d'influencer sur les propriétés physiques des verres dans une large mesure.

La coloration d'un verre dépend de la nature de l'élément de transition présent dans sa composition, ainsi que du site structural qu'il occupe. Ainsi, l'étude de la structure locale autour de Ni^{2+} présente également un intérêt dans le domaine des matériaux.

I-6-1. La structure locale autour du Ni^{2+} dans les verres :

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

La théorie du champ cristallin est un élément clé de son interprétation.

1-6-2. Evolution de la couleur en fonction des sites occupés par Ni^{2+} dans le verre :

La couleur des verres borosilicatés dépend des différents sites occupés par Ni^{2+} dans le verre [33] : en coordinance 4 pure, le verre est bleu-violet, en coordinance 5, le verre est marron, en coordinance 6, le verre est jaune, alors que le verre est vert dans le cas d'une coordinance 6 régulière. Le nickel peut évidemment se trouver dans un mélange de sites dans le verre, entraînant alors une couleur intermédiaire entre les teintes précédentes. La couleur orange, inhabituelle pour des composés du nickel, provient d'un mélange des coordinances 4, 5 et 6 du nickel.

L'observation, pour la première fois, de ces 3 sites dans un même verre provient de la structure particulière des verres borosilicatés. La figure I.9, montrent clairement que sur les compositions considérées, la couleur des verres évolue de façon spectaculaire en fonction de leur

composition. Même si la teneur en Ni^{2+} des verres est faible, les borosilicates présentent la particularité, avec de faibles variations de composition, de montrer une quantité importante de teintes : bleu-violet, violet, marron, orange, jaune, vert.



Figure I-9 : Couleur des verres borosilicates dopés au nickel.

L. Gacem [36] fait une étude sur le Le diphosphate monocristallin $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ et Le diphosphate verre $\text{Na}_2\text{OZnOP}_2\text{O}_5$ dopée au nickel et il note un changement de couleur quand on passe du cristal (couleur bleue) au verre (couleur jaune). Cette modification manifeste vraisemblablement d'un changement de coordination de l'ion Ni^{2+} du cristal au le verre, le nickel (II) passe d'une coordination tétraédrique à octaédrique (Figure I-10).

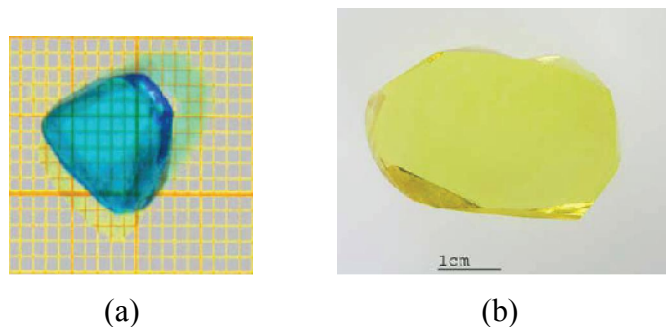


Figure I-10 : Couleur dans le $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$: (a) cristal et (b) verre.

I.7. Diagrammes de Tanabe et Sugano

Pour traiter complètement les problèmes de l'interprétation des spectres d'absorption, on utilise couramment les diagrammes dits de Tanabe-Sugano, qui proposent une autre façon de décrire la variation d'énergie avec la force du champ. De plus, on peut en tirer plus aisément des informations quantitatives.

Dans ces diagrammes, les états sont portés sur le graphe en fonction de l'état fondamental pris comme origine. L'énergie E et la force du champ Δ sont exprimées en fonction du paramètre B respectivement par E/B et Δ/B .

Les diagrammes de Tanabe-Sugano sont établis selon les règles suivantes :

1. Les unités des axes sont rapportées au paramètre B . La valeur de B choisie dépend de l'ion métallique considéré.
2. L'énergie de l'état fondamental est prise égale à zéro pour toute valeur de Δ . Pour les configurations d^4 , d^5 , d^6 et d^7 , l'état fondamental changera lors de la transition spin haut – spin bas. Ceci cause l'apparition de points de rebroussement artificiels.
3. Lorsque $\Delta/B = 0$, on retrouve les termes de l'ion libre (ordonnée gauche). Pour la valeur la plus élevée de ce rapport, on est dans la situation du champ fort. L'origine des niveaux spectroscopiques est donnée entre parenthèses.

La courbure des lignes représentatives de l'énergie des niveaux en fonction de Δ/B est due à l'interaction de deux niveaux ayant la même représentation irréductible, mais issus de termes différents de l'ion libre.

1.7.1 L'effet néphélauxétique

Le paramètre B est caractéristique de la répulsion interélectronique. Lorsqu'il s'agira d'évaluer si l'on se trouve dans une situation de champ faible ou de champ fort, c'est donc le rapport Δ/B qu'il faudra considérer [37].

Dans un complexe, la répulsion interélectronique est plus faible que dans l'ion libre et les valeurs expérimentales de B sont plus petites, ce qui suggère que les électrons d ou f sont plus éloignés les uns des autres que dans l'ion libre. Cette "dilatation" des orbitales d ou f est appelée effet néphélauxétique (du grec: nuage et expansion). Il est admis que la raison majeure pour la diminution de B est l'augmentation de la covalence de la liaison métal-ligand: les électrons d ou f n'ont plus un caractère purement métallique mais sont, jusqu'à un certain point, délocalisés sur les ligands. Cette délocalisation augmente la séparation moyenne entre les électrons d ou f et réduit B . C. K. Jørgensen a défini le rapport β tel que :

$$\beta = B \text{ dans complexe} / B \text{ dans ion libre}$$

1.7.2 Détermination des paramètres spectroscopiques

1.7.2.1 Procédure :

1. Relevé du spectre UV / VIS/PIR de l'échantillon.

2. Dresser un tableau d'information des longueurs d'onde (nm) d'absorption observés et les classer par ordre : $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ et les convertir en nombres d'onde (cm^{-1}) en utilisant le calcul : $\nu = 10^7 / \lambda$.
3. Calculer le rapport expérimental de ν_2 / ν_1
4. Utiliser le cas échéant le diagramme de Tanabe-Sugano du métal de transition considéré dans l'étude pour localiser où le rapport ν_2 / ν_1 se positionne.
5. Dresser un tableau des valeurs de $\nu_1/B, \nu_2/B, \nu_3/B$ à partir de l'intersection du rapport ν_2 / ν_1 et les courbes du diagramme.
6. Calculer une valeur moyenne de B à partir de ces valeurs ordonnées à l'origine.
7. Calculer Δ en fonction de votre valeur de Δ / B .
8. Attribuer toutes les transitions de spin-vois a permis observés.
9. Déterminer le rapport nephélauxétique.

1.7.2.2 Exemple de calcul :

Le spectre d'absorption de la figure I-11, comprend trois bandes dont les centres de gravité sont situés à 8500 cm^{-1} , 14100 cm^{-1} et 25300 cm^{-1} . D'après le diagramme de Tanabe-Sugano pour d^8 (Figure I-12), on peut attribuer ces bandes aux transitions suivantes, permises par la règle de spin [37]:

$$\begin{array}{ll}
 {}^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g} & \nu_1 = 8'500 \text{ cm}^{-1} \\
 {}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g} & \nu_2 = 14'100 \text{ cm}^{-1} \\
 {}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g} & \nu_3 = 25'300 \text{ cm}^{-1}
 \end{array}$$

Le niveau fondamental est ${}^3A_{2g}$ si bien que la première transition fournit directement la valeur de Δ_0 : $\nu_1 = \Delta = 8500 \text{ cm}^{-1}$. Les rapports $\nu_2 / \nu_1 = 1,66$ et $\nu_3 / \nu_1 = 2,98$ permettent de déterminer $\Delta/B = 10$ sur le diagramme de Tanabe-Sugano. Les valeurs de ν_n/B ($n = 1, 2, 3$) se lisent directement sur le diagramme, ce qui nous permet de calculer B :

$$\begin{aligned}
 \nu_1/B &= 10 \quad B = 8\,500/10 = 850 \text{ cm}^{-1} \\
 \nu_2/B &= 17 \quad B = 14\,100/17 = 829 \text{ cm}^{-1} \\
 \nu_3/B &= 30 \quad B = 25\,300/30 = 843 \text{ cm}^{-1}
 \end{aligned}$$

La valeur moyenne est $B = 841 \text{ cm}^{-1}$. Par conséquent : $\beta = 841/1041 = 0,81$.

La liaison $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-OH}_2$ est covalente à (19%).

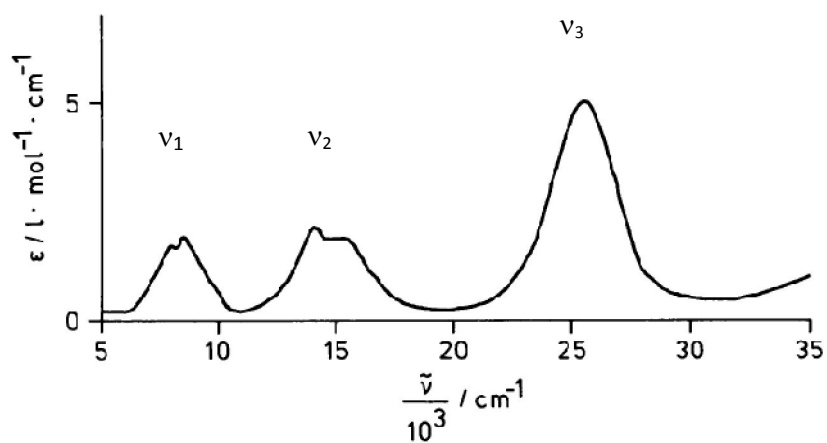


Figure I-11 : Spectre d'absorption du complexe $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$

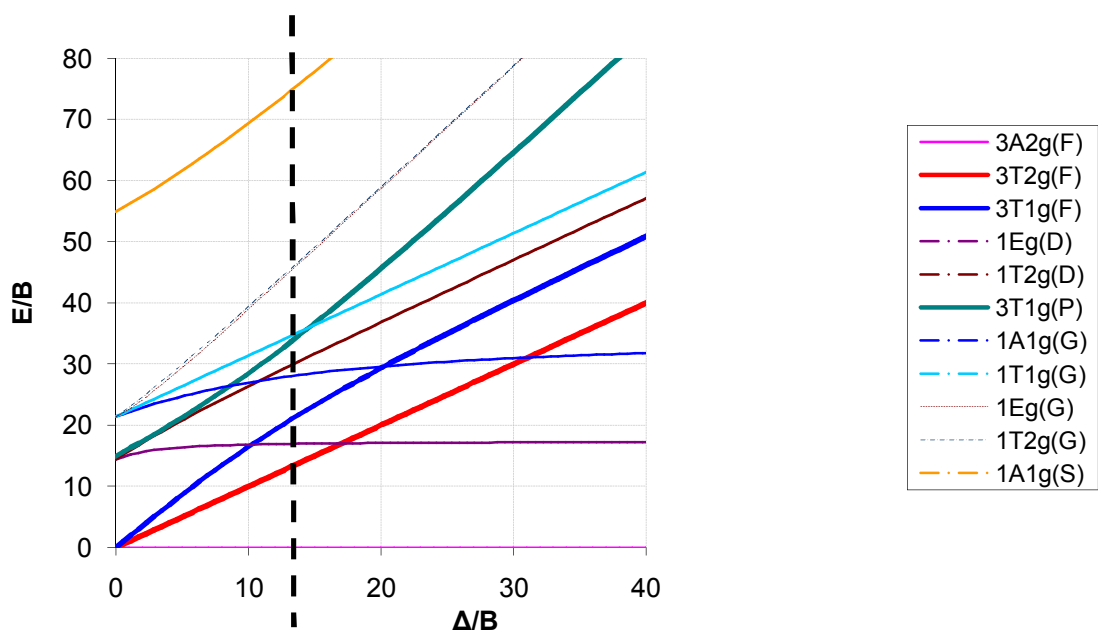


Figure I-12 Diagramme de Tanabe-Sugano d^8 . La droite en pointée représente le rapport ν_2/ν_1

Bibliographie

- [1] J. Barton et C. Guillemet, *Le verre Science et technologie*, EDP Sciences (2005).
- [2] *Encyclopédie de Diderot et d'Alembert*.
- [3] *Grand dictionnaire Larousse*, (1989)
- [4] J. Zarzycki, "Les Verres et l'Etat Vitreux", Edition Masson (Paris), (1982).
- [5] Richet, P. (2000). *Les bases physiques de la thermodynamique et applications à la chimie*, Belin.
- [6] Olivier Villain, Thèse de l'université de Pierre et Marie Curie, Paris, (2009).
- [7] W.H. Zachariasen, *J. Amer. Chem. Soc.* **54** (1932), 3841-3851.
- [8] Videau Jean-Jacques et Le Flem Gilles CNRS, Université de Bordeaux, (2010).
- [9] M. P. Glénot, Thèse de l'université de Rennes, (1999).
- [10] S.A. Jones, J. Fenerty and J. Pearce, *Thermochim. Acta* **114**, 61-66, (1987)
- [11] S.E. Golunski and D. Jackson, *Appl. Catal.* **48** (1989), 123-135.
- [12] S.E. Golunski, T.G. Nevell and M.I. Pope, *Thermochim. Acta* **51** (1981), 153-168.
- [13] C.A. Cody, L. DiCarlo and R.K. Darlington, *Inorg. Chem.* **18**(6) (1979), 1572-1576.
- [14] Robin George Orman thesis of Master of Science University of Warwick
- [15] E.J. Roberts and F. Fenwick, *J. Amer. Chem. Soc.* **50** (1928), 2125-2147.
- [16] W.B. White, F. Dacheille and R. Roy, *Z. Krist.* **125** (1967), 450-458.
- [17] Y.K. Agrawal, A.L. Shashimohan and A.B. Biswas, *J. Therm. Anal.* **7** (1975), 635-641.
- [18] S.A. Jones, J. Fenerty and J. Pearce, *Thermochim. Acta* **114** (1987), 61-66.
- [19] P.W. Centers, *J. Solid State Chem.* **72** (1988), 303-308.
- [20] I. Barin, *Thermochemical Data of Pure Substances*, Second Edition, VCH, 1993.
- [21] V.G. Trofimov, A.I. Sheinkman and G.V. Kleshchev, *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Fiz.* **3** (1973), 135-137.
- [22] E. Kordes, *Z. Phys. Chem.*, B **43** (1939) 173-190.
- [23] W. A. Hedden et B. W. King, *J. Am. Ceram. Soc.*, **39** (1956) 218.
- [24] A. M. Bishay et P. Askalani, VII Inter. Glaskongreß, Brusel (1965).
- [25] A. Winter, *Verres Refract.*, **36** (1982) 353.
- [26] B. Dubois, J. J. Videau, J. Portier, *J. Non-Cryst. Solids* **88** (1986) 355-365.
- [27] M. M. Ahmed et D. Holland, *Glass Techn.*, **28** (1987) 141.
- [28] M. Legouera, Thèse de l'université d'Annaba.
- [29] M. T. Soltani. Thèse de doctorat d'état, Université de Biskra, (2005).
- [30] Cours de Chimie inorganique, Les métaux de transition, Page web

- [31] Atkins, P. W. and D. F. Shriver Chimie inorganique, De Boeck Université, (2001).
- [32] Turner, W.H. & Turner, J.A., 1972, J. Amer. Ceramic. Soc. 55 (4): p. 201-207.
- [33] B. MARCQ Thèse de l'université de Physique du globe de Paris, (2004)
- [34] Takenobu Suzuki, Ganapathy Senthil Murugan, Yasutake Ohishi Journal of Luminescence 113 (2005) 265–270.
- [35] Mares, CJ Kok, J Bednarik and K Kroger J. Phys. D: Appl. Phys., Vol. 11, (1978).
- [36] L. Gacem Thèse de doctorat d'état, en cotutelle entre L'Université MEK de Biskra et l'Université de Bordeaux 1 (2009).
- [37] Chimie de coordination, Chap 4, Cours du Professeur Jean-Claude Bünzli, page web.

Ce chapitre présente une description générale de la préparation des verre purs et dopées au Nickel dans notre laboratoire (laboratoire de matériaux) à la première partie. tandis la deuxième partie présente une généralité sur les technique expérimentale utilisés pendant toute la durée du travail :

II.1 : Elaboration des échantillons

II.1.1. Produits de départ :

Les composants utilisés pour la synthèse sont des produits chimiques commerciaux, ils sont livrés sous forme de poudre cristallisée anhydre et ils proviennent de diverses origines. Les produits les plus hygroscopiques ont été séchés avant leur emploi. Le tableau II-1 rassemble la liste des fournisseurs ainsi que les qualités de produits de base et leur caractéristiques physicochimiques

Produit	Masse molaire	Densité (g/cm ³)	T _f (°C)	Origine	pureté
Sb ₂ O ₃	291.5	5.67 (Valentinite) 5.2 (sénarmontite)	656	ACROS	~ 99,6 %
K ₂ CO ₃	138.21	2.428	891	WWR-Merck	~ 99 %
MoO ₃	143.94	4.692	795	ACROS	~ 99 %
NiO	74.69	8.902	1455	ACROS	~ 99 %

Tableau II-1: caractéristiques physicochimique des produits de départ

Le produit industriel d'oxyde d'antimoine utilisé pour notre travail au laboratoire est la forme cristalline cubique (sénarmontite), sa courbe de diffraction (figure II-1) recueillie de la littérature [1] est la suivante :

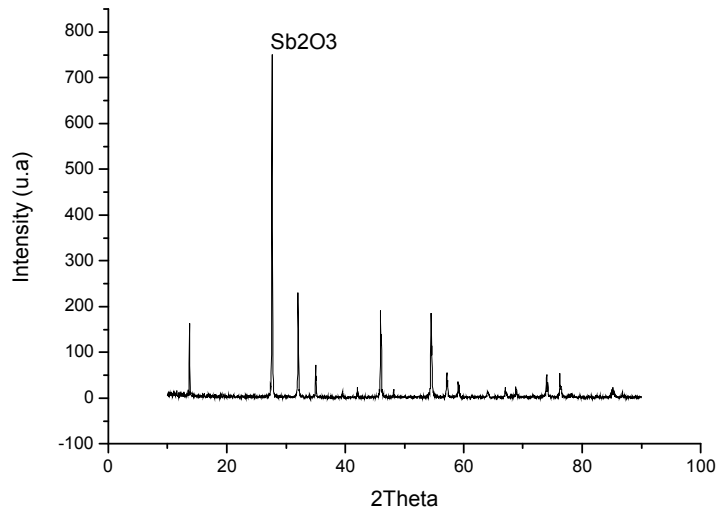


Figure II-1 : Courbe DRX de l'oxyde d'antimoine commercial

II.1.2.Choix de creuset : Il est dépend de la nature des composés utilisés et de leur température de fusion. La synthèse des verres d'oxyde d'antimoine est effectuée dans trois types de creusets :

-Creuset en sodocalcique : Ces creusets sont utilisés généralement dans l'étape d'exploration de nouveaux domaines vitreux. Si la fusion du mélange n'est pas atteinte on fera recours aux creusets de silice, qui peuvent résistés à des températures de fusion supérieure à 1200°C laquelle température maximale que pourra atteindre la flamme du bec benzène. Une analyse par dispersion atomique à révélée un taux inférieur à 3.5% (mol) de SiO₂ introduit lorsque la fusion du verre dépasse 5 minutes.

-Creuset en silice : Ces creusets sont utilisés pour des proportions d'oxydes alcalins supérieures à 40% (mol) dans la composition du verre. La fusion de ces verres nécessite des temps de chauffe relativement importants ce qui laisse un taux de 5% (mol) au maximum de SiO₂ présent dans la composition du verre.

-Creuset en carbone vitreux : Pour des mesures optiques, la synthèse des verres est effectuée dans des creusets de carbone.

Dans tous les cas, les creusets de silice et de carbone vitreux ne présentent aucune dégradation chimique. Ces derniers sont réutilisés après nettoyage dans une solution d'acide fluorhydrique. Les tubes sodocalciques sont déformés lors de la synthèse des verres, ils sont jetés après usage.

II-1-3 Mode opératoire :

II- 1-3-1 Synthèse de verre pur :

Avant la synthèse, les poudres de réactifs sont séchées au four pendant plusieurs heures, afin de les déshydrater. Les températures de séchage (70°C pour tous les réactifs) . La quantité de matière de chaque réactif est en effet choisie par pesée après l'opération de séchage.

L'étape suivante c'est l'oxyde d'antimoine et les autres oxydes sont pesés selon les compositions choisies (figure II-2) et mixés dans des creusets de verre sodocalcique. Un mélange de 3g est effectué dans la plupart de synthèse verres.., les composés alcalins ajoutés (oxyde de potassium K_2O) sont sous forme de carbonate(K_2CO_2) qui donne lieu a des composés oxydes par libération de CO_2 lors de la fusion du produits



Figure II.2 Balance Mettler Toledo

La fusion : Le creuset est porté à une hauteur à proximité d'une flamme d'un bec benzène (figure II-3) à une température voisinant 900°C (mesurée par thermocouple). Lors de la synthèse, le dégagement de CO_2 est parfois brusque lorsque le mélange contient de fortes proportions de composés carbonatés ce qui oblige à manier avec précaution. Le temps de chauffe de trois (03) minutes est compté dès que la fusion du bain est visible à travers le creuset, cela permet l'homogénéisation du fondu et la disparition des bulles d'air visibles (causées certainement par le dégagement du CO_2).



Figure II-3 bec benzène

Le coulage : Le fondu est ensuite coulé sur une plaque de laiton. Un temps d'homogénéisation supérieur à 3 minutes risque de provoquer la vaporisation de Sb_2O_3 [2]. L'obtention des verres dépend de la vitesse de trempe du bain fondu, ainsi deux modes de trempe sont utilisés :

a) Le fondu est coulé sur une plaque de laiton à température ambiante rapidement laminé par une autre plaque. Le verre est obtenu sous forme de lamelle de 0,5 mm d'épaisseur (figure II-4-a). Les lamelles de verres trempées rapidement se fracturent immédiatement.

b) Le fondu est coulé sur une plaque de laiton préalablement chauffée à température voisinant la température ($T_g - 10^\circ\text{C}$) sous forme de petites gouttelettes de 2 à 3 mm de diamètre (figure II-4-b).

Pour effectuer des mesures physiques, le verre massif de différentes formes est coulé dans des moules appropriés et assiégué à la température de trempe dans un four de recuit pendant plusieurs heures. Le verre d'une épaisseur de quelques millimètres à plusieurs dizaines de millimètres est obtenu (figure II-4-c).

Le mode (a) est utilisé lorsque une nouvelle exploration de domaine vitreux est effectuée



Figure II-4)-a échantillons verres sous forme de lamelle



b) échantillons verres sous forme de goutlette



c) échantillons verres massif coulé dans moule

Recuit des verres : C'est le traitement thermique qui permet l'élimination des contraintes résiduelles. La méthode consiste à réchauffer le verre à une température uniforme dans un domaine de température inférieure à la température de transition vitreuse ou domaine de recuit pendant un temps suffisant pour permettre l'élimination des contraintes initialement présentes. Le verre est ensuite refroidi dans le four coupé (figure II-5)

La durée et la température de recuit sont choisies en fonction de la température de transition vitreuse du verre.

Le solide obtenu est contrôlé à l'œil et à la loupe binoculaire. S'il est cristallisé, il est recommencée la synthèse avec une trompe plus rapide.



Figure II-5 four Nabertherm 30-3000 ° C controllers B170

Polissage des verres :

Le pré-polissage est réalisé à l'aide d'une redresseuse (polisseuse) (figure II-6) : on plaque (manuellement) l'échantillon sur un disque horizontal en rotation, recouvert de carbure de silicium. Un jet d'eau permet traditionnellement de refroidir l'ensemble et d'évacuer la poudre de verre. Des disques de différentes granulométries sont utilisés successivement (« 240 », « 400 », « 800 », « 1200 » et « 2400 », du plus grossier au plus fin).

Le polissage consiste à placer l'échantillon sur un disque en rotation horizontale, cette fois recouvert d'un « drap », imbibé d'alumine. la solution d'alumine est déposée sur le drap de taille contrôlé. On polit avec des cristaux de plus un plus fins (0.1 -0.3 μm).



Figure II-6 a) polisseuse MECAPOL P 260 b) polisseuse PRESI

III-1-3-2 Synthèse de verre dopée (NiO)

Le Ni est introduit en tant qu'oxyde NiO sous forme de poudre verte de grain très fin.

L'oxyde de Ni est mélangé en quantité adéquate avec les autres oxydes (Sb_2O_3 , K_2CO_3 , MoO_3) afin d'atteindre la concentration désirée (généralement 0,1% molaire). Ainsi on suit les étapes précédentes pour obtenir un verre dopé au Ni avec différentes couleurs.

Le Nickel possède une température de fusion élevée et alors dans certains cas le NiO ne fond pas complètement dans le verre. Alors que dans d'autres cas, des traces de NiO sur les bords du creuset après la synthèse ont indiqué une dissolution incomplète au cours de celle-ci. (la limite de NiO est généralement supérieure ou égale à 0,1 %, mais toujours inférieure à 2%).[3]

La faible durée des temps de fusion des verres, lors du dopage au Ni, est en particulier susceptible d'entraîner un tel manque d'homogénéité

II-1-4 Contrôle optique des échantillons

Celle-ci est menée sur les verres purs puis sur les verres dopés au Nickel. L'observation la plus immédiate est simplement oculaire. Elle permet de repérer la présence de cristaux ou de bulles de grandes dimensions, ainsi que des variations de couleur synonymes de dissolution ou d'oxydation non homogène. La loupe binoculaire (en transmission ; grossissement d'environ 4). Elle permet de distinguer certaines bulles d'éventuels cristaux. Le microscope optique (figure II-7) offre des grossissements supérieurs (jusqu'à *50, sans amincissement particulier des échantillons bruts de coulée). Il est ainsi possible de distinguer définitivement les petites bulles et les cristaux et de révéler la plupart de ceux-ci.



Figure II-7 microscope optique (UNITRON MS)

II-1-5 conservation des échantillons

Tous les échantillons sont sou le risque de l'absorption de l'humidité [4] .alors il doit être stockés en milieu sec. Des dessiccateurs à silicagel ou sulfate de calcium sont utilisés, dans lesquels les échantillons sont stockés en boîtes et sachets fermés. S'ils ne sont pas trop fragiles (mécaniquement), il est aussi possible d'enrober les échantillons de vaseline pour éviter tout contact avec l'air.

Le résumé de la synthèse du verre est illustré dans la figure II-8

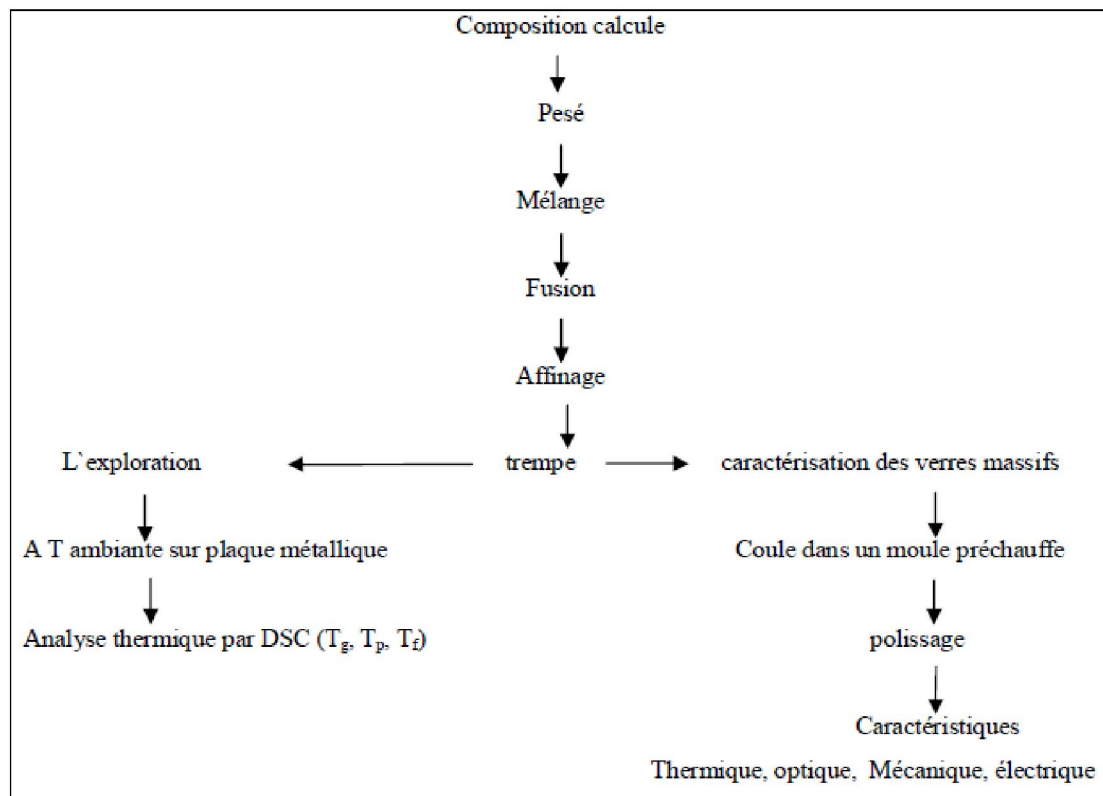


Figure II-8 Résumé de synthèse de verre

II-2 Les méthodes de caractérisation du verre :

II-2-1 Les analyses chimiques

L'analyse chimique a été faite par le centre RX à l'université de Med Khiedar Biskra. L'appareil utilisé est un microscope électronique à balayage MEB couplée à une analyse X réalisée avec un détecteur à dispersion d'énergie (EDS) de marque FEI Quanta 2000 (figure II-9). Les analyses chimiques sont principalement utilisées pour connaître avec précision la composition moyenne des verres utilisés, ainsi de vérifier la présence des ions de produits (utilisés dans la synthèse de verre) et particulièrement les ions de Ni^{2+} dans les matrices ainsi que leurs concentrations.

Divers obstacles peuvent s'y opposer :

- Tous les éléments présents dans l'échantillon ne sont pas mesurables. C'est le cas des éléments trop légers.
- Certaines mesures sont erronées. C'est le cas des éléments (K, alcalins) trop légers et susceptibles de migrer sous le faisceau.

L'analyse des résultats permet aussi de vérifier l'homogénéité du verre, en particulier au point de vue du taux de Ni^{2+} .



Figure II-9 : Microscope Électronique à Balayage (modèle : FEI Quanta 2000),

II-2-2-Techniques d'analyse aux rayons X

II-2-2-1 Diffraction des rayons X (DRX)

Les rayons X incident sur une substance seront diffusés par les électrons dans chaque atome de la matière. La plupart de cette dispersion va interférer avec elle-même destructrice, si la substance a une structure en treillis de cristal. Cependant, la diffraction se produit lorsque les rayons dispersés par les plans atomiques à un angle donné sont en phase les uns avec les autres. Ces rayons dispersés de façon constructive interfèrent pour produire un signal fort dans un détecteur placé à la position appropriée.

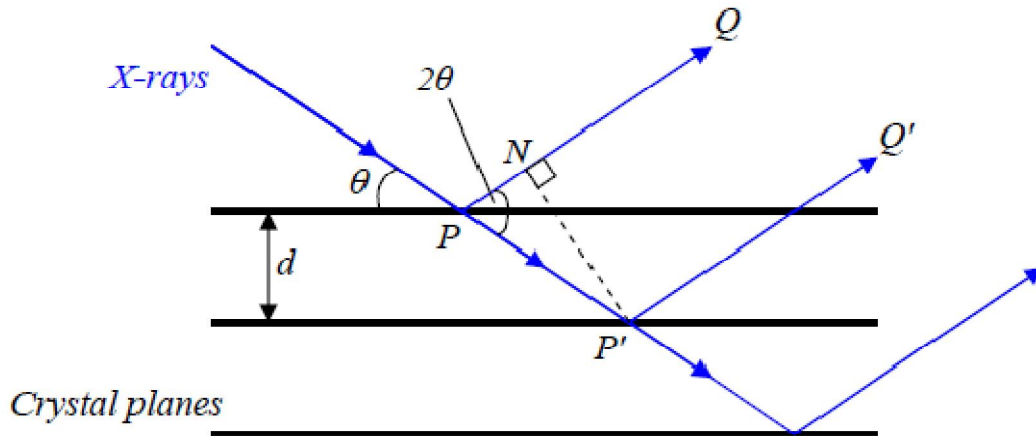


Figure II-10 : Schéma de principe d'un faisceau incident de rayons X sur les plans d'un réseau cristallin

Un faisceau de rayons X monochromatiques est incident sur les plans parallèles d'un cristal à un angle de θ (Fig. II-10). Pour les faisceaux diffractés PQ et $P'Q'$ pour être en phase la différence de chemin entre les deux ($PP' - PN$) devrait être un multiple entier de la longueur d'onde λ . Par conséquent :

$$n\lambda = PP'(1 - \cos 2\theta) = \frac{d}{\sin \theta}(1 - \cos 2\theta) \tag{-1-}$$

ce qui simplifie pour donner la loi de Bragg,

$$n\lambda = 2d \sin \theta \tag{-2-}$$

II-2-2-2 DRX des matériaux cristallins et vitreux

Avec un cristal, l'arrangement périodique régulier des plans atomiques donne des pics forts discrets à des angles d'incidence précis (fig. II-11) et le schéma des pics obtenus peuvent être utilisé pour identifier la substance

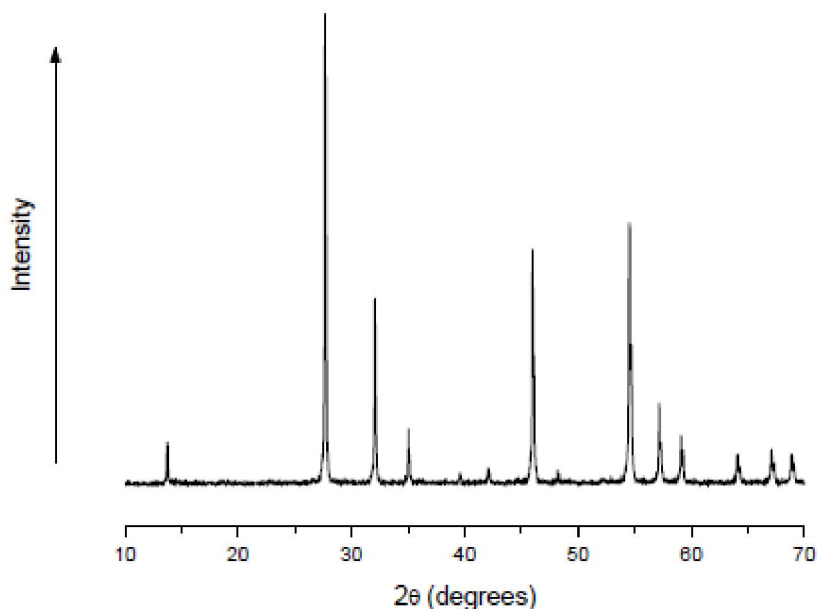


Figure II-11 : Un exemple du modèle de diffraction des rayons X d'un matériau cristallin

Le verre contrairement au cristal présente un désordre qui peut être observé en diffraction X (voir figure II-12). En effet, on remarque l'absence de raies discrètes de diffraction sur le spectre de diffraction du verre au profit de larges bosses visibles (halos) créées par des distributions de raies liées au désordre inhérent dans le solide et positionnées à proximité des pics les plus intenses du produit de départ.

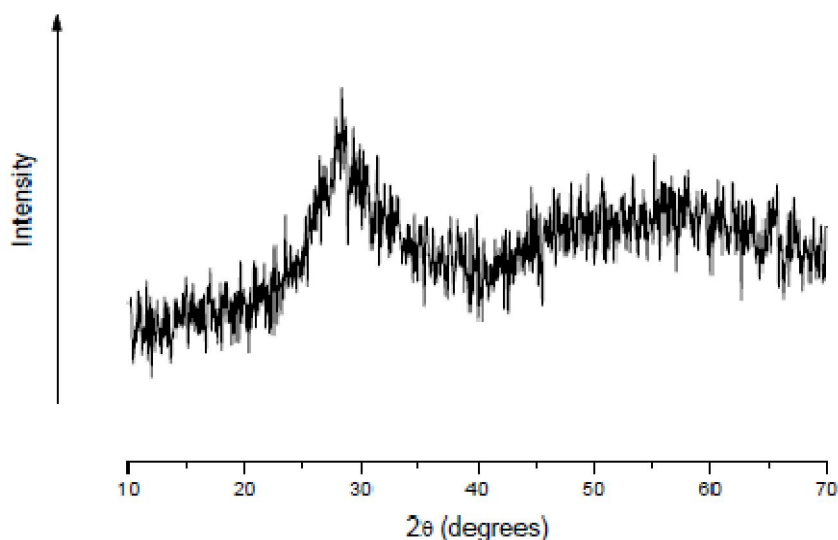


Figure II-12: Un exemple de la trace d'un verre de DRX

Les mesures en diffraction RX ont été effectuées via un diffractomètre de RX sur poudres Bruker D8 ADVANCE à température ambiante fonctionnant avec la longueur d'onde $K\alpha Cu$

($\lambda=1.54056$). Le diffractomètre est illustré sur la (figure II.13) Une base de données cristallographique actualisée (ICDD-PDF) permet d'effectuer des recherches en phases. La diffraction aux rayons X nous a permis dans un premier temps de vérifier le caractère amorphe des échantillons synthétisés et en second plan, d'identifier les phases cristallines des produits de départ



Figure II-13: Diffractomètre à rayons x de type Bruker D8 ADVANC

II-2-3 Propriétés physiques :

II-2-3-1 L'analyse thermique : Il existe deux techniques expérimentales pour faire une analyse thermique d'un matériau : L'analyse thermique différentielle (ATD) et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) qui sont deux méthodes très intimement liées et souvent confondues, puisque le matériau à caractériser est typiquement soumis à un programme de changement température et les effets thermiques de ce dernier sont observés. Le terme «différentielle» indique que la différence de comportement est examinée entre un matériau étudié et un autre de référence (inerte). De cette manière, la température de n'importe quel phénomène qui absorbe ou libère de la chaleur peut être trouvée. Ceci permet la détermination, par exemple, de la température de transition de phase, l'étude de la transition ordre-désordre et les réactions chimiques. De même, les mesures de la capacité

thermique peuvent être réalisées, bien que l'ATD et la DSC diffèrent de façon significative dans la facilité et la précision de ces mesures. Ces deux méthodes sont la solution idéale pour le contrôle de la qualité, la stabilité, et les études de sécurité.

Une courbe ATD donne la différence de température qui devrait être portée sur l'axe des ordonnées avec des réactions endothermique vers le bas et sur l'axe des abscisses la température ou le temps qui croit de gauche à droite. Dans la méthode DSC, c'est la différence d'énergie qui est mesurée. Deux modes peuvent être distingués : Un mode de compensation de puissance calorimétrie différentielle à balayage (DSC de compensation de puissance) et un autre mode qui est de flux de chaleur calorimétrie différentielle à balayage (DSC-flux de chaleur). Ces méthodes d'analyse thermique peuvent être menées simultanément avec d'autres méthodes de mesure, ce qui fourni une capacité accrue à comprendre le comportement du matériau.

La Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)(figure II-14) permet de tracer l'histoire complète d'un échantillon sous influence de la température. En général, l'échantillon de masse typique égale à 10 mg et un corps inerte (référence) sont placés dans deux capsules identiques scellées mises en contact avec des thermocouples dans la cellule de l'appareil. Les deux capsules sont chauffées selon un profil analogue avec une vitesse de montée en température régulière sous une atmosphère contrôlée. Le moindre écart de chaleur détecté entre la référence et l'échantillon est enregistré et neutralisé par un système de compensation de puissance qui permet de maintenir les deux capsules à la même température. Cet écart de chaleur représente l'enthalpie associée à un changement physique ou chimique (accident thermique) que subit l'échantillon. Un flux thermique se traduisant par un dégagement ou une absorption de chaleur correspond respectivement à un phénomène exothermique ou endothermique. Les analyses sont réalisées sous balayage d'un gaz inerte (par exemple, l'azote ou l'argon) pour éviter toute réaction du matériau à étudier avec l'atmosphère du four. Les données quantitatives de cette technique peuvent être seulement obtenues si l'appareil est proprement calibré. Les matériaux de calibration idéale sont des matériaux de haute pureté et qui doivent être certifiés comme matériau de référence (Les valeurs de température et d'enthalpie de transition sont déterminées pour chaque matériau)

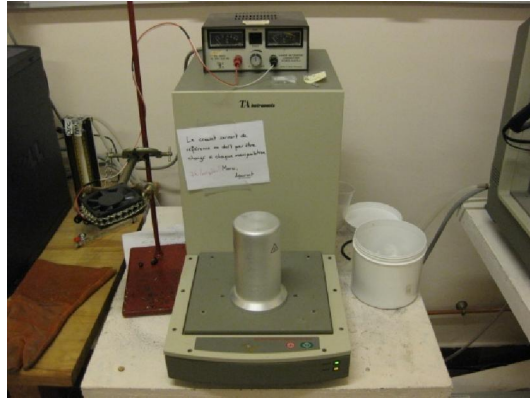


Figure II.14 : Calorimétrie Différentielle à Balayage DSC TA instruments

Comme le verre est défini comme un liquide surfondu figé. Le passage de l'état solide à l'état liquide s'effectue à une température donnée, appelée température de transition vitreuse T_g . La connaissance de cette température est importante car au-delà de celle-ci, le verre est mou. La mobilité ionique est alors négligeable. De ce fait, les différents constituants du verre pourront migrer dans la phase liquide pour se réarranger et donner naissance à une structure plus stable: les cristaux. Le début de cette transformation verre - cristal a lieu à une température donnée notée T_x . La cristallisation est un phénomène qui s'accompagne d'un dégagement de chaleur. La température correspondant au maximum de l'exotherme enregistré sera notée T_p . Après la cristallisation vient la fusion. La température à laquelle s'opère cette transformation est notée T_f .

La (figure II-15) présente une courbe D.S.C. typique d'un verre avec les températures caractéristiques suivantes:

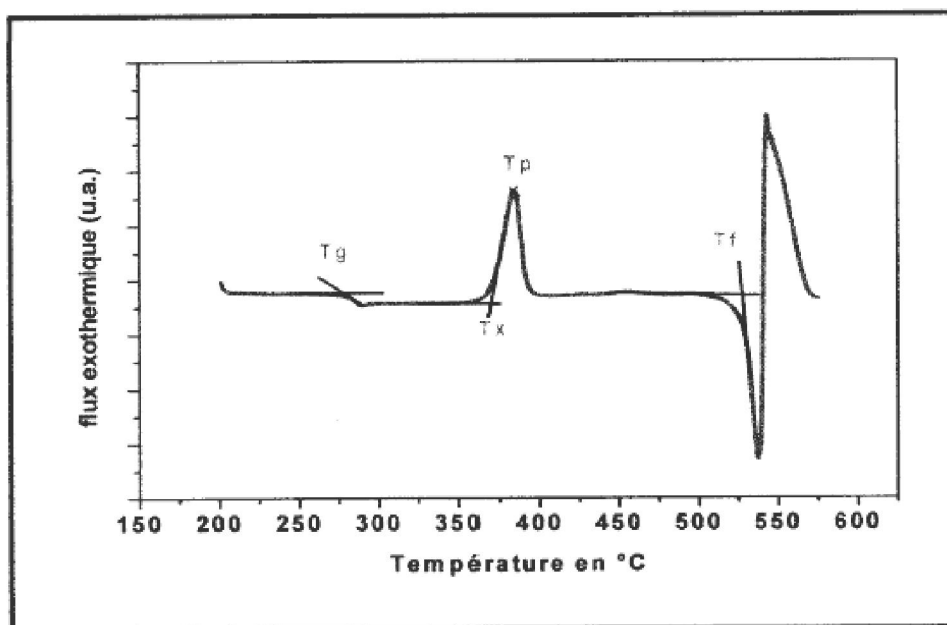


Figure II-15 : Thermogramme typique d'un échantillon verre.

Avec :

Tg : température de transition vitreuse

Tx : température de début de cristallisation

Tp : température au sommet de l'exotherme de cristallisation

Tf : température de fusion

Les températures Tx et Tp sont définis comme le point d'intersection entre la ligne de base et la tangente au point d'inflexion du pic. Tg est déterminée par le point d'intersection entre la tangente à la ligne de base et la tangente au point d'inflexion de la courbe. Ces températures caractéristiques, à l'exception de Tf varient en fonction de la loi de chauffe.

La stabilité thermique d'un verre vis-à-vis de la cristallisation peut être évaluée par un premier facteur dit critère de Hruby [5] qui permet de quantifier ce comportement. Il est calculé soit à partir de la formule:

$$Hr = \frac{T_x - T_g}{T_f - T_x} \quad -3-$$

Ou à partir de la relation suivante [6] :

$$S = \frac{(T_p - T_x) \cdot (T_x - T_g)}{T_g} \quad 4-$$

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 (Tp - Tx) grand, plus le verre sera stable vis-à-vis de la dévitrification.

Souvent, on n'arrive pas à avoir les quatre températures caractéristiques, à cause des limites de mesure. Un critère plus simplifié pour estimer la stabilité du verre :

$$\Delta T = T_x - T_g \quad -5-$$

Un verre ayant un ΔT supérieur à 100°C est considéré comme stable face à la cristallisation. A partir de cette valeur, il devient possible d'envisager une mise en forme des verres (fibrage, moulage).

II-2-3-2 Masse volumique

La densité d'un verre ou masse volumique représente la masse par unité de volume de ce verre exprimée en g/cm³. Cette grandeur permet de contrôler de façon simple la constance de la composition d'un verre. Dans la pratique, un verre contient souvent des défauts

intrinsèques, des bulles ou encore des inclusions qui vont modifier les valeurs de la densité. Au lieu d'une valeur réelle de la densité, on parlera de « densité apparente ».

Il existe deux méthodes principales de mesure de la densité : soit par poussée hydrostatique dans du tétrachlorure de carbone (CCl_4) (par immersion), soit par la méthode du pycnomètre à Hélium. Nous avons utilisé pour notre part cette dernière méthode. La mesure de la densité par la méthode du pycnomètre permet d'atteindre des valeurs de grande précision (quatrième décimale) en travaillant soigneusement.

Les mesures de volume des échantillons de verres ont été effectuées sur un appareil ACCUPYC 1330 (MICROMERITICS) à déplacement d'hélium (He) (voir figure II-16) Le gaz est introduit avec une pression de 19,5 Pa sous température ambiante. L'échantillon pesé (masse > 1 g) est introduit dans la chambre hermétique ou cellule de mesure, accompagné d'une bille (ou de deux billes) dont le volume est initialement connu. L'appareil permet de mesurer le volume de l'ensemble et de déduire donc le volume de l'échantillon.



Figure II.16 : Pycnomètre à hélium Micromeritics, AccuPyc 1330

II-2-4 Spectroscopie d'absorption infrarouge

La technique de spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été utilisée en premier lieu directement après l'élaboration des échantillons. Dans le spectre infrarouge, chaque bande d'absorption correspond à des mouvements de vibrations des groupements atomiques constituant l'édifice cristallin, à partir desquels l'identification est réalisée.

L'appareil employé spectrophotomètre SHIMADZU – FTIR 8400S (figure II-17), et la dispositif expérimental de la spectroscopie présenté par la (figure II-18), est constitué principalement d'un interféromètre de Michelson dont l'un des miroirs subit une translation à vitesse constante. Le déplacement du miroir mobile conduit à l'obtention d'un

interférogramme dont la transformée de Fourier donne la répartition spectrale de la source lumineuse [7]



Figure II-17 : spectrophotomètre SHIMADZU – FTIR 8400S

Pour réaliser les spectres infrarouges dont le domaine spectral est compris entre les nombres d'ondes 350 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} , il faut préparer d'abord des pastilles (à l'aide d'une presse) contenant 2 mg de produit pour 300 mg de Bromure de potassium KBr. Ces spectres présentent :

- La transmission : $t = I / I_0$ en fonction du nombre d'onde. -6-

- Ou l'absorbance : $Ab = -\log (T)$ en fonction du nombre d'onde. -7-

Avec :

I et I_0 sont les intensités transmises et incidentes respectivement

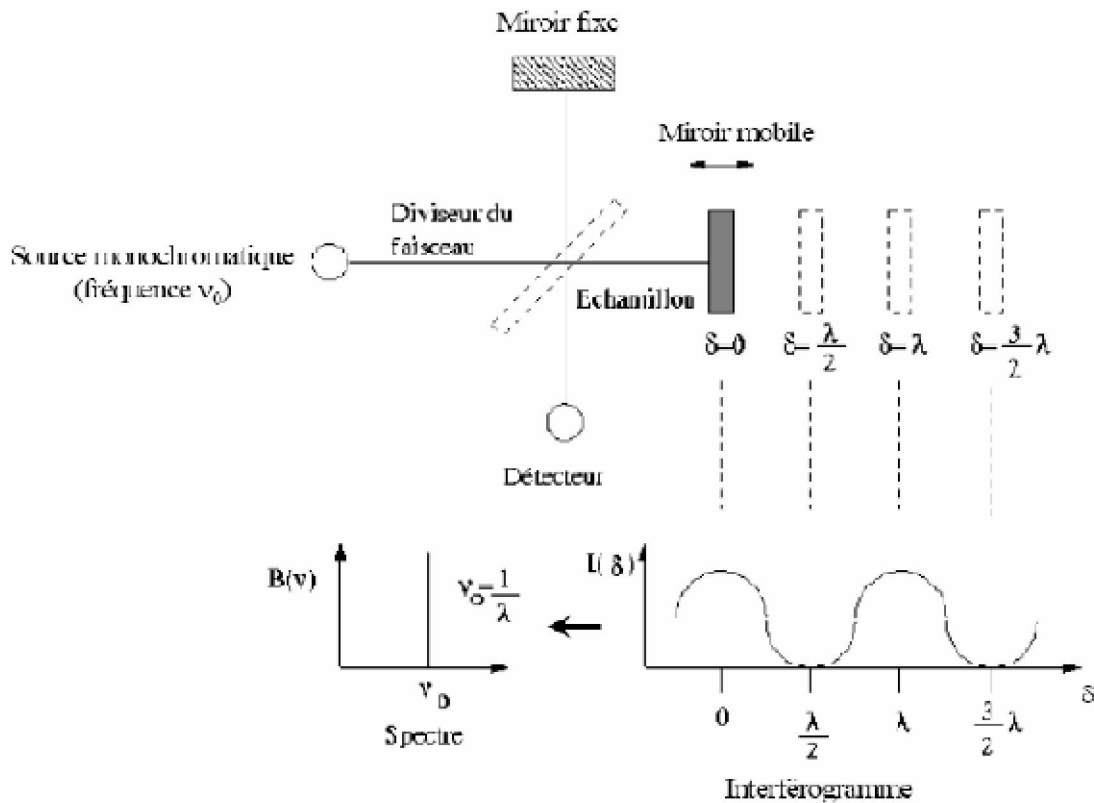


Figure II-18. Schéma de principe de la spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (ca d'une source monochromatique de fréquence ν_0).

L'étude par spectroscopie infrarouge permet d'obtenir certaines informations sur l'organisation structurale des matériaux vitreux. Elle offre en effet un accès direct à une information moléculaire, les bandes d'absorption étant directement reliées à la constante de force de liaison entre noyaux atomiques. La limite de transmission est limitée par la coupure multi phonon exprimée par la relation :

$$\lambda = 2\pi c \sqrt{\frac{\mu}{k}}$$

-8-

Avec c : vitesse de la lumière

μ : Masse réduite des vibrateurs

k : Constante de force de la liaison vibrationnelle

Les vibrations de liaison de faible fréquence de phonon repoussent la limite de transmission vers les grandes longueurs d'ondes. La présence d'éléments lourds (f faible et μ élevée) [1,8] dans une matrice vitreuse déplace cette limite vers les grandes longueurs d'ondes.

II-2-5 Spectroscopie d'absorption optique

II-2-5-1 transmission (UV+visible + proche IR)

La spectroscopie d'absorption optique consiste en la mesure du spectre d'absorption d'un échantillon dans le domaine optique, c'est-à-dire dans le domaine du visible (entre 400 et 800 nm, soit un nombre d'onde compris entre 12500 et 25000 cm^{-1} ou une énergie comprise entre 1,55 et 3,11 eV) et dans les domaines voisins du proche infrarouge (NIR) et du proche ultraviolet (UV).

la spectroscopie d'absorption optique traduit sous la forme d'un spectre, les pertes du rayonnement électromagnétique traversant un échantillon, en relation avec d'une part les transitions électroniques associées à l'élément de transition présent, et d'autre part avec les phénomènes physique de surface et de masse. Un spectre présente donc des bandes due à l'absorption de l'échantillon, dont les deux principales caractéristiques sont la position et l'intensité. Ces spectres sont enregistrés ici en transmission, mode où l'on compare l'intensité entrante I_0 dans l'échantillon, à l'intensité sortante I , selon la loi (de type Beer Lambert) :

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \xi l c \quad , \text{où}$$

-9-

l représente la distance parcourue dans l'échantillon par la lumière,

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

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

La loi de « Beer-Lambert »

« Il faut rendre à César ce qui appartient à César, et à Dieu ce qui est à Dieu. » La loi dite de Beer-Lambert, qu'il vaudrait mieux en réalité appeler loi de Bouguer-Beer (Johnston 2001) [9], donne une formulation de l'absorbance en fonction de l'épaisseur l traversée par le faisceau et de la concentration c en élément colorant de l'échantillon. Elle vaut, (pour une longueur

d'onde l donnée) : $A = \epsilon_{\lambda} c l$ -10-

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

Le spectrophotomètre utilisé pour les mesures à température ambiante et est un Cary 500 de VARIAN (figure II-19). Il couvre, grâce à des changements de source et de détecteur, la gamme spectrale 3 300-55 000 cm^{-1} . Les sources sont une lampe quartz-iode dans le domaine NIR-visible-proche UV et une lampe à deutérium à haute fréquence ($\lambda < 350 \text{ nm}$, soit 28572 cm^{-1}).



Figure II.19 : Spectrophotomètre UV-V-NIR Cary500 de VARIAN

Le schéma simplifié d'un spectrophotomètre UV-Visible est présenté sur la (figure II-20).

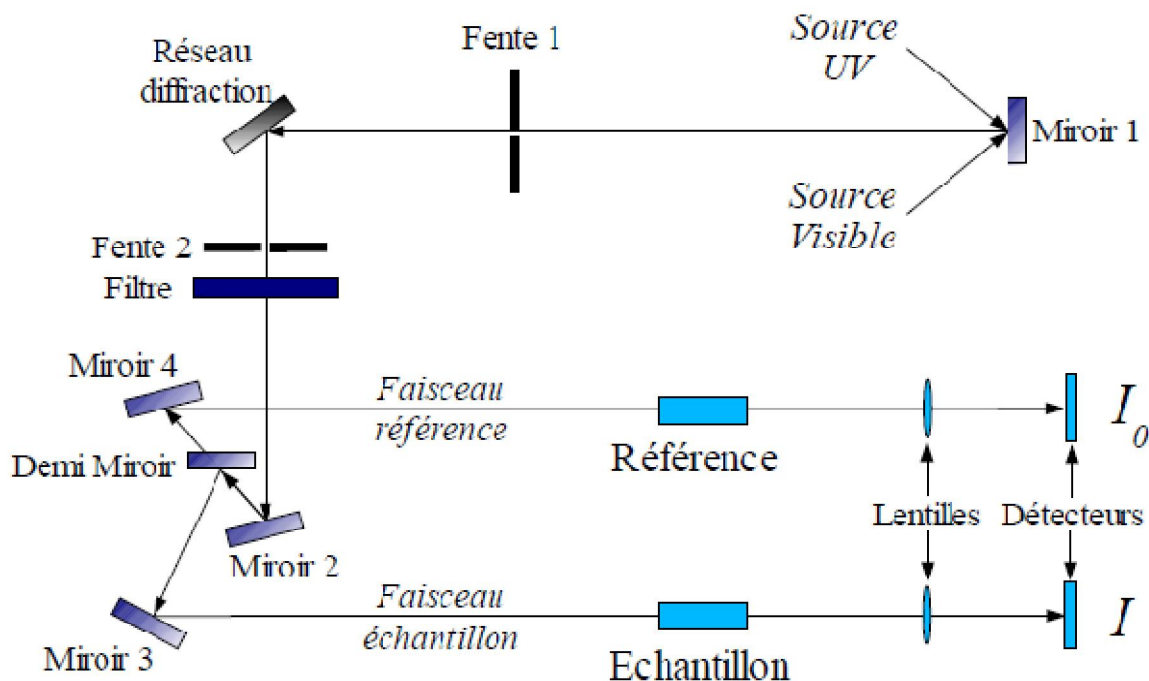


Figure II-20 : Schéma synthétique du principe du spectromètre d'absorption optique.

Deux sources lumineuses sont utilisées, chacune d'entre elle ayant une efficacité optimale selon la longueur d'onde considérée. Le faisceau initial, issu de ces sources est ensuite séparé en deux faisceaux identiques à l'aide d'un demi-miroir de façon à comparer le faisceau traversant l'échantillon étudié à une référence. De la même façon que pour les sources lumineuses, deux types de détecteurs sont utilisés, dont l'efficacité varie en fonction de la longueur d'onde balayée. Les spectres optiques présentés sont normalisés par rapport à l'épaisseur de l'échantillon et par rapport à la concentration en Ni^{2+} dans l'échantillon, permettant de comparer les spectres des différents échantillons (qui possèdent une concentration en Ni et une épaisseur différentes) aisément.

Un spectre d'absorption optique présente donc des bandes, dont la position, la largeur et l'intensité sont caractéristiques de l'environnement dans lequel se situe l'élément de transition considéré. Ces bandes correspondent à des transitions électroniques, possibles si l'énergie du rayonnement correspond à la séparation entre les niveaux électroniques.

Les paramètres intervenant sur cette séparation sont les suivants : les interactions entre électrons (plus d'un électron sur la couche d), et l'action du champ cristallin. Les transitions électroniques entre orbitales d ont été décrites à de nombreuses reprises en particulier par Burns (1994)[10] ou Marfunin (1979) [11]

II-2-5-2 Spectre d'excitation

Les spectres d'excitation [12] ont été réalisés dans la gamme spectrale située entre 200 nm et 530 nm à l'aide d'une lampe Xe (450 W, à spectre d'émission continu), le rayon incident passe par un double monochromateur Jobin-Yvon Gemini 180 qui permet de faire varier la longueur d'onde d'excitation. Les échantillons sont déposés sur une porte échantillon en cuivre ou en aluminium

.Le monochromateur transmet le signal au Photomultiplicateur EMI 9789 qui convertit le rayonnement électromagnétique en courant électrique. Le dispositif expérimental de cette spectroscopie est illustré par la figure II-21

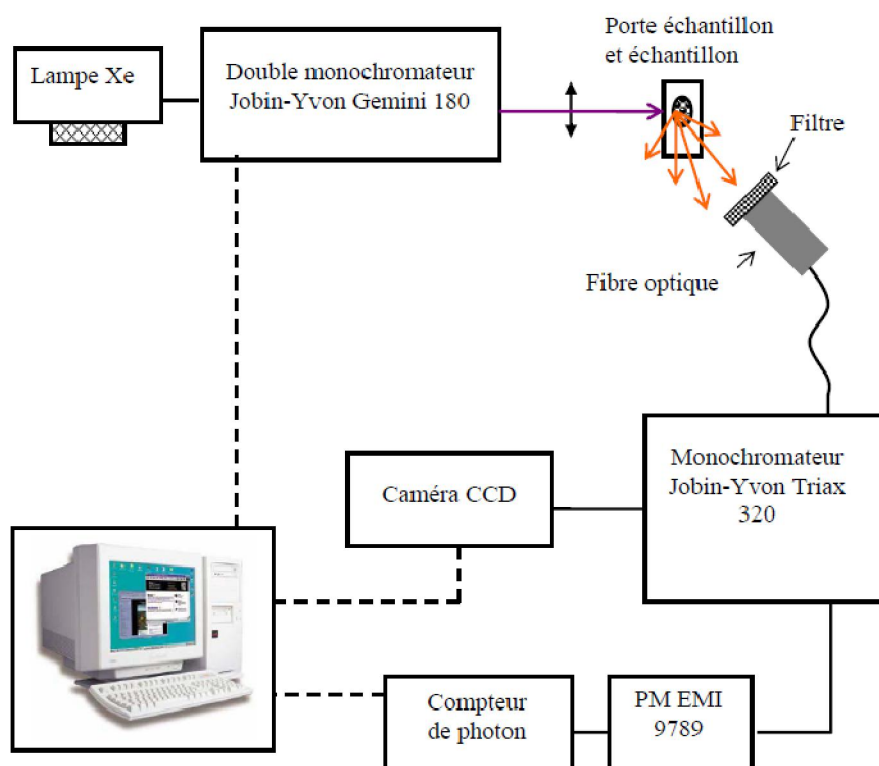


Figure II-21. Dispositif expérimental de la spectroscopie d'excitation et d'émission.

II-2-5-3 Spectre d'émission

Les spectres d'émissions sont enregistrés par le même photomultiplicateur du même dispositif expérimental précédent qui n'est pas sensible à des longueurs d'ondes supérieures à 600 nm, ou par une caméra CCD dont la sensibilité peut atteindre 1000 nm. Pour l'acquisition des spectres d'émission, on utilise aussi des filtres optiques, (voir la figure II-21 en dessus).

II-2-6 Module élastique :

Une déformation est dite élastique si, sous l'action d'une force, un solide retrouve sa forme primitive ; on parle ici d'une déformation complètement réversible [13]. Dans le cas contraire, il s'agit d'une déformation permanente. Une déformation est la variation relative de la dimension, elle dépend de la force appliquée par unité de surface : la contrainte. Tant que les déformations sont faibles, elles sont considérées comme proportionnelles aux contraintes. Le rapport contrainte / déformation est appelé module élastique.

II.2.6.1 Principe expérimental

Les modules élastiques E , G , K μ ont été mesurés par échographie ultrasonore. Le principe de la méthode est basé sur la mesure des vitesses de propagation longitudinale V_L et transversales V_T d'une onde ultra sonore du matériau. Les ondes ultrasonores sont des vibrations mécaniques de fréquence situées entre 10 kHz et quelques centaines de MHz. Dans notre cas, on utilise 10 MHz.

Un matériau peut être schématisé par un réseau de masses élémentaires (les atomes) liées les unes aux autres par de petits ressorts élémentaires (forces interatomiques). Si les liaisons étaient totalement rigides, le mouvement de l'onde serait transmis instantanément : l'ensemble des particules se déplaceraient en phase. La présence de liaisons élastiques induit un retard temporel qui s'accroît avec la distance et fait apparaître une vitesse de propagation de l'onde directement liée à la rigidité des atomes [14].

Dans les milieux homogènes supposés comme infinis (i.e. la longueur d'onde est faible comparativement aux dimensions latérales du milieu) et isotropes, on a deux types d'ondes qui peuvent se propager avec des vitesses différentes (figure II-22) :

- les ondes longitudinales (ondes de traction-compression) correspondent à un déplacement des particules parallèlement à la direction de propagation de l'onde (figure II-22 -a)
- les ondes transversales (ondes de cisaillement) correspondent à un déplacement des particules perpendiculairement à la propagation de l'onde (figure II-22-b).

Les mesures ont été faites par la méthode dite par réflexion où les transducteurs piézo-électriques (émetteurs et récepteurs à la fois) génèrent une impulsion mécanique d'excitation transmise à l'échantillon par l'intermédiaire d'une graisse. On obtient sur l'écran de

l'oscilloscope le signal composé d'une séquence d'échos d'amplitudes décroissantes correspondant aux réflexions successives de l'onde sonore sur la face de l'échantillon opposée à celle en contact avec le transducteur.

La mesure du retard τ (temps mis par l'onde pour faire un aller-retour entre deux échos successifs) permet de calculer la vitesse de propagation de l'onde à partir de la relation :

$$v = 2e / \tau.$$

Les modules élastiques E, G, K μ sont déduits des vitesses de propagation longitudinales V_L et transversales V_T d'après les expressions suivantes [15] :

- Module de Young :

$$E = \rho V_T^2 \frac{3V_L^2 - 4V_T^2}{V_L^2 - V_T^2} \quad -11-$$

- Module de cisaillement :

$$G = \rho \cdot V_T^2 \quad -12-$$

- Module volumique :

$$K = \rho (3V_L^2 - 4V_T^2) / 3 \quad -13-$$

- Coefficient de Poisson :

$$\frac{V_L^2 - 2V_T^2}{2(V_L^2 - V_T^2)} \quad -14-$$

V_L : vitesse de propagation longitudinale

V_T : vitesse de propagation transversale

ρ : masse volumique

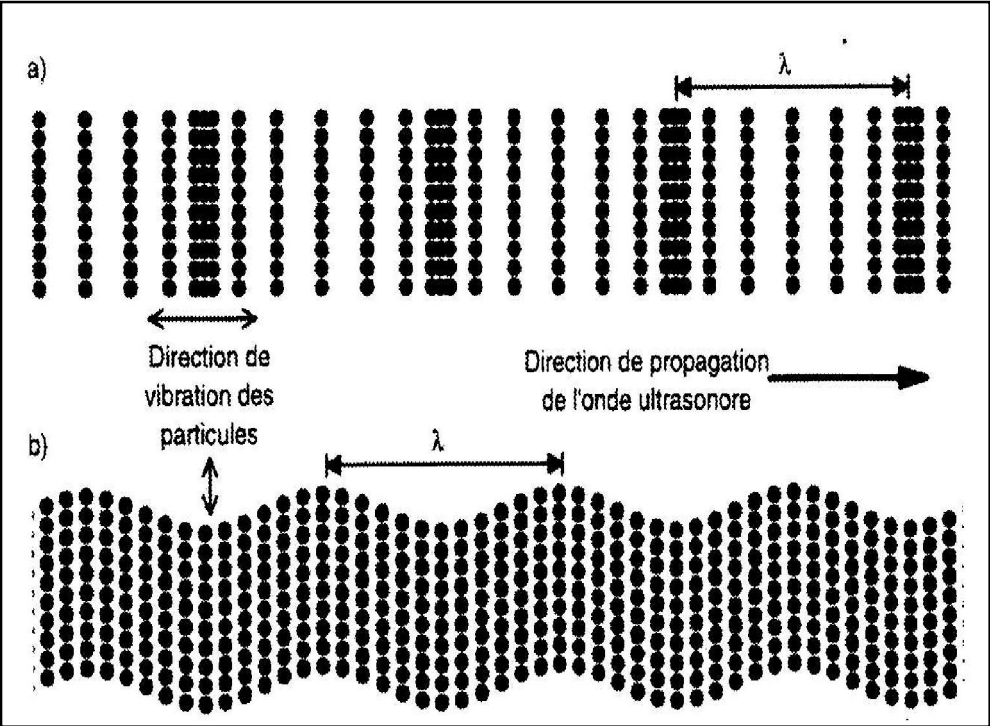


Figure II-22 : Différents types de propagation d'ondes dans un milieu homogène infini : a- ondes longitudinales et b- ondes transversales

Bibliographie

- [1] R.G. Orman, D. Holland, *Journal of Solid State Chemistry* 180 (2007) 2587.
- [2] G. Poirier, M. Poulain and M. Poulain, *J. Non-Cryst. Solids.*, 284 (2001)117.
- [3] L. Galoisy, G. Calas, C. Laurent, B. Valérie, *J. Non-Cryst. Solids.* 293-295, (2001) 105.
- [4] O. Villain, Thèse de l'Université de Pierre et Marie Curie, (2009).
- [5] A. Hruby, *Czech. J. Phys.*, 22 (11), (1972) 1187.
- [6] M. Saad & M. Poulain, *Mater. Sci. Forum.*, 19-20, (1987) 11.
- [7] H.D. Liese. *Appl. Spectr.*, vol. 24, (1978) 1478.
- [8] M. T. Soltani. Thèse de doctorat d'état, de l'Université de Biskra, (2005).
- [9] S. F. Johnston, *A History of Light and Colour Measurement, Science in the Shadows.* Bristol and Philadelphia, Institute of Physics Publishing, (2001).
- [10] R. G. Burns, *Mineralogical applications of crystal field theory.* 2nd ed, C.U. Press. (1994).
- [11] A.S. Marfunin, *Physic of Minerals and inorganic Materials*, ed. S. Verlag. (1979).
- [12] S. Hachani, Thèse de doctorat de l'Université de Annaba, (2009).
- [13] M. Poulain, G. Mazé, *Cemtronics*, 3 (1988) 77.
- [14] L. Landau & E. Lifchitz, "Physique théorique", Tome 7, *Théorie de l'élasticité*, ,Edition Librairie du globe, (1990) Chap.III
- [15] R. Lebullenger, Thèse de l'université de Rennes 1 (1994) 29.

Chapitre III / Résultats et discussions**III-1 Introduction**

Ce chapitre concerne l'étude de nouvelles matrices vitreuses à base d'oxyde d'antimoine, nous avons choisi pour cela, un oxyde jouant un double rôle formateur ou modificateur tel que l'oxyde de molybdène MoO_3 et un oxyde modificateur tel que le carbonate de potassium K_2CO_3 . L'introduction de l'oxyde de nickel comme dopant permet de sonder la structure du verre.

Les échantillons élaborés sont soumis à plusieurs mesures physico-chimiques. Nous présenterons d'abord les courbes de diffraction X des verres élaborés, l'analyse chimique de quelques verres par la technique EDS (spectroscopie par dispersion électronique) a permis de comparer la concentration nominale et analysé. Les températures caractéristiques du verre mesuré par DSC permettent d'évaluer la stabilité thermique des verres. Les modules élastiques ont été mesurés par la technique de mesure de la vitesse du son dans le verre en utilisant la méthode pulse-echo. Des mesures spectroscopiques notamment pour les verres dopés nickel ont été effectuées dans le domaine UV-Vis-IR ainsi que des mesures de luminescence ont été faite sur des verres dopés Ni.

III-2 Synthèse des verres

III-2-1 Domaine vitreux

Le domaine vitreux dans le système ternaire $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-MoO}_3$ représenté dans la figure III-1 a été déjà déterminé par M. T. Soltani [1]. Dans ce travail on a également montré qu'il était possible d'introduire d'un élément de transition tel que le Nickel dans certaines compositions de ce système, et faire quelque mesure sur cette composition.

D'abord on a synthétisé des verres massifs purs et dopés au NiO (voire le chapitre II) Les compositions ont été choisies de façon à ce que la quantité d'oxyde de potassium K_2O présente dans le verre soit constante (20% mol) . Les teneurs en Sb_2O_3 et MoO_3 sont variables. L'ensemble des points représentatifs des échantillons est ainsi repéré sur une même ligne, (diagramme ternaire $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-MoO}_3$ figure III-1)

Une série des échantillons vitreux ont été préparés avec la formule générale : $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3.20\text{K}_2\text{O}x\text{MoO}_3$, avec $x=30$ et 40 (% mol). Les verres avec $x=10$ et 20 (% mol) ainsi que $x=50$ et 60 (% mol), ne sont pas très stables et l'obtention de verres massifs est très difficile. Ces verres se cristallisent sur leurs surfaces supérieures. Donc notre étude concerne seulement les verres ayant un taux de MoO_3 $x=0, 30$ et 40 (% mol). Les mêmes compositions de ces verres ont été dopées par 0.1 (% mol) de NiO pour l'étude structurale.

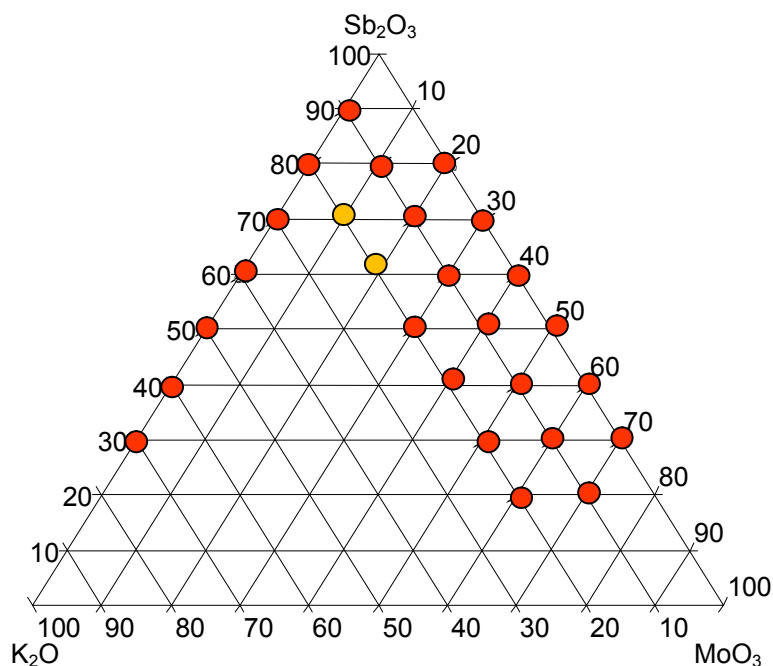


Figure III-1: Domaine vitreux du système ternaire $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-MoO}_3$.

(● : verre, ● verre trempé)

III-2-2 Synthèse des verres pour les caractérisations :

Verres $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3.20\text{K}_2\text{O}x\text{MoO}_3$:

Les verres sont synthétisés par la méthode conventionnelle détaillée dans le chapitre précédent (chapitre II). Les matériaux de départ utilisés sont l'oxyde d'antimoine, le carbonate de potassium et l'oxyde de molybdène. Les produits de départ de haute pureté sont pesés en quantité stœchiométrique, et sont mélangés puis introduits dans un tube de verre sodocalcique pour une masse de 5g de la poudre de départ. Le tout est chauffé jusqu'à la fusion du mélange sur une flamme du bec Benzène à une température de 900°C à 1000°C pendant 3-5min pour obtenir un liquide clair et homogène. Ensuite, la fonte est coulée dans un moule en laiton préchauffé au dessous de la température de transition vitreuse ($T_g - 10^\circ\text{C}$). Un recuit thermique des échantillons vitreux est réalisé pendant quatre heures afin d'éliminer toutes les contraintes mécaniques résultants de la coulée. Enfin, les verres sont polis avec des papiers abrasifs graduels jusqu'à l'obtention d'un polissage optique pour les mesures ultérieurs.

Le tableau III-1 ci-dessous présente les compositions molaires et les nomenclatures des échantillons de verres non-dopés et dopés étudiés tout au long de notre travail. La nomenclature choisie représente Sb_2O_3 par S, K_2O par K et MoO_3 par M. Le nickel dans les verres dopés est désigné par N. Les verres dopés et non dopés massifs élaborés sont illustrés sur les photos des figures III-2 et III-3.

Nom	% molaire en Sb_2O_3	% molaire en K_2O	% molaire en MoO_3	% molaire en NiO
SKM0	80	20	0	
SKM30	50	20	30	
SKM40	40	20	40	
SKM0N	80	20	0	0.1
SKM30N	50	20	30	0.1
SKM40N	40	20	40	0.1

Tableau III-1 : Compositions des échantillons purs et dopés.

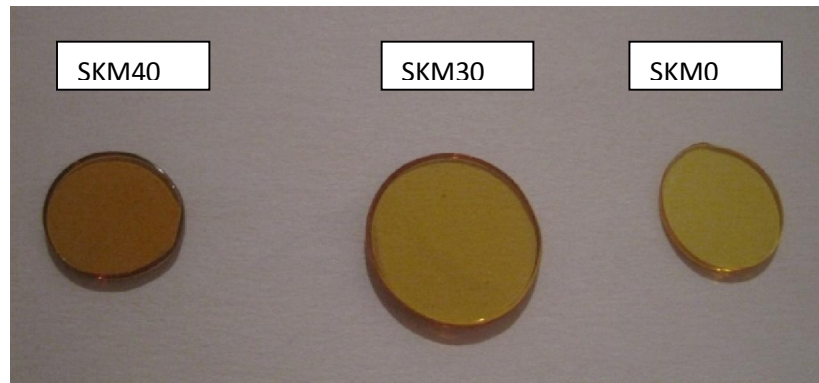


Figure III-2 : Photographie des verres non-dopés du système $(80 - x)Sb_2O_3-20K_2O -xMoO_3$

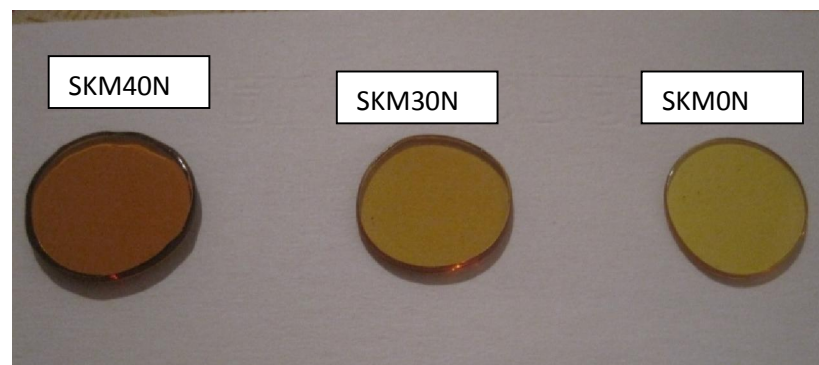


Figure III-3 : Photographie des verres dopés du système : $(80 - x)Sb_2O_3-20K_2O -xMoO_3$

Tous les verres préparés sont transparents et ne présentent aucune anomalies vues au microscope optique. Leur couleur change graduellement avec l'augmentation de la quantité de l'oxyde de molybdène. Initialement, le verre de base (SKM) est de couleur jaune, puis donne une couleur rouge, puis de plus en plus foncée. Les verres dopés au nickel ont des couleurs presque similaires aux verres non dopés dans une même composition. Donc l'effet de la couleur induite par le dopage au nickel n'est pas observable à l'œil sachant que le nickel donnera une couleur bleu ou marron selon l'environnement tétraédrique ou octaédrique qu'occupent les ions du nickel. Il n ya pas de couleur bleu (synonymes de sites tétraédriques pour l'ion Ni⁺) tandis-que la couleur marron est la même couleur du verre non dopé. Tous les verres obtenus sont stables envers l'atmosphère ambiante.

L'oxyde de nickel fait partie des oxydes des métaux de transitions qui ont la particularité de remplissage de la sous couche d. Ce qui laisse ces oxydes lorsqu'ils sont soumis à une radiation lumineuse dans le domaine spectral UV-VIS ou proche infrarouge, d'absorber

certaines radiations dans ces domaines. L'origine de la couleur est due principalement aux transitions électroniques des électrons de la sous couche d ayant des énergies se trouvant dans le domaine du visible.

III-3 Caractérisations des verres

III-3-1 L'analyse chimique

L'analyse chimique a été faite au centre de DRX de l'université de Med Khider Biskra. L'appareil utilisé est un microscope électronique à balayage MEB couplée à une analyse X réalisée avec un détecteur à dispersion d'énergie (EDS) de marque JEOL . JSM-6390. Les analyses chimiques ont principalement été utilisées pour connaître avec précision la composition stœchiométrique des verres utilisés et de vérifier la présence des ions de Ni^{2+} (minoritaires dans la composition du verre).

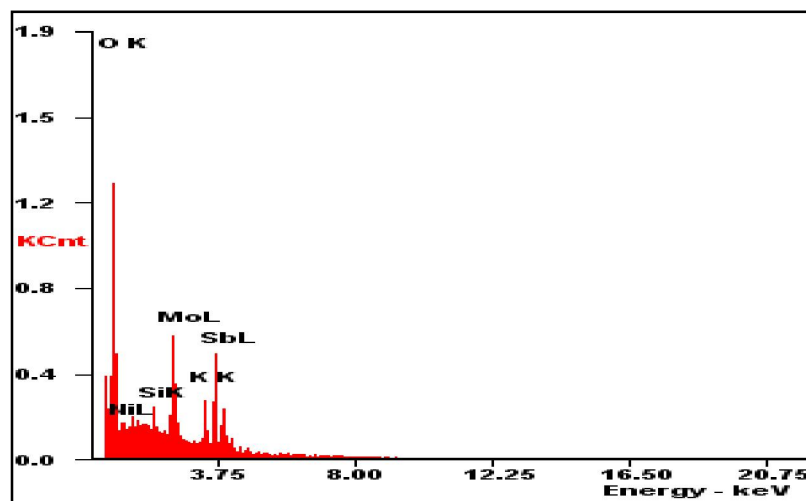


Figure III-4 Spectre EDS du verre dopée de composition $40Sb_2O_3 20K_2O 40MoO_3 0.1NiO$

Le tableau III-2 rassemble toutes les mesures de l'analyse chimique des éléments entrant dans la composition du verre dopés ou non dopés. Une comparaison est faite entre la composition nominale des verres préparés et la composition analysée.

Sur le tableau III-3 apparait des différences faibles entre les compositions cationiques (Sb, K, Mo) nominales et analysées. Ces résultats d'analyse indiquent que les pertes induites par l'évaporation, au cours de la fusion sont très limitées. Les traces de silicium varient entre 2 et 2.4 (mol. %) dans tous les échantillons, sachant que le silicium est originaire des creusets dans lesquelles les verres sont élaborés. On peut constater aussi que le taux de SiO_2 dissous dans le verre au cours de la fusion diminue avec l'augmentation de MoO_3 dans le verre. Le même résultat a été obtenu dans le cas des verres contenant WO_3 [1].

Acronyme	Composition nominale					Composition analysée					
	Sb	K	Mo	O	Ni	Sb	K	Mo	O	Ni	Si
SKM0	29.40	7.33	0	60.83	0	34.77	8.69	0	56.23	0	2.44
SKM30	22.70	8.56	8.34	58.46	0	23.25	9.30	6.97	60.47	0	2.24
SKM40	19.98	7.82	10.23	59.74	0	19.04	9.52	9.52	61.91	0	2.24
SKMN0	34.88	7.50	0	53.03	1.23	34.77	8.69	0	56.23	0.21	2.36
SKMN30	25.33	7.82	7.04	58.97	0.90	23.25	9.30	6.97	60.47	0.23	1.9
SKMN40	17.00	7.13	9.50	63.75	0.56	19.04	9.52	9.52	61.91	0.23	2.05

Tableau III-2 : Compositions nominales et analysées des verres SKMX, SKMNX avec X=0,30,40

III-3-2 La diffraction aux rayons X :

III-3-2-1 DRX des échantillons vitreux :

Cette technique a été systématiquement utilisée d'une part pour contrôler les produits de départ, d'autre part pour vérifier la nature vitreuse des échantillons élaborés.

Lorsque l'on effectue une diffraction aux rayons X (DRX) sur une poudre cristalline, son diffractogramme présente des raies d'intensités différentes selon la substance étudiée. Par contre, les recherches par rayons x ont montrés que les spectres de diffraction de verre sont très semblable à ceux du liquide à cause de la structure désordonnée qui y règne. Le diffractogramme d'un verre présente des halos ou des raies très larges qui sont créent par des distributions liées au désordre inhérent. Les spectres DRX ont été réalisés via un diffractomètre de RX Bruker D8 ADVANCE à température ambiante fonctionnant avec la longueur d'onde $K\alpha Cu$ ($\lambda=1.54056$). Le spectre typique de DRX d'un verre élaboré est présenté sur la figure III-5. Nous n'observons pas des pics de diffraction sur le diffractogramme enregistré mais un halo à $2\theta=30^\circ$ caractéristique de l'état vitreux, qui confirme la nature amorphe des échantillons élaborés.

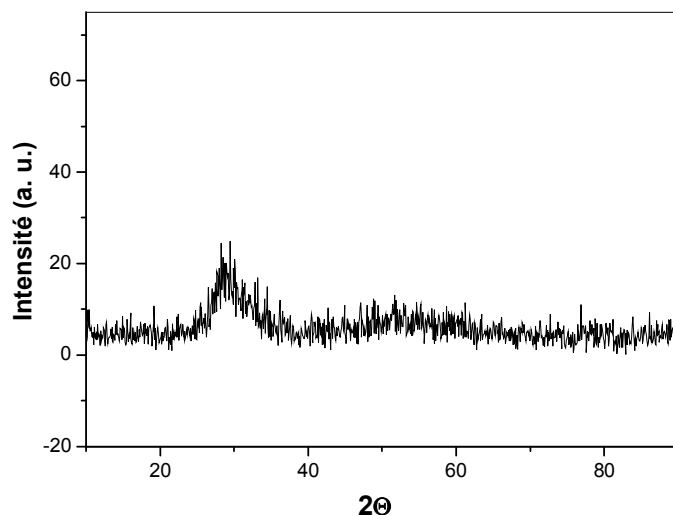


Figure III-5 : Spectre de DRX de verre à base de Sb_2O_3

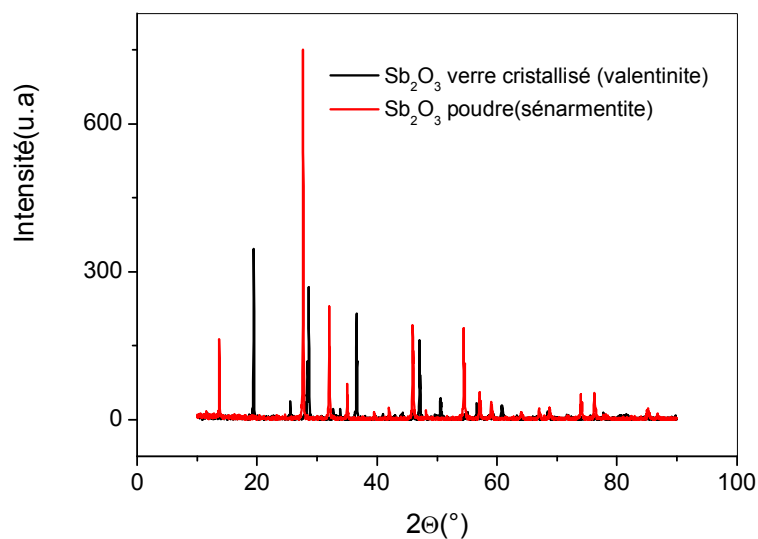


Figure III-6 : Spectre de DRX de Sb_2O_3 sénarmentite et valentinite

III-3-2-2 La transition sénarmentite- valentinite :

Pour confirmer le changement de la structure de Sb_2O_3 de la phase sénarmentite à la phase valentinite (qui est la phase dominante dans la structure des verres de l'oxyde de l'antimoine), nous avons porté la poudre de Sb_2O_3 commercial utilisé dans la synthèse des verres (ayant la structure sénarmentite) jusqu'à la fusion totale du produit et après

refroidissement rapide, un échantillon du produit broyé a été soumis à l'analyse DRX. L'analyse des spectres de DRX de la figure III-6 de la poudre de Sb_2O_3 commercial et la poudre après fusion montre clairement que la structure sénarmontite a changé complètement vers la structure valentinite. Ce qui confirme que la transition de la phase sénarmontite vers la phase valentinite a eu lieu, puisque la fusion de la poudre de Sb_2O_3 a été menée à une température au alentour de $900^\circ C$ largement supérieure à la température de la transition sénarmontite-valentinite opérant vers $650^\circ C$.

III-3-3 Analyse thermique :

III-3-3-1 Températures caractéristiques et densité des verres

Les températures caractéristiques des échantillons (la température de transition vitreuse T_g , la température de cristallisation T_c et la température de pic de cristallisation T_p) ont été mesurées par l'analyse calorimétrique différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry), son principe est donnée dans le chapitre précédent (II) ; Les mesures sont réalisées par un appareil DSC 2910 (TA Instruments) entre la température ambiante et $500^\circ C$ avec une vitesse de montée en température de $10^\circ C/min$ sous atmosphère neutre d'argon. L'erreur de mesure des températures est estimée à moins de $\pm 2^\circ C$. Les échantillons vitreux sont broyés en poudre, puis introduit dans un creuset en aluminium qui sera scellé pour éviter toute contamination de la cellule du calorimètre par un dégagement gazeux. Le tableau III-3, rassemble les températures caractéristiques (T_g , T_x et T_p) des verres étudiés, le facteur de stabilité thermique $\Delta T = T_x - T_g$ [2] ainsi les valeurs de la densité (d)

Acronyme	Sb_2O_3	K_2O	MoO_3	T_g	T_x	T_p	ΔT	d
	(% mol)			$(^\circ C)$				(g/cm^3)
SKM0	80	20	0	254	411	444	157	4.6
SKM10	70	20	10	277	471	508	-	4.55
SKM20	60	20	20	282	472	500	-	4.46
SKM30	50	20	30	248	397	460	141	4.372
SKM40	40	20	40	245	344	379	91	4.283
SKM50	30	20	50	236	317	342	81	-

Tableau III.3 : Températures caractéristiques, stabilité thermique ΔT , et densité (d) des verres du système $(80-x)Sb_2O_3-20K_2O-xMoO_3$ ($x=0,10,20,30,40,50$)

Nous avons cherché à comprendre l'évolution de la transition vitreuse de certaines compositions ternaires $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{K}_2\text{O}-x\text{MoO}_3$ en relation avec la composition. D'après la figure III-7, nous constatons que l'incorporation de MoO_3 fait augmenter T_g lorsque la teneur en MoO_3 passe de 0 à 20 (% mol.) et ensuite une diminution linéaire de T_g est obtenu lorsque la teneur de MoO_3 est supérieure à (30% mol.). Des travaux antérieurs rapportent que cet oxyde peut diminuer T_g [3], d'ailleurs dans le système de $\text{Sb}_2\text{O}_3-\text{MoO}_3$ étudié dans la thèse de Soltani [1], l'addition de MoO_3 fait augmenter T_g jusqu'à un taux de 55 (% mol.) du molybdène, puis T_g diminue alors que la stabilité thermique suit le chemin inverse : c. a. d. ΔT passe par un minimum situé à 55 (% mol.) de MoO_3 . Dans le cas des verres étudiés : La stabilité thermique décroît en augmentant le taux de MoO_3 . Ce comportement est probablement lié au rôle structural que peut jouer l'oxyde de molybdène dans les verres alkali-antimonate.

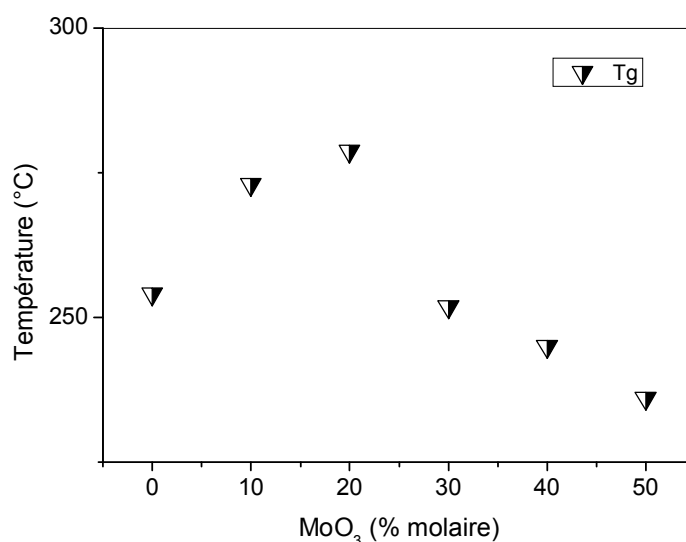


Figure III-7: Evolution de T_g en fonction de la concentration molaire de MoO_3

L'évolution de la densité avec la concentration en oxyde de molybdène est quasi linéaire. L'incorporation de MoO_3 provoque une diminution de la densité de la matrice vitreuse $\text{Sb}_2\text{O}_3-\text{K}_2\text{O}-\text{MoO}_3$. D'une manière générale, la masse volumique d'un verre est directement influencée par la masse volumique des éléments qui le composent. On peut voir ici une diminution de la densité qui passe de $4,6 \text{ g/cm}^3$ pour le verre binaire à $4,28 \text{ g/cm}^3$ pour l'échantillon contenant 40% de MoO_3 . Etant donné que la masse volumique de MoO_3 cristallin est de $4,692 \text{ g/cm}^3$, on peut là encore dire que le verre acquiert progressivement

certaines caractéristiques physiques de MoO_3 . Cela laisse suggérer que la structure des verres étudiés se rapproche progressivement de celle de MoO_3 cristallin. Les variations de la densité sont montrées dans la figure III-8.

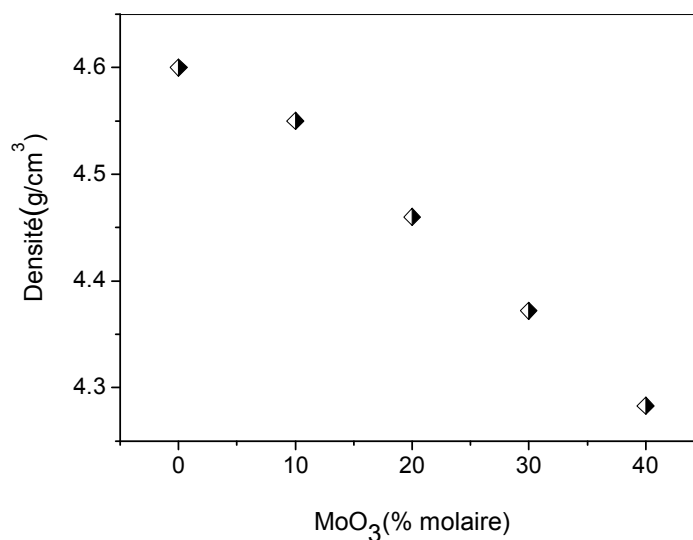


Figure III-8 : Variations de la densité des verres $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{K}_2\text{O}-x\text{MoO}_3$ en fonction de la teneur en MoO_3 .

III-3-4 Spectroscopie vibrationnelle infrarouge :

III-3-4-1 Rappel de spectroscopie IR de matériaux vitreux

La spectroscopie infrarouge, est une technique expérimentale très largement utilisée en chimie. Elle constitue en quelque sorte la détermination de l'empreinte digitale du composé que l'on souhaite étudier. La position des bandes d'absorption permet de réunir d'importants renseignements sur la structure de la molécule ou des motifs élémentaires si on se place dans l'état solide.

En effet chaque type de liaisons absorbe dans une région bien définie, caractéristique du spectre. Cette technique est, de plus, très intéressante car elle permet de détecter des impuretés qui sont parfois indétectable par diffraction des rayons X. Ceci est très important pour l'étude des propriétés optiques.

Les deux principaux modes de vibrations que l'on trouve, dans une molécule ou motif, et qui peuvent donner lieu à l'absorption sont les:

- vibrations de valence (stretching),
- vibrations de déformation (bending).

Dans le cas des matériaux désordonnés l'analyse des spectres infrarouge ne peut s'appuyer sur la théorie des groupes applicables uniquement dans le cadre de molécules isolées ou de réseaux périodique. L'interprétation qualitative courante de spectre IR de matériaux vitreux se rapporte à la comparaison avec les spectres réalisés sur les phases cristallisées de composition voisines.

Les bandes de vibration du verre sont ainsi généralement attribuées en fonction des unités structurales existant dans le cristal présentant les mêmes entités. En s'appuyant sur la similarité entre l'origine des modes vibrationnels dans les verres et les cristaux. Le spectre IR d'un verre peut être reproduit de façon satisfaisante en utilisant les fréquences et les intensités des bandes des cristaux. Les spectres des verres et des cristaux voisins correspondants sont généralement similaires avec un élargissement systématique des bandes pour le système vitreux.

III-3-4-2 Méthode expérimentale :

Les spectres ont été réalisés en transmission infrarouges à l'aide d'un spectrophotomètre SHIMADZU – FTIR 8400S. Le domaine de mesure s'étend de 4000 à 400 cm^{-1} . En pratique, on prépare des pastilles à base de bromure de potassium KBr, ou une petite quantité de matière est diluée afin d'avoir un bon signal et éviter sa saturation, donc, pour ne pas observer une accumulation de bandes d'absorption. On pèse une quantité de 200mg de fine poudre de bromure de potassium (Le bromure de potassium est préalablement placé à l'étuve du fait de son caractère hygroscopique) et on lui additionne une petite quantité de notre échantillon verre broyé. Le mélange est d'environ 1% en masse d'échantillon à analyser pour 99% en masse de KBr. On broie le mélange bien finement dans un mortier en agate puis on met le mélange dans une pastilleuse qui est introduite dans un appareil de compression ; Après avoir fait le vide, la pression appliquée est de 8 tonnes. La pastille obtenue est translucide d'environ 10mm de rayon pour 1mm d'épaisseur, elle est introduite dans le spectrophotomètre infrarouge en mode de transmission dans la région de longueur d'onde voulue. Le bromure de potassium est utilisé comme support solide puisqu'il ne présente pas de bandes d'absorption dans l'intervalle de mesure sélectionné. Les positions des bandes d'absorption sont exprimées en énergie (ou nombre d'onde) en cm^{-1} .

III-3-4-3 Résultats obtenus :

Les compositions vitreuses analysées sont de formule chimique suivante : $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{K}_2\text{O}-x\text{MoO}_3$ avec $x=0, 10, 20, 30$ et 40 . Dans cette analyse, nous avons comparé les bandes d'absorption des spectres des échantillons verres avec ceux des échantillons de références (cristallisés).

✓ Spectres FTIR des variétés de l'oxyde d'antimoine :

Les spectres FTIR des deux variétés de l'oxyde d'antimoine Sb_2O_3 sont représentés dans la figure III-9. Les deux spectres sont vraisemblablement différents. La variété de Sb_2O_3 sénarmontite (qui est la poudre de Sb_2O_3 de départ) présente les modes de vibration ν_1 (952cm^{-1}), ν_2 (600cm^{-1}), ν_3 (710cm^{-1}) et ν_4 (485cm^{-1}). Alors que le spectre de la variété valentinite (qui représente la forme cristalline de la poudre après fusion) présente un changement vers les petites longueurs d'ondes ν_1 (690cm^{-1}), ν_2 (539cm^{-1}), ν_3 (590cm^{-1}) et ν_4 (463cm^{-1}) correspond au spectre de Sb_2O_3 valentinite.

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

- ν_1 (952cm^{-1}) bande due aux vibrations symétriques d'élongations.
- ν_2 (600cm^{-1}) bande due aux vibrations symétriques de flexion.
- ν_3 (710cm^{-1}) bande due aux vibrations d'élongations doublement dégénérer.
- ν_4 (485cm^{-1}) bande due aux vibrations de flexion doublement dégénérer de l'unité structurale SbO_3 .

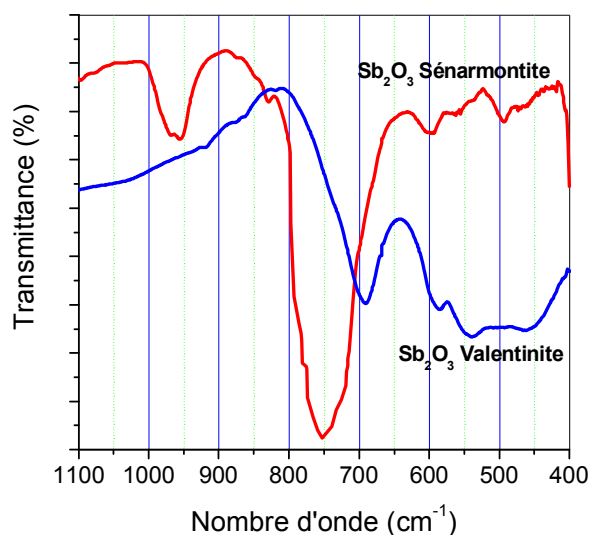


Figure III-9: Spectres infrarouges de Sb_2O_3 sénarmontite et valentinite

Donc la transition sénarmontite-valentinite a bien eu lieu comme nous l'avons déjà démontré dans les spectres de DRX.

✓ **Spectres de l'oxyde de molybdène:**

Pour attribuer les bandes d'absorption observées sur les échantillons vitreux contenant MoO_3 , on a utilisé aussi le spectre infrarouge de l'oxyde de molybdène à l'état cristallisé comme référence et qui est illustré sur la figure III-10 (a) et le spectre sur la figure III-9 (b) représente les bandes de vibration de MoO_3 prise de la littérature. Les deux spectres sont donnés dans la même gamme d'absorption infrarouge (FTIR), qui se situe entre 1400 et 400 cm^{-1} . On constate que nous obtenons pratiquement les mêmes bandes d'absorption.

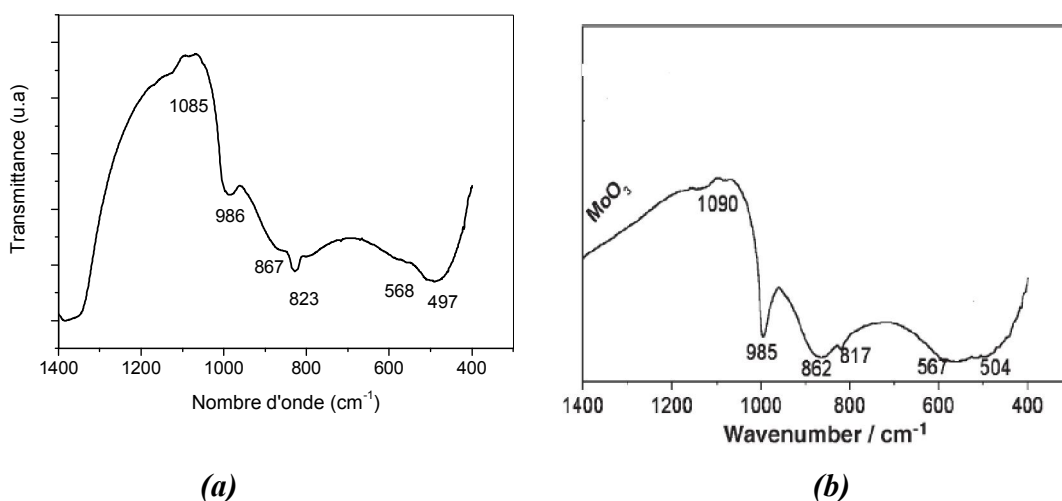


Figure III-10: Spectre infrarouge de MoO_3 .

L'assignement des différentes bandes de MoO_3 sont les suivantes :

- Le pic à 497 cm^{-1} représente le mode de déformation des vibrations O-Mo-O
- Les pics à 600 à 620 cm^{-1} ont été assignés au mode asymétrique (ν_{as}) des ions condensés de MoO_4 tétraédrique ou probablement les dimers $[\text{Mo}_2\text{O}_7]^{2-}$ [4].
- Les pics à 867, 823 et 568 cm^{-1} correspondent aux modes de vibration de l'oxygène dans Mo-O-Mo, dans lequel Mo est dans l'état d'oxydation Mo^{6+} .
- Le pic observé à 985 cm^{-1} est attribué à Mo=O double bande de Mo^{5+} .
- Les pics observés dans la région de 1094 à 1120 cm^{-1} pourraient être due à autre mode de vibration de MoO_3 cristalline [5].

✓ Spectres des échantillons vitreux purs:

Les spectres FTIR des verres élaborés sont représentés dans la figure III-11. Ils correspondent aux verres contenant des concentrations de MoO_3 : $x = 0, 10, 20, 30$ et 40% .

A $x=0$ (% mol) qui est celui du binaire $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$, est presque similaire à celui de l'oxyde d'antimoine pur (cristallisé), par contre les bandes d'absorptions sont beaucoup plus larges. L'effet d'élargissement des bandes est due à l'incorporation de l'alcalin [6]. On observe 3 bandes centrales situées autour de 497cm^{-1} , 603cm^{-1} et 707cm^{-1} , et une quatrième bande centrée à 950cm^{-1} . Notre point de vue est que cette dernière bande est attribuée à la combinaison des liaisons Si-O comme Dubois l'a signalé [7]. Elle ne peut être attribuée à la variété sénarmontite de Sb_2O_3 comme beaucoup de recherches mentionnée dans plusieurs lectures bibliographiques. Cette affirmation vient du faite que la variété sénarmontite ne peut donner à aucun cas un verre et de plus la transition sénarmontite-valentinite est irréversible. On peut conclure que ces bandes observées peuvent être assignées respectivement aux bandes de vibrations fondamentales de l'unité pyramidale SbO_3 comme celle décrite dans la variété valentinite.

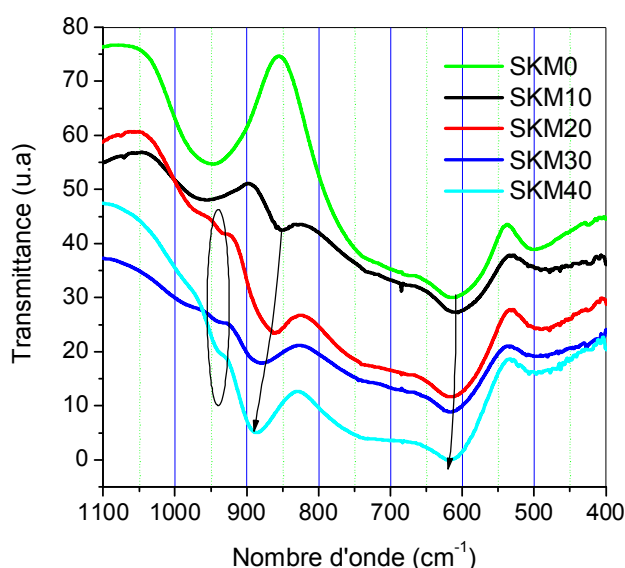


Figure III-11 : Spectres infrarouges des verres SKMX ($X=0, 10, 20, 30$ et 40).

Lors de l'insertion de MoO_3 , des modifications structurales progressives interviennent. La modification principale qui s'opère est l'élargissement léger des bandes, ce qui pourrait être un signe de la présence d'autres modes de vibrations. Pour la bande située à 603cm^{-1} , qui au départ a été assignée à bande due aux vibrations symétriques de flexion de l'unité [SbO_3]

présente une dégénération qui s'installe et qui se décale vers les hautes fréquences 620 cm^{-1} . Ce décalage pourra être du à la présence des modes de vibrations antisymétriques (ν_{as}) des ions condensés de MoO_4 tétraédrique. L'incorporation de MoO_3 fait aussi apparaître une bande située à 863 cm^{-1} attribué au mode de vibration des unités hexagonale $[\text{MoO}_6]$. La deuxième bande située à 920 cm^{-1} attribué au mode de vibration symétrique et antisymétrique de groupe O-Mo-O. Tandis que le pic observé à 985 cm^{-1} est attribué à la bande Mo=O des unités octaédriques $[\text{MoO}_6]$ isolés dans lequel le molybdène est dans l'état d'oxydation Mo^{6+} . La largeur des bandes et se déplacent vers les grands nombres d'ondes lorsque le taux de MoO_3 augmente. Cela pourra traduire la conversion des unités octaédriques $[\text{MoO}_6]$ vers les unités tétraédriques $[\text{MoO}_4]$.

On pourra conclure que MoO_3 entre dans le verre en formant les unités structurales $[\text{MoO}_6]$ et des unités tétraédriques $[\text{MoO}_4]$. Il est suggéré que les unités tétraédriques apparaissent lorsque le taux de MoO_3 est supérieur à 20 (% mol.). L'existence des unités tétraédriques $[\text{MoO}_6]^{2-}$ (donc chargé négativement) est justifiée pour faire équilibrer la balance de charge nécessaire induite par l'oxyde de potassium et par suite diminué le nombre des oxygènes non pontant. Par ailleurs, on ne peut pas prévoir l'existence des ions Mo^{5+} qui joue le rôle de modificateur dans les verres, mais la discussion faite dans le prochain paragraphe n'exclue pas sa présence.

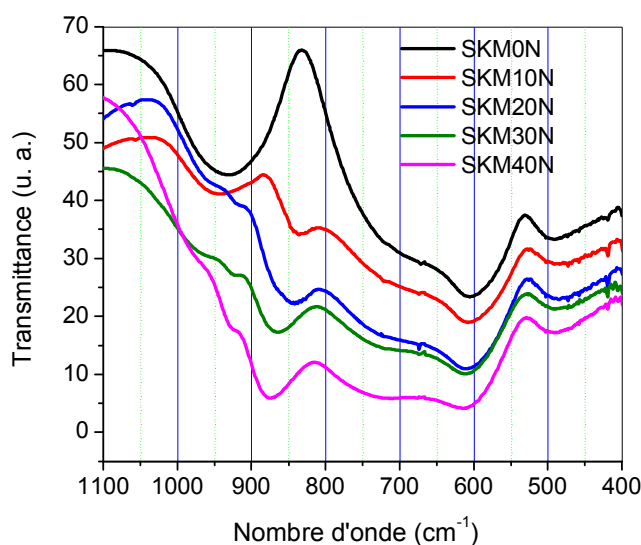


Figure III-12 : Spectres infrarouges verres dopés SKMNX ($X=0, 10, 20, 30$ et 40).

✓ Spectres des échantillons vitreux dopés avec NiO :

Les spectres d'absorption infrarouge des verres dopés au nickel SKMNX ($X=0, 10, 20, 30$ et 40) sont représentés sur la figure III-12. On s'aperçoit qu'ils présentent les mêmes bandes de vibration similairement aux verres non dopés de même composition. Leur déplacement vers les grandes longueurs d'onde n'est pas prononcé comme dans le cas des verres non dopés lorsque le taux de MoO_3 augmente. Par ailleurs les bandes sont beaucoup plus larges ce qui implique peut-être, que l'insertion du nickel fait augmenter le nombre des oxygènes non pontant.

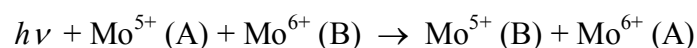
III-3-5 Spectroscopie UV-VIS

Les spectres d'absorptions ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau Cary500 de VARIAN entre 350 nm et 2500 nm à la température ambiante. La figure III-13 et III-14 représente les spectres d'absorption entre 400 et 2500 nm des verres dopés et non dopés respectivement.

III-3-5-1 Interprétation du spectre des verres purs :

Les frontières d'absorption dans le domaine UV des courbes de transmissions des verres binaires d'antimoine sont situées dans l'intervalle [385-420 nm], donc ces verres sont opaques au rayonnement ultraviolet et à expliquer la couleur jaunâtre des échantillons transparents. Les frontières d'absorption des verres ternaires d'antimoine sont situées dans l'intervalle [430-520nm] ce qui explique le changement de couleur du orange vers le marron avec l'augmentation de taux de MoO_3 . (Figure III-13)

Ce déplacement de la frontière de coupure dans la région UV-Vis pourra être dû à un transfert de charge entre les ions Mo^{6+} et Mo^{5+} . Dans le cas de nos verres, le molybdène $6+$ est de configuration $5d^0$ alors que le molybdène $5+$ possède une configuration $5d^1$. Une absorption dans le visible de ces verres serait donc liée à la présence d'atomes de molybdène à un degré d'oxydation inférieur à 6. Plus particulièrement, elle est due à la transition de polarons entre deux sites non équivalents. Dans MoO_3 , les électrons localisés polarisent le réseau et forment donc des polarons qui absorbent les photons incidents et sautent alors d'un site à un autre. Les centres entre lesquels les polarons sautent sont Mo^{6+} et Mo^{5+} . Les transitions correspondantes peuvent être décrites par l'expression suivante :



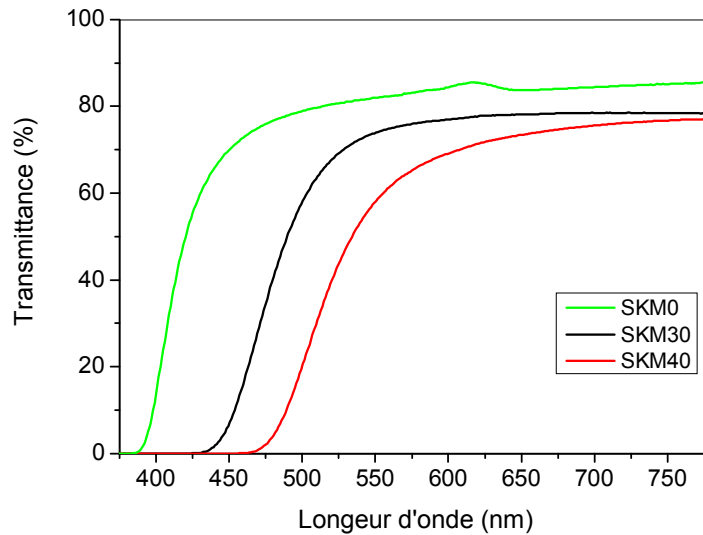
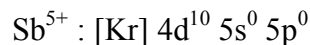
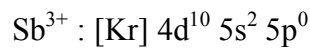
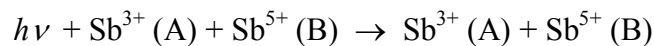


Figure III-13: Spectres d'absorption dans le domaine UV-VIS montrant le déplacement de la longueur d'onde de coupure des verres $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{K}_2\text{O}-x\text{MoO}_3$

On peut aussi noter que le verre ne contenant pas MoO_3 d'acronyme SKM0, présente deux bandes d'absorption dans l'intervalle 550-650 nm. Ces bandes pourraient être dues à un transfert de charges entre les ions Sb^{5+} et Sb^{3+} de configuration électronique :



La réaction de transfert de charge pourrait être écrite de la façon suivante :



Les bandes d'absorption due au transfert de charge entre les ions d'antimoine disparaissent au fur et à mesure que le taux de MoO_3 augmente. Donc on pourra aussi déduire de ce résultat que l'insertion de MoO_3 pourra en effet remplacer les unités structurales hexagonales $[\text{SbO}_6]^-$ dans lequel Sb^{5+} est lié à des oxygènes non pontants de la sorte : Sb-O-K. Par suite l'apparition des unités structurales hexagonales $[\text{MoO}_6]^{2-}$ dans lequel Mo^{6+} est lié à deux oxygènes non pontants de la sorte : K-O-Mo-O-K

III-3-5-2 Interprétation du spectre des verres dopés

Sur les spectres de la figure III-14, on distingue plusieurs bandes d'absorption dans les verres dopés au nickel. Ces bandes correspondent à l'absorption de photons des ions Ni^{2+} dont la longueur d'onde coïncide avec les écarts énergétiques entre le niveau fondamental et les différents niveaux de la configuration 3d de l'ion nickel. On remarque aussi que les raies des bandes d'absorption sont larges qui est due essentiellement à la nature vitreuse du matériau dopé.

Le verre SKMN30 présente quatre bandes d'absorptions situées à 736, 810, 1300 et 2280 nm. La dernière bande située dans le domaine de l'infrarouge est assignée au mode de vibration de Sb-O et les molécules d'eau présentes dans le verre, alors que les autres bandes sont dues aux transitions d-d des ions de nickel. Le verre SKMN40 présente les mêmes bandes que le verre SKMN30 mais avec des intensités plus faibles et mal résolues. Seulement on peut constater l'apparition d'une nouvelle bande située à 635 nm qui pourra être assignée un environnement tétraédrique de l'ion du nickel [8].

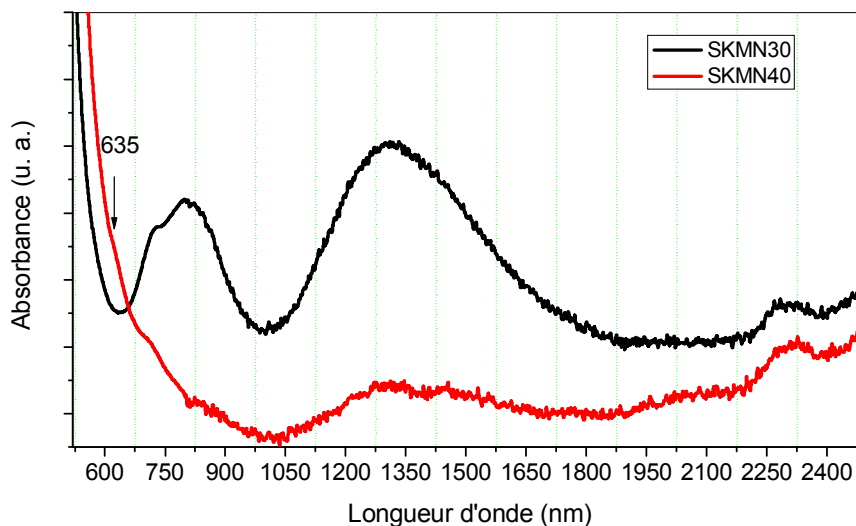
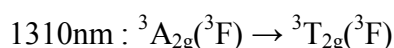
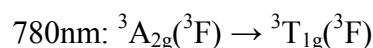
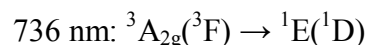


Figure III-14 : Spectres d'absorption dans le domaine UV-V-NIR des verres SKMN30 et SKMN40.

L'interprétation de différentes bandes observées dans le cas du verre SKMN30, a été faite par l'utilisation de la théorie de ligand en utilisant le mode de calcul conformément au paragraphe I-5. Les pics d'absorption observés peuvent être assignés aux transitions d-d de Ni^{2+} dans les sites octaédriques selon le diagramme d^8 de Tannabe-Sugano [9, 10] :



La bande située à 736nm est une bande très faible (épaulement) est la seule qui absorbe dans le visible. Ce qu'explique le léger changement de couleur après dopage au NiO. Nous regroupant les résultats des calculs obtenus par l'utilisation du diagramme de Tanabe-Sugano pour Ni (d^8) octaédrique dans le verre SKMN30 et l'assignement des principales bandes d'absorption.

B. Marcq [11] a fait des recherches sur les ions Ni^{2+} dans des verres oxydes et il trouve que : si la bande principale est localisée à 446nm il indique que la majorité du nickel présent se trouve en coordinence 5. Cependant, la présence de l'épaulement à 638nm montre également l'existence de coordinence 4 dans ce verre. Donc la bande 638nm, observable dans le spectre du verre SKMN40 est synonyme à la présence d'environnement tétraédrique autour des ions du nickel. Ce résultat est conforme aux interprétations déjà faites concernant les spectres de KBr des verres SKM mentionnant l'apparition des unités structurales $[MoO_4]$ tétraédriques pour des teneurs de MoO_3 supérieure à 30 (% mol.)

Bande(nm)	Intensité	Assignement
420	0.5	${}^3T_1({}^3P)$
780	0.6	${}^3T_1({}^3F)$
1310	0.6	${}^3T_2({}^3F)$
183	0.05	
329	0.05	
333	0.05	
407	0.05	
467	0.05	
487	0.05	
750	0.05	${}^1E_1({}^1D)$
B=800		$\Delta=7424$

Tableau III-4 : Calculs des paramètres spectroscopiques de l'ion Ni dans la configuration octaédrique d^8 dans le verre SKMN30

Le paramètre de Racah B est trouvé égale à 800 cm^{-1} et la force du ligand $\Delta=7424$ sont similaires aux résultats trouvés par Gacem [8]. B de l'ion libre du nickel est égale à 1043 cm^{-1} , donc le paramètre néphélauxitique β est égale à 77%. Ce qui veut dire que les liaisons Ni-O sont uniquement 13% covalentes. Ce résultat est tout à fait raisonnable, du fait que les ions du

nickel sont supposés substituer les ions Mo^{6+} dans les unités octaédriques $[\text{MoO}_6]^{2-}$ ayant un caractère très ionique vu leur charge double négative.

III-3-6 Luminescence des verres :

Cette étude concerne seulement le verre SKMN30. Nous avons pu obtenir un spectre d'excitation et un spectre d'émission qui sont représentés dans la figure III-15 (a) et (b).

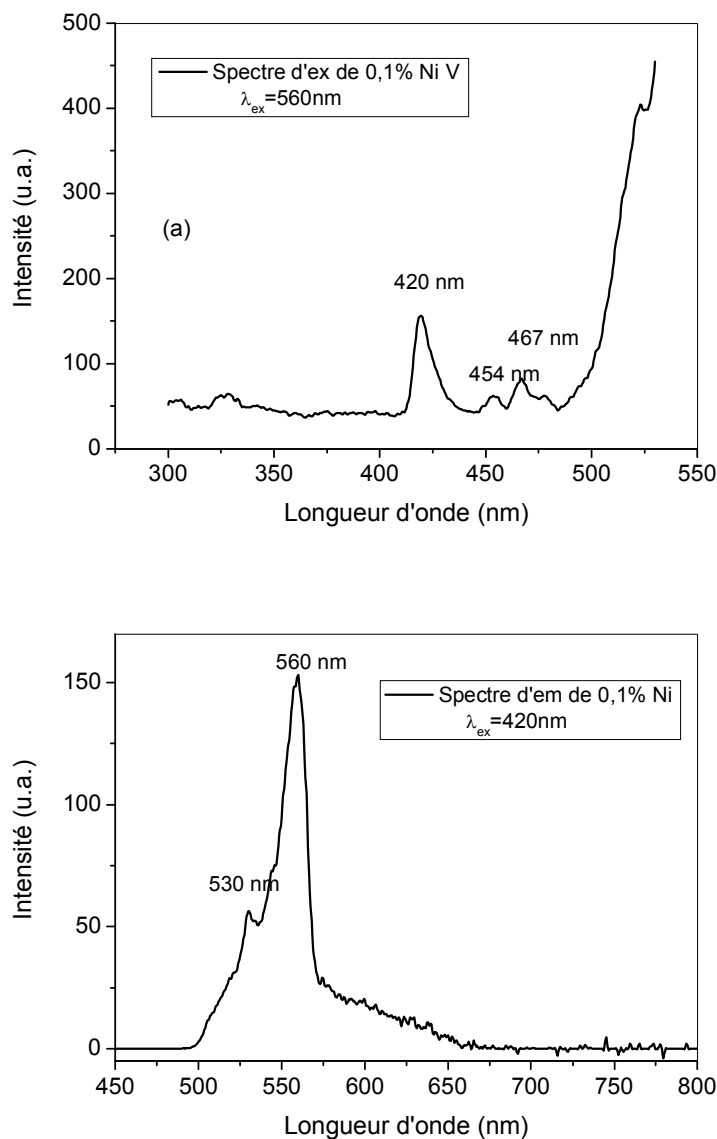


Figure III-15 : Spectre d'excitation (a) et d'émission (b) du verre SKMN30

Le spectre d'excitation des ions de nickel dans le verre SKMN30 montre clairement l'apparition des bandes d'absorption situées à 335, 420, 454, 467 nm due à la configuration octaédrique de Ni^{2+} . Bien que le nickel présente un spectre d'émission très intense dans le

domaine proche infrarouge, nous n'avons pu obtenir une émission dans le visible. L'émission verte observé à 560nm confirme donc l'aptitude de l'utilisation de ce verre dans l'émission laser dans le visible. Par ailleurs, l'émission du nickel est généralement obtenu à basse température, son obtention à la température ambiante est un résultat très prometteur pour les applications laser dans le domaine du visible. Le diagramme de la figure III-16 schématise les processus d'excitation et d'émission obtenue dans le cas du verre SKMN30. Les niveaux d'énergie sont obtenus grâce au diagramme de Tanabe-Sugano dans la symétrie d^8 octaédrique en faisant l'intersection de la droite en pointillé (v_1/v_2) avec les courbes représentant les niveaux d'énergie.

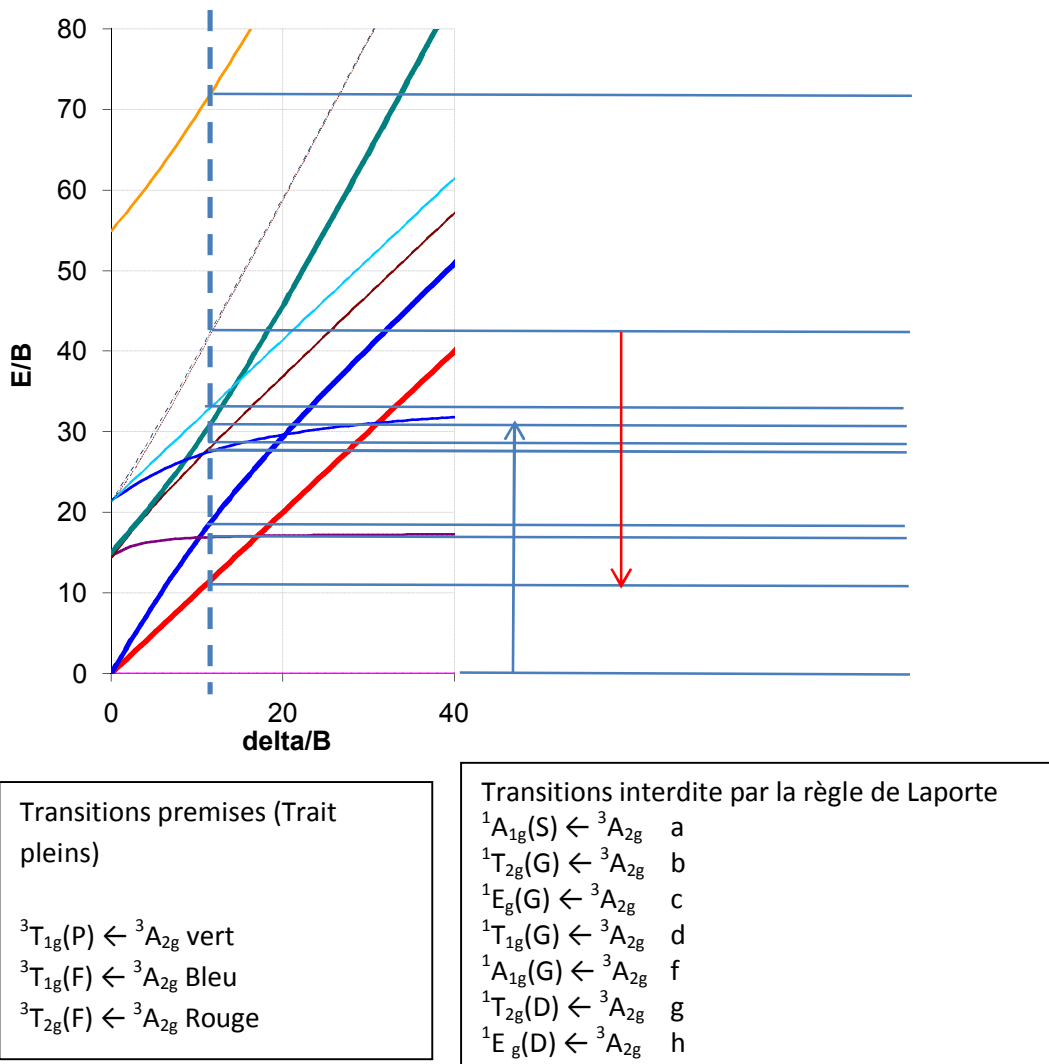


Figure III-16 Diagramme énergétique de Ni^{2+} dans une symétrie d^8 octaédrique et assignement des transitions d'excitation et d'émission.

III-3-7 Modules élastiques :**III-3-7-1 Rappel d'élasticité :**

Les ondes élastiques sont des ondes de matière résultante des déplacements de particules, elles n'existent que dans les milieux fluides ou solides [12]. Le passage d'une onde acoustique dans un matériau provoque des déformations dans le milieu. Ces déformations sont élastiques (c.a.d. réversible). La propagation d'une onde sonore dans un solide est régie par deux lois : loi de Hooke et loi de Newton. De plus si le milieu est un solide isotrope (matériau amorphe), le déplacement apparaît comme la somme d'un vecteur sans divergence et d'un vecteur irrotationnel. Ces vecteurs donnent lieu à une décomposition de l'équation de propagation en deux parties indépendantes :

— L'une décrit une onde transversale (mouvement de cisaillement) ;

— L'autre décrit une onde longitudinale (suite de compressions et d'allongements).

Les modules élastiques L, G, K, E et ν sont déduits des vitesses de propagation longitudinales V_l et transversales V_t d'après et la masse volumique ρ [13]:

$$L = \rho V_l^2 \quad (1)$$

$$G = \rho V_t^2 \quad (2)$$

$$K = L - (4/3)G \quad (3)$$

$$E = (1 + \sigma)2G \quad (4)$$

$$\nu = (L - 2G)/2(L - G) \quad (5)$$

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

III-7-2 Résultats obtenues :

Les mesures des vitesses de propagation des ondes ultrasonores et les données essentielles à la mesure des paramètres élastiques sont rassemblées dans le tableau III-5

Verre	l (mm)	ρ (g.cm ⁻³)	V_l (ms ⁻¹)	V_t (ms ⁻¹)	M (g.mol ⁻¹)	Vm (cm ³ .mol ⁻¹)
SKM0	1,94	4,6	1370	2400	260.778	56,521
SKM30	2,13	4,372	1370	2600	216.534	49.527
SKM40	2,35	4,283	1570	2840	201.786	47.113

Tableau III-5. Vitesses de propagation des ondes ultrasonores dans les verres antimoniates.

V_m : le volume molaire des verres élaborés et *M* : la masse molaire

Les mesures des vitesses de propagation longitudinales et transversales permettent de calculer les grandeurs élastiques à partir des relations 1 à 6 et sont rassemblées dans le tableau III-6

Verre	L (GPa)	G (GPa)	K (GPa)	E (GPa)	ν
SKM0	36.89	12.02	20.86	30.25	0,258
SKM30	42.27	11.73	26.62	30.69	0,307
SKM40	38.39	11.73	22.74	30.03	0,279

Tableau III-6. Paramètres élastiques dans les verres antimoniates.

En comparaison avec les constantes d'élasticité de la silice [14] qui sont : $E = 72\text{GPa}$, $K = 37\text{GPa}$, $G = 30,5\text{GPa}$ et $\nu = 0,17$, les constantes d'élasticité de nos verres représentent des valeurs plus minimales, on a un rapport moins de $\frac{1}{2}$ car nos valeurs s'échelonnent à $E = 30\text{GPa}$, $K = 23\text{GPa}$, $G = 12\text{GPa}$ et $\nu = 0,27$. En général, les valeurs faibles sont dues à l'introduction des modificateurs dans le réseau, ils en occupent le volume libre et affaiblissent le réseau vitreux en réduisant les interconnexions par la création des oxygènes non pontants. Nos verres contiennent 20 (% mol.) de K_2O , selon Scholze [15], le cation K^+ est un ion fortement polarisable, ce qui donne en effet des modules élastiques modérés.

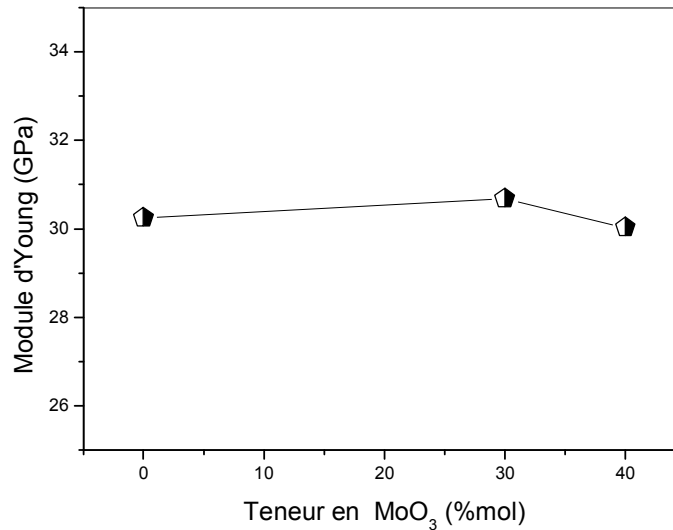


Figure III-17. *Module d'Young des verres en fonction de teneur en Sb₂O₃*

Le module d'Young exprime l'aptitude d'un matériau à se déformer sous l'effet d'une contrainte appliquée. Il d'autant plus élevé que la déformation subite est minimale. Par suite, la vitesse de propagation de l'onde acoustique et d'autant plus rapide que l'espace du matériau est plus compacte c.a.d. contient moins de vide. Une structure vitreuse rigide et indéformable possède un module d'Young élevé.

Si on prend l'évolution de ce dernier (figure III-17), on s'aperçoit que E reste pratiquement invariable lorsque on augmente la quantité de MoO₃ de 0 à 40 (mol. %). Comme on a pu obtenir des verres contenant 10 et 20 (% mol.), nous ne pouvant pas discuter l'effet de MoO₃ sur les variations du module de Young.

Le module d'Young, ne suffit pas d'expliquer le comportement élastique du verre. On doit faire recours aux autres paramètres. En effet, Le module longitudinal L reflète les déformations provoquées par les variations des longueurs des liaisons accompagnées par un changement du volume, ce qui laisse L prendre des valeurs importantes. Par contre, Le module de cisaillement G tient en compte des déformations angulaires des polyèdres de la structure vitreuse. Le coefficient de poisson exprime le rapport de ces deux effets. La compressibilité (La compressibilité est l'inverse du module de rigidité) exprimant la déformation avec variation du volume.

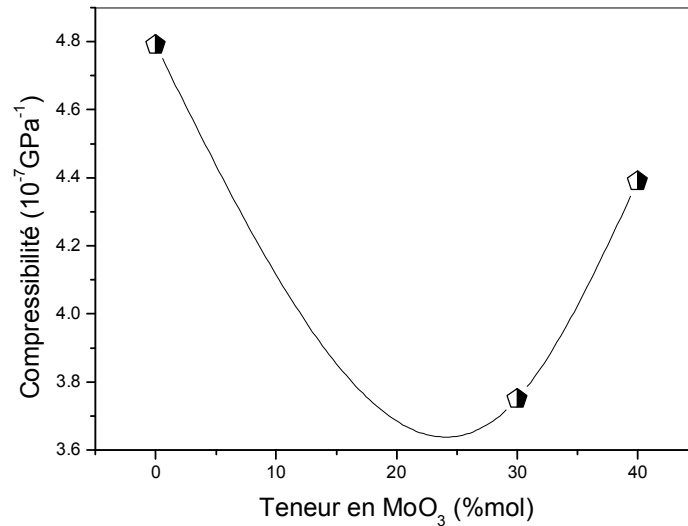


Figure III-18. Compressibilité des verres en fonction de teneur en Sb₂O₃

Si on observe les courbes de la figure III-18 on s'aperçoit la compressibilité β illustrée en fonction de la teneur du verre en Sb₂O₃, diminue jusqu'à 50% en Sb₂O₃

Un ion Mo de valence (+6) ou (+5) pour une coordinence de 4 ou 6 peut en effet substituer un ion Sb en formant des agencements de la sorte Sb-O-Mo. La différence de taille entre Sb et Mo laisse le verre plus compressible [1]. Au fur et à mesure que le taux de MoO₃ augmente, le volume molaire du verre diminue, le réarrangement structurel s'introduit et la compressibilité diminue à un taux de 60% (mol) de Sb₂O₃ qui correspond à une proportion de 30% (mol) de MoO₃.

Pour les verres, on sait que le coefficient de poisson se situe entre 0.17 et 0.3 [16]. Entre 0.17 et 0.2 la structure du verre a un caractère tridimensionnel, entre 0.2 et 0.25, le verre passe à une structure bidimensionnelle et plus de 0.25, le verre sera formé par des agencements unidimensionnels [24]. On pourra constater que pour un taux de MoO₃ de 0 à 30 (% mol.), ν passe de 0.25 à 0.3 et pour plus de MoO₃, le coefficient de poisson diminuera à 0.27. Donc on pourra déduire que la structure du verre reste pratiquement unidimensionnel qui est la structure décrite des verres à base de Sb₂O₃. Donc on pourra suggérer que l'oxyde de molybdène entre dans le verre en occupant des sites substitutionnel en formant des agencements de la sorte Sb-O-Mo. Probablement pour un taux de MoO₃, de 0 à 30 (% mol.) pourra induire la création des unités octaédriques [MoO₆] qui forment une structure tridimensionnelle ce qui diminue le coefficient de Poisson. Alors que pour des taux

supérieures de MoO_3 , il ya création des unités $[\text{MoO}_4]$ qui ont un caractère unidimensionnel laissant ν à prendre des valeurs supérieures.

Bibliographie

- [1] M. T. Soltani. Thèse de doctorat d'état, Université de Biskra, (2005).
- [2] A. Dietzel, *Glastech. Ber.*, **22**(7), (1968) 41
- [3] M. Legouera, Thèse de doctorat l'université d'Annaba (2004).
- [4] N. Machida, M. Chusho and T. Minami, *J. Non-Cryst. Solids* **101**, 70, (1988).
- [5] H. A. Silim, *Egypt. J. Solids*, Vol. (28), No. (1), (2005)
- [6] Y. Taibi, M. Poulain, R. Lebullenger, L. Atoui, M. Legouera *J. of Opt. and Ad. Mat.*, Vol. 11, No. 1, January 2009, p. 34 – 40
- [7] B. Dubois, J. J. Videau, J. Portier, *J. Non- Cryst. Solids* 88 (1986) 355-365
- [8] L. Gacem Thèse de doctorat d'état, en cotutelle entre L'Université MEK de Biskra et l'Université de Bordeaux 1 (2009).
- [9] Takenobu Suzuki, Ganapathy Senthil Murugan, Yasutake Ohishi *Journal of Luminescence* 113 (2005) 265–270
- [10] G. Poirier, Thèse de l'université de Rennes (2003).. .
- [11] B. MARCQ Thèse de l'université de Physique du globe de Paris, (2004)
- [12] E. Dieulesaint et D. Royer, *Ondes élastiques dans les solides*, Masson et Cie, (1974) 15.
- [13] R. Lebullenger, Thèse de l'université de Rennes1 (1994) 29.
- [14] R. Sosman, "The properties of silica", Chemical Catalog Company, Reinhold Publishing Co., New York, 437 p. (1927).
- [15] H. Scholze, "Le verre nature, structure et propriétés", Springer, Berlin (1977).
- [16] J. Zarzycki, *Le Verre et l'Etat Vitreux*, Masson, Paris, (1982) 227

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

L'oxyde d'antimoine qui fait partie des verres d'oxydes lourds a attiré l'attention des chercheurs par sa facilité de synthèse, leurs excellentes stabilités chimique et thermique, ainsi sa faible énergie de phonon, et sa largeur de transmission infrarouge. En utilisant le procédé classique d'élaboration, de nouveaux verres stables dans le système $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ (purs et dopés au NiO) ont été synthétisés au laboratoire de recherche de matériaux de l'université de Biskra. Leurs caractérisations ont été réalisées conjointement à laboratoire pédagogique de chimie, le centre RX de l'université de Biskra et centre de recherche nucléaire d'Alger (CRNA).

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

- ✓ Les résultats d'analyse X indiquent qu'il n'y avait pas des pertes induites par l'évaporation, au cours de la fusion, ce résultat est une conséquence de la comparaison entre les compositions nominales et analysées des échantillons.
- ✓ L'analyse DSC a montré que l'incorporation de MoO_3 fait diminuer la T_g et la stabilité thermique
- ✓ L'incorporation de MoO_3 provoque une diminution de la densité de la matrice vitreuse $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}-\text{MoO}_3$
- ✓ La spectroscopie FTIR du verre binaire $\text{Sb}_2\text{O}_3-\text{K}_2\text{O}$ présente 4 bandes situées autour de 497cm^{-1} , 603cm^{-1} et 707cm^{-1} assignées aux bandes de vibrations fondamentales de l'unité pyramidale SbO_3 similaire à la structure valentinite
- ✓ Les verres $\text{Sb}_2\text{O}_3-\text{K}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ présentent 3 bandes principales supplémentaires à 620cm^{-1} , 863cm^{-1} et 920cm^{-1} , qui peuvent être assignées respectivement aux bandes de vibrations : ν_{as} des ions de MoO_4 , ν de groupe $\text{Mo}=\text{O}$, ν_s et ν_{as} de groupe $\text{O}-\text{Mo}-\text{O}$ des unités $[\text{MoO}_6]$.
- ✓ Les positions de bandes observées sont décalées légèrement vers les grandes longueurs d'onde avec l'incorporation d'ion Ni^{2+} dans le verre ce qui signifie la conversion des unités $[\text{MoO}_6]$ octaédriques vers les unités tétraédriques $[\text{MoO}_4]$.
- ✓ La spectroscopie UV-VIS-Proche IR montre un déplacement de la coupure vers les grandes longueurs d'onde avec l'augmentation de taux de MoO_3 .
- ✓ Les pics absorption observés aux 736, 810 et 1310nm peuvent être assignés aux transitions d-d de Ni^{2+} dans un environnement octaédrique.

Conclusion générale et perspectives

- ✓ Il n'y a pas des bandes d'absorption claires en raison de Ni^{2+} tétraédrique dans les spectres d'absorption.
- ✓ La bande située à 736nm est une bande très faible (épaulement) et la seule qui absorbe dans le visible. Ce qui explique le léger changement de couleur après le dopage au NiO
- ✓ Lorsque le taux de MoO_3 augmente, l'intensité des bandes diminue.
- ✓ L'excitation à 420 nm a donné une émission intense à 560nm à la température ambiante
- ✓ Le module d'Young diminue avec l'augmentation de taux de MoO_3 .
- ✓ Le taux de MoO_3 augmente, le volume molaire du verre diminue, et par conséquent la compressibilité diminue.
- ✓ Les valeurs du nombre de poisson restent presque constantes voisinant 0.27. Alors notre verre $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-MoO}_3$ est moins rigide que le verre de silice ($\nu = 0,17$).
- ✓ Finalement on peut conclure qu'il y a une corrélation entre les différentes mesures que nous avons fait et la supposition que MoO_3 entre en formant beaucoup plus des unités octaédrales. Leur nombre diminue au profit des unités tétraédrales au fur et à mesure que le taux de MoO_3 augmente.

Perspectives :

La dévitrification des verres donne lieu à la formation de vitrocéramiques qui sont soit transparentes soit opaques. Les propriétés optiques des vitrocéramiques dopées par des métaux de transitions ou les ions de terres rares (ces centres s'insèrent plus facilement dans les vitrocéramiques que dans les verres parents) sont très prometteurs pour les applications laser et dans l'amplification optique. Etant donné que la vitrocéramique est constituée de deux phases : l'une amorphe et l'autre cristalline.

Vue la grande stabilité de nos verres et vue les résultats de luminescence obtenus à température ambiante on compte travailler sur de possibles applications de ces verres en élaborant des vitrocéramiques avec des dopages appropriés pour des applications dans l'amplification optique dans le domaine infrarouge et la spectroscopie Raman.

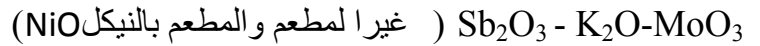
Résumé :

L'oxyde d'antimoine qui fait partie des verres d'oxydes lourds a attiré l'intention des chercheurs par sa faible température de synthèse, procédé de synthèse classique à l'air, durabilité chimique et pas d'effet de toxicité, qualité optique optimale, et sa largeur de transmission infrarouge. En utilisant le procédé classique d'élaboration, de nouveaux systèmes vitreux ont été mis à l'évidence. Il s'agit des verres ternaires dans le système $Sb_2O_3 - K_2O - MoO_3$ (purs et dopés au NiO). Les spectres DRX montrent que les verres élaborés sont amorphes. L'analyse DSC a montré que l'incorporation de MoO_3 fait diminuer la Température de la transition vitreuse T_g , la stabilité thermique et la densité de la matrice vitreuse $Sb_2O_3 - K_2O - MoO_3$. Les spectres d'absorption UV-VIS-PIR des verres dopés au nickel présentent trois bandes d'absorption confirmant la présence des ions Ni^{2+} dans un environnement octaédrique. L'étude menée par la spectroscopie FTIR a montré la présence en quantité majoritaire des unités pyramidale $[SbO_3]$ et des unités tétraédrale $[MoO_4]$. Les modules élastiques ont été mesurés par la technique des ultrasons donnant des modules de Young vers 32 GPa avec un coefficient de Poisson au alentour de 0.27.

المخلص :

يعتبر أكسيد الأنتموان من مكونات الزجاج الثقيلة، جلب اهتمام الباحثين لانخفاض درجة تحضيره مقارنة مع السيليسيوم، إمكانية تحضيره في الهواء، النقاوة الكيميائية الكبيرة، عدم وجود خطورة أثناء التحضير، بالإضافة إلى خصائصه الضوئية العالية، واتساع نفاذية الموجات تحت الحمراء.

تم تحضير الزجاج بإتباع الطرق المعروفة سابقا. حصلنا على زجاج ثلاثي في النظام



DRX يدل على أن الزجاج هو غير متبلور. تحليل DSC تبيّن أن دمج MoO_3 خفض T_g والاستقرار الحراري والكثافة للمصنوفة الزجاجية $Sb_2O_3 - K_2O - MoO_3$. امتصاص الطيف من الأشعة فوق البنفسجية UV- - NIR - VIS يبين ثلاث نطاقات امتصاص و هذا يؤكد وجود أيونات Ni^{2+} في المصنوفة الزجاجية. في حين أظهر التحليل الطيفي FTIR وجود الوحدة الهرمية $[SbO_3]$ ووحدة رباعي السطوح $[MoO_4]$ ، وفي معامل المرونة يلاحظ أن صلابة الزجاج $MoO_3 - K_2O - Sb_2O_3$ منخفضة نظرا لانخفاض عدد بواصان.