

UNIVERSITE KASDI MERBAH - OUARGLA

FACULTÉ DES SCIENCES ET TECHNOLOGIE ET SCIENCES DE LA
MATIERE



DÉPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIERE



Mémoire Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

Spécialité: Physique

Option: Physique de rayonnement et spectroscopie et optoélectronique

Par: GUEZZOUN HANANE

Thème

**Etude physico-chimique et spectroscopique de l'ion de cobalt
dans les verres $Sb_2O_3-Li_2O-WO_3$**

Soutenu publiquement le :20/09/2012

Devant le jury composé de:

Prof. Boutarfaia Ahmed	Prof	à l'université de Ouargla	Président
Dr. Chihi Ismail	M. C. A	à l'université de Ouargla	Examineur
Dr. Aiadi Kamel Eddine	M. C. A	à l'université de Ouargla	Examineur
Prof. Guerbous Lakhdar	M. R	à Centre de Recherche Nucléaire d'Alger	Examineur
Prof. Soltani Med Toufik	Prof.	à l'université de Biskra	Rapporteur

REMERCIEMENTS

Mes remerciements vont premièrement à dieu tout puissant pour la volonté, la santé et la patience, qu'il m'a donnée durant toutes ces années d'étude.

J'exprime mes profondes gratitude à mes parents pour leur encouragement, leur soutien et pour les sacrifices qu'ils ont enduré.

Ainsi, j'adresse mes sincère remerciements à monsieur Soltani. Mohamed Toufik, professeur à l'université de Biskra pour m'avoir proposé ce sujet et pour le trop aide qu'il m'apporté tout au long de ce travail.

Je suis très honoré que monsieur. Ahmad. Boutarfaia, professeur à l'université de Ouargla, ait accepté de présider ce jury.

Je tiens à remercier chaleureusement monsieur Chihi Ismail et Aiadi Kamal Eddine à l'université de Ouargla et monsieur Lakhdar Guerbous à CRNA d'avoir bien voulu examiner ce travail et faire partie du jury de cette thèse.

Je voudrais également remercier monsieur Belker Tioua de l'université d'Eloued pour l'aide et le soutien. Ainsi à toutes mes collègues aux laboratoire de chimie appliqué de l'université de Biskra et de l'université de Ouargla.

merci.

H. Guezzoun

DEDICACE

Je dédie ce modeste travail

À mes chers parents,

Que dieu les protège

À mes frères et sœurs

À tous mes amis et collègues.

Liste de figures

Figure (I-1): Variation thermique du volume spécifique V (H) en fonction de la température T ;définition du températures caractéristiques.

Figure (I-2): Représentation bidimensionnelle de a) la structure de la silice cristalline et b) d'un verre silicaté selon Zachariasen.

Figure (I-3): Représentation schématique plane d'un réseau désordonné (verre sodique) (Zachariasen-Warren)

Figure (I-4): Structure de (a) sénarmontite, (b) valentinite, (c) cervantite

Figure (I-5): Représentation des orbitales d dans l'espace

Figure (I-6): Action du champ cristallin sur les orbitales 3d pour un site tétraédrique (à gauche) et un site octaédrique (à droite)

Figure (II-1): Balance KERN PLS360-3

Figure (II-2): Etuve de type Heraeus

Figure (II-3): Polisseuse de type Presi Mecapol P 260

Figure (II-4): Polisseuse le Cube

Figure (II-5): Diffractomètre à rayons x de type Bruker D8 ADVANCE

Figure (II-6): Spectre de DRX d'un échantillon de verre $40\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Li}_2\text{O-}40\text{WO}_3$

Figure (II-7): Calorimétrie Différentielle à Balayage DSC TA instruments

Figure (II-8): Courbe DSC du verre $70\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Li}_2\text{O-}10\text{WO}_3$

Figure (II-9): Micrographie d'une déformation d'un verre après indentation Vickers.

Figure (II-10): Pycnomètre à hélium micromeritics Accupyc 1330

Figure (II-11): L'appareil de Métricon

Figure (II-12): FTIR-8400 Shimadzu Fourier Transform Infrared Spectrophotomètre

Figure (II-13): Spectrophotomètre UV-vis-PIR modèle Cary 500 de VARIAN

Figure (II-14): Montage des mesures élastiques

Figure(II-15): Dispositif expérimental de la spectroscopie d'excitation et d'émission.

- Figure (III-1):** Domaine vitreux de système $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-WO}_3$
- Figure (III-2):** Echantillons de verres dans le système ternaire $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Li}_2\text{O-xWO}_3$
- Figure (III-3):** Spectres de DRX de: a- Sb_2O_3 en poudre (sénarmontite), b- WO_3 en poudre, c- Verres du système $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Li}_2\text{O-xWO}_3$
- Figure (III-4):** Courbe de DSC des verres $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Li}_2\text{O-xWO}_3$ ($x=10,20$ et 30).
- Figure (III-5):** Variation de la densité de verre $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Li}_2\text{O-xWO}_3$
- Figure (III-6):** L'évolution des valeurs de la microdureté de verre $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Li}_2\text{O-xWO}_3$ en fonction de la teneur en oxyde de tungstène.
- Figure (III-7):** Courbe de dispersion de l'indice de réfraction du verre $70\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Li}_2\text{O-xWO}_3$
- Figure (III-8):** Evolution de l'indice de réfraction en fonction de la teneur en WO_3 vers quatre longueurs d'ondes
- Figure (III-9):** Spectres infrarouges de : a- Sb_2O_3 sénarmontite et valentinite. b- Verres $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Li}_2\text{O-xWO}_3$ dans la région $(4000\text{-}400\text{ cm}^{-1})$. c- Verres $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Li}_2\text{O-xWO}_3$ dans la région $(1200\text{-}400\text{ cm}^{-1})$.
- Figure (III-10):** Variation de rapport V_l/V_t en fonction de la teneur en WO_3
- Figure (III-11):** Modules élastiques L, G, K et E des verres ternaire $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Li}_2\text{O-xWO}_3$ ($x=0,10,20,30$ et 40)
- Figure (III-12):** Variation de rapport K/G en fonction de la teneur en WO_3
- Figure (III-13):** Variation de coefficient de Poisson en fonction de la teneur en WO_3
- Figure (III-14):** Courbes DRX des verres du système $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Li}_2\text{O-xWO}_3\text{-}0.2\text{Co}_3\text{O}_4$
- Figure (III-15):** Spectre d'absorption dans le domaine de UV-vis-PIR des verres $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Li}_2\text{O-xWO}_3\text{-}0.2\text{Co}_3\text{O}_4$
- Figure (III-16):** Spectre de transmission dans le domaine de UV-vis montrant le déplacement de la longueur d'onde de coupure et l'énergie de gap optique

Figure (III-17): Longueur d'onde de coupure et énergie de gap optique des verres $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Li}_2\text{O}-x\text{WO}_3$

Figure (III-18): Obtention de couleur d'après le principe de complémentarité

Figure (III-19): Spectre d'excitation pour $\lambda_{em}=755$ nm (a) et Spectre d'émission pour $\lambda_{ex}=550$ nm (b) du verre $60\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Li}_2\text{O}-20\text{WO}_3-0.2\text{Co}_3\text{O}_4$.

Liste de Tableaux

Tableau (I-1): Rapport F_c/F_a pour quelques halogénures formateurs de verres

Tableau (I-2): Coordinence des ions des métaux de transition déterminée par la théorie du champ des ligands

Tableau (II-1): Caractéristiques physicochimiques des produits de départ

Tableau (III-1): Températures caractéristiques et facteur de stabilité thermique

Tableau(III-2): Valeurs de densité des verres de composition $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3 - 20\text{Li}_2\text{O} - x\text{WO}_3$

Tableau (III-3): Valeurs de la microdureté en fonction de la teneur de l'oxyde de tungstène

Tableau(III-4): Valeurs d'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde dans le système $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-WO}_3$

Tableau (III-5): Résultats des modules élastiques des verres du système ternaire $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Li}_2\text{O-xWO}_3$ ($x=0,10,20,30$ et 40)

Tableau (III-6): Valeurs de la longueur d'onde de coupure et énergie de gap optique des verres $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Li}_2\text{O-xWO}_3$

Tableaux (III-7): Assignement des bandes d'absorption du verre $70\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Li}_2\text{O-}10\text{WO}_3\text{-}0.2\text{Co}_3\text{O}_4$

SOMMAIRE

<u>INTRODUCTION GENERALE</u>	<u>1</u>
<u>CHAPITRE 01 (Généralité sur le verre)</u>	
<u>I.1 Généralité sur les verres et l'état vitreux</u>	<u>3</u>
<u>I.1.1 Définition du verre</u>	<u>3</u>
<u>I.1.2 Élaboration de verre</u>	<u>3</u>
<u>I.1.3 Définition de l'état vitreux</u>	<u>3</u>
<u>I.1.4 Formation de verre et condition de vitrification</u>	<u>5</u>
<u>Modèle de Goldschmidt</u>	<u>5</u>
<u>Modèle de réseau aléatoire continu</u>	<u>5</u>
<u>Modèle de l'empilement compact désordonné</u>	<u>8</u>
<u>I.2 Classification de verre</u>	<u>8</u>
<u>I.2.1 Verre naturel</u>	<u>8</u>
<u>I.2.2 Verre artificiel</u>	
<u>I.2.2.1 Verre d'oxyde</u>	<u>9</u>
<u>Verre de silice</u>	<u>9</u>
<u>Verre sodocalssique</u>	<u>9</u>
<u>Verres de borates</u>	<u>9</u>
<u>Verre de phosphate</u>	<u>10</u>
<u>Verres de Germinâtes</u>	<u>10</u>
<u>I.2.2.2 Verre d'oxydes lourds</u>	<u>11</u>
<u>I.2.2.3 Verre de Chalcogénures</u>	<u>11</u>
<u>I.2.2.4 Verre d'Halogénures</u>	<u>11</u>
<u>I.2.2.5 Verres de Fluorures</u>	<u>11</u>
<u>I.2.2.6 Verre Organiques</u>	<u>12</u>
<u>I.2.2.7 Verre métallique</u>	<u>12</u>

<u>I.3 L'oxyde d'antimoine et les systèmes vitreux</u>	<u>13</u>
<u>I.3.1 Structure d'oxyde d'antimoine</u>	<u>13</u>
<u>I.3.2 La transition sénarmontite-valentinite</u>	<u>13</u>
<u>I.3.3 L'oxydation</u>	
<u>I.3.4 Les propriétés physiques de Sb₂O₃</u>	<u>14</u>
<u>I.3.5 Propriétés chimiques</u>	<u>15</u>
<u>I.4 Rappel historique sur les verres d'oxyde d'antimoine</u>	<u>15</u>
<u>I.5 L'intérêts de verre d'oxyde d'antimoine</u>	<u>16</u>
<u>I.6 Notion de couleur dans les verres</u>	<u>17</u>
<u>I.6.1 Couleur dues aux ions des métaux de transition</u>	<u>17</u>
<u>I.7 La théorie du champ cristallin ou champs des ligands</u>	<u>18</u>
<u>Bibliographie</u>	<u>22</u>
<u>CHAPITRE 02 (Synthèse de verre et techniques expérimentaux)</u>	
<u>II.1 SYNTHÈSE DES VERRES</u>	<u>23</u>
<u>II.1.1 Produits de départ</u>	<u>23</u>
<u>II.1.2 Choix de creuset</u>	<u>23</u>
<u>II.1.3 Synthèse</u>	<u>24</u>
✓ La fusion de verre	<u>24</u>
✓ Recuit du verre	<u>25</u>
✓ Polissage de verre	<u>25</u>
<u>II.2 METHODES DE CARACTIRISATION DES VERRES</u>	<u>27</u>
<u>II.2.1 Diffraction aux rayons X</u>	<u>27</u>
<u>II.2.2 Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)</u>	<u>28</u>
<u>II.2.3 La microdureté</u>	<u>30</u>
<u>II.2.4 La densité</u>	<u>31</u>
<u>II.2.5 Propriétés optiques</u>	<u>32</u>
<u>II.2.5.1 L'indice de réfraction</u>	<u>32</u>
<u>II.2.5.2 Transmission infrarouge</u>	<u>33</u>

<u>II.2.4.3 L'absorption dans UV-Vis</u>	<u>35</u>
<u>II.2.5 Modules Elastiques</u>	<u>36</u>
<u>II.2.5.1 Définition</u>	<u>36</u>
<u>II.2.5.2 Principe expérimental</u>	<u>37</u>
<u>II.2.6 Mesures de luminescence</u>	<u>39</u>
<u>II.2.6.1 Spectre d'excitation</u>	<u>39</u>
<u>II.2.6.3 Spectre d'émission</u>	<u>40</u>
<u>Bibliographie</u>	<u>41</u>
<u>CHAPITRE 03 (Résultats et discussions)</u>	
<u>Introduction</u>	<u>42</u>
<u>III.1 Le domaine vitreux</u>	<u>43</u>
<u>III.2 Verres du système ternaire (80-x)Sb₂O₃-20Li₂O-xWO₃</u>	<u>43</u>
<u>III.2.1 Préparation des échantillons</u>	<u>43</u>
<u>III.2.2 Propriétés Physiques et thermiques</u>	<u>44</u>
<u>III.2.2.1 Spectre de diffraction aux rayons X</u>	<u>44</u>
<u>III.2.2.2 Températures caractéristiques</u>	<u>46</u>
<u>III.2.2.3 La densité</u>	<u>47</u>
<u>III.2.2.4 Microdureté</u>	<u>48</u>
<u>III.2.3 Propriétés optiques</u>	<u>49</u>
<u>III.2.3.1 L'indice de réfraction</u>	<u>49</u>
<u>III.2.3.2 Spectre infrarouge</u>	<u>51</u>
<u>III.2.4 Modules élastiques</u>	<u>55</u>
<u>III.3 Des Verres dans la système (80-x)Sb₂O₃-20Li₂O-xWO₃ dopés cobalt</u>	<u>60</u>
<u>III.3.1 Préparation des échantillons</u>	<u>60</u>
<u>III.3.2 Spectre DRX</u>	<u>60</u>

<u>III.3.3 L'absorption UV-vis-PIR</u>	<u>61</u>
<u>III.3.3.1 Couleur de verre</u>	<u>61</u>
<u>III.3.3.2 L'analyse des spectres d'absorption</u>	<u>61</u>
<u>III.3.3.3 Assignement des bandes d'absorption</u>	<u>63</u>
<u>III.3.3.4 Explication des couleurs et interprétations</u>	<u>64</u>
<u>III.3.4 Luminescence des verres</u>	<u>66</u>
<u>Bibliographie</u>	<u>68</u>
<u>CONCLUSION</u>	<u>69</u>

Introduction Générale

Introduction générale

Au passé, le verre a été longuement considéré comme un matériau omniprésent dans notre vie quotidienne. Il possède de nombreuses qualités. Il est facile à modeler, transparent et peut prendre de nombreuses formes. Ces qualités le placent dans divers domaines: dans le vitrage, ustensile de cuisine et décoration.

Au 20^{ème} siècle, le développement formidable de la science et la technologie a promu le verre à un rang d'un matériau noble pour plusieurs applications fines. La technologie verrière utilisée actuellement a permis d'atteindre des performances remarquables dans tous les domaines connexes de l'optoélectronique: fibres optiques pour les télécommunications, revêtements anti-réfléchissant pour capteurs solaires, lasers médicaux et industriels,...

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

Plus récemment, les recherches se sont orientées vers l'étude des verres à base d'oxyde d'antimoine. Ces verres se distinguent par des propriétés de photosensibilités et de transparence dans l'infrarouge jusqu'à 8 μ m. Sb₂O₃ a déjà été introduit comme additif à des verres d'oxyde pour améliorer son transparence dans l'infrarouge.

Les verres ternaires du type Sb₂O₃-Li₂O-WO₃ ont été initialement mis en évidence au laboratoire des matériaux photoniques de l'université de Rennes. Ces verres se caractérisent par leur grande résistance à dévitrification et leur faible coefficient de dilatation linéaire. Ce qui ouvre la voie à plusieurs applications comme matériaux laser opérant dans le domaine du visible et proche infrarouge; de ce fait nous avons synthétisé des échantillons des verres dans le système Sb₂O₃-Li₂O-WO₃ et nous avons déterminés certaines de leur propriétés.

Le but principal recherché par ce travail est axé sur l'étude spectroscopique des ions de cobalt (métal de transition) dans cette matrice vitreuse. Les résultats attendus permettent d'avoir une idée sur la structure vitreuse des verres basée sur l'oxyde d'antimoine.

Dans un premier temps nous présentons un aperçu général sur le verre en rappelant les définitions, les méthodes d'élaboration et les classifications. Une partie est réservée aux verres d'oxyde d'antimoine. Dans la dernière partie de ce chapitre nous présentons la notion de couleur dans le verre.

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

Le troisième chapitre rassemble les résultats obtenus sur les mesures des propriétés thermiques et physiques des verres non dopés tels que les températures caractéristiques, critère de stabilité thermique, la densité et la microdureté, les mesures des propriétés élastiques et les propriétés optiques des verres élaborés tels que : l'indice de réfraction, les spectres de transmission dans l'infrarouge des échantillons massifs et dans les pastilles de KBr.

Pour avoir une idée sur la structure de ce verre, on a synthétisé des échantillons de verre dopés au cobalt dans les systèmes ternaires $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Li}_2\text{O-xWO}_3$ dont nous avons fait une étude spectroscopique basée sur des mesures d'absorption dans le domaine UV-vis-PIR et la photoluminescence dans le visible. Nous avons obtenue une émission très intense dans 550nm qui s'est révélée très intéressante pour les applications lasers de ce type de verre.

Chapitre 01:

Généralité sur le verre et
l'état vitreux

I.1 Généralité sur les verres et l'état vitreux:

I.1.1 Définition du verre:

A la connaissance des gens, le verre est un matériau fragile et transparent, de coté scientifique sa porte il semble plus difficile à définir avec précision mais généralement on peut dire que le verre est un solide non cristallin, amorphe aux rayon x c'est-à-dire comme celle d'un liquide figé, il possède une structure désorganisée dépourvue d'ordre à longue distance et n y a pas aucun périodicité dans l'arrangement des atome. Pour mieux comprendre de verre il faut passer à la définition du l'état vitreux comme nous verrons plus tard.

I.1.2 Élaboration de verre:

On peut obtenir le verre par trois voies différent:

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

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

3-A partir d'un phase liquide, cette technique est la plus employée dans la synthèse du verre; elle est basée sur de fondre les matériaux principaux jusqu'à l'obtention d'un liquide surfondu qu'il suivi par un refroidissement très rapide (vitesse de refroidissement suffisamment rapide) pour éviter la recristallisation.

I.1.3 Définition de l'état vitreux:

Comme nous avons vu dans le paragraphe précédent la manière classique de produire un verre consiste à refroidir un liquide suffisamment rapidement pour que la cristallisation n'ait pas le temps de se produire.

Pour étudier et comprendre ce processus avec plus de précision on peut suivre l'évolution d'un variable thermodynamique tel que par exemple le volume spécifique V en fonction de la température T (Figure I-1) [1]. En partant d'un liquide aux températures élevées, lors de refroidissement le volume V décroît; lorsqu'on atteint le point de solidification (T_F) deux phénomènes peuvent se produire: pour de traitement de durée infinie le liquide sera cristallisé dont le volume spécifique V se contracte (une discontinuité

survient) et devient plus faible que celle de liquide surfondu cet état décrit par la pente de la courbe étant toute fois inférieure à celle de liquide initiale (environ 1/3). Dans la deuxième cas si le refroidissement est continu et rapide le liquide peut se trouver dans un état de surfusion thermodynamiquement métastable dans une domaine de température inférieure à la température de fusion ce cas est indiqué par une portion de courbe prolongeant celle du liquide. Après le passage de ce domaine le liquide va progressivement se figer pour donner naissance d'un verre à température ambiante cet état correspond à une courbe de la courbe de refroidissement qui correspond la température de transition vitreuse ; cette courbe diminue pour devenir voisine de celle du solide cristallin correspondant.

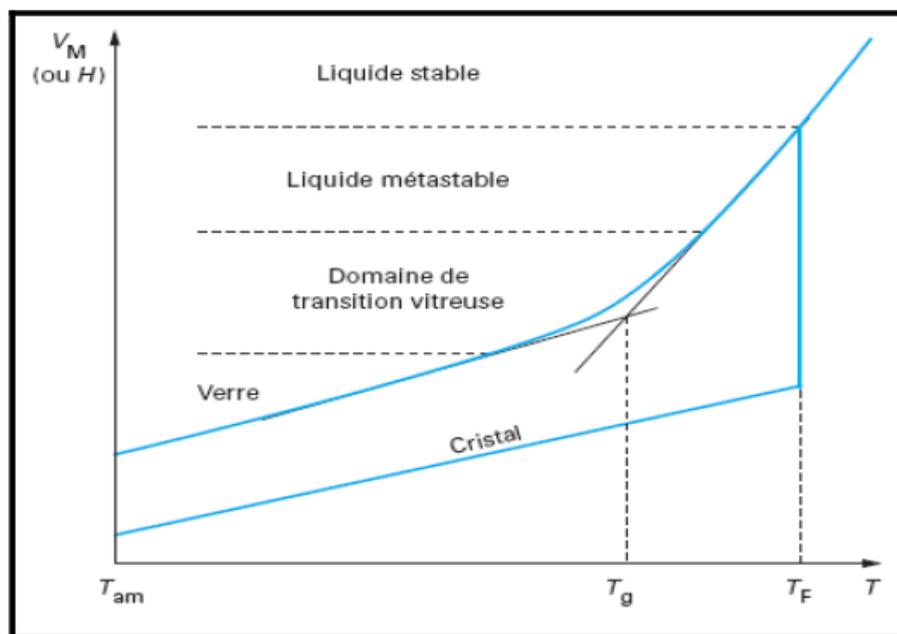


Figure (I-1): Variation thermique du volume spécifique V (H) en fonction de la température T ; définition des températures caractéristiques.

T_g : température de transition vitreuse.

T_F : température de fusion.

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

I.1.4 Formation de verre et condition de vitrification

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

❖ Modèle de Goldschmidt:

En 1926 [2] Goldschmidt a été influencé par les études sur les cristaux tentait de prévoir l'existence de verre d'oxyde simple A_2O_3 , la vitrification peut avoir lieu si le rapport entre le rayon cationique R_C et le rayon anionique de l'oxygène R_A est compris entre 0.2 et 0.4 ($R_G=R_C/R_A$) or d'après les considérations classiques de cristallographie. Pour des valeurs de R_G supérieure à 0.4 on observe que la vitrification est plus difficile. Cet intervalle proposé implique une coordination tétraédrique. Cependant, ce critère est insuffisant, il y a des oxydes (par exemple BeO) [1] qui pourtant satisfont au critère étant impossible à vitrifier.

❖ Modèle de réseau aléatoire continu:

En 1932 Zachariasen [3] a repris le problème de BeO. Il était fondée à son analyse sur les considérations suivantes:

-Les forces de liaisons interatomiques, les propriétés mécaniques et la densité dans le verre et dans le cristal doivent être semblables.

-Comme les cristaux la structure vitreuse repose sur un réseau tridimensionnel étendu de petites unités structurales liées entre elles aléatoirement.

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

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

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

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

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

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

L'échantillon contienne un pourcentage suffisant des cations entourés par des polyèdres d'oxygène (cations formateurs).

Certains atomes d'oxygène ne soient simplement liés qu'à deux de ces cations A et ne forment pas avec d'autres cations M.

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

Les oxydes formateurs de réseau:

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

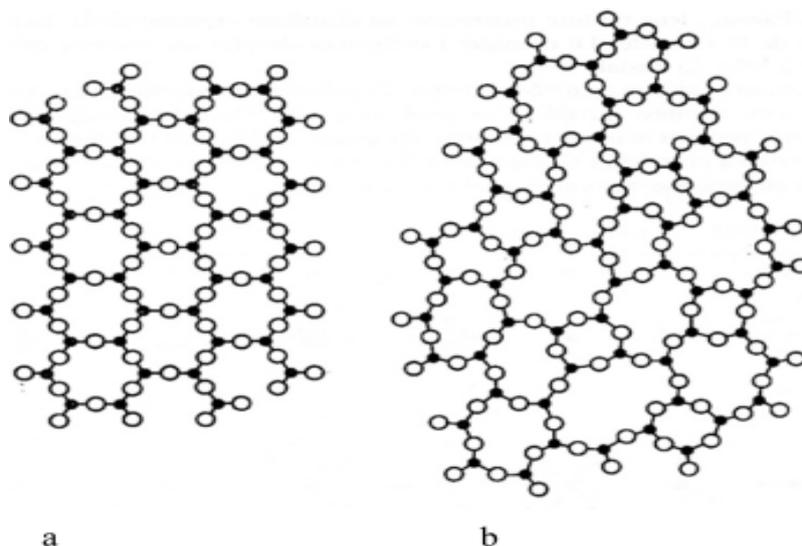


Figure (I-2): Représentation bidimensionnelle de a) la structure de la silice cristalline et b) d'un verre silicaté selon Zachariasen. ●: Si, ○: Oxygène [1].

Les oxydes modificateurs de réseau:

Les oxydes modificateurs de réseau sont essentiellement les oxydes alcalin (Li_2O , Na_2O et K_2O), et les alcalino-terreux (CaO , BaO) ces oxydes ne peuvent former verre à eux tout seuls. Leur introduction dans le réseau du verre a pour conséquence de dépolymériser le réseau vitreux en rompant des ponts pour former des entités.



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

Le cation d'oxyde modificateur de réseau se logeant dans une cavité à proximité des liaisons rompues pour compenser la charge excédentaire (Figure I-3).

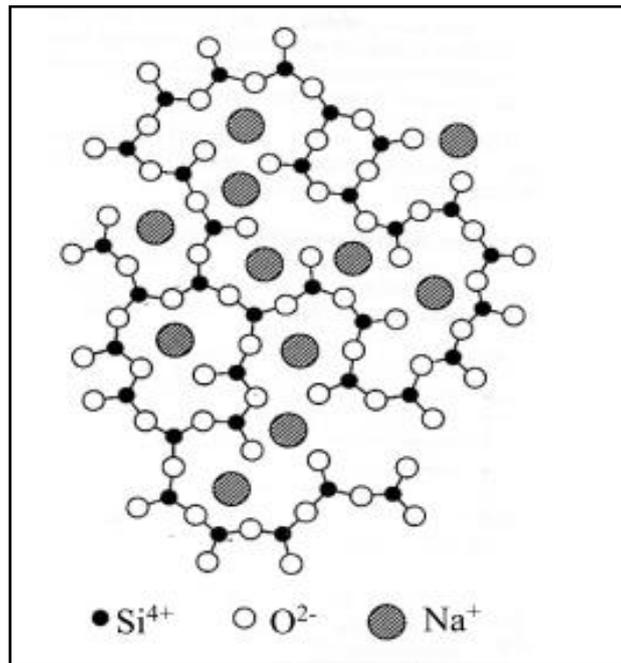


Figure (I-3): représentation schématique plane d'un réseau désordonné (verre sodique) (Zachariasen-Warren).[4]

Les oxydes intermédiaires de réseau:

Les oxydes intermédiaires les plus connus sont les suivants: Al_2O_3 , Fe_2O_3 , PbO , TiO_2 , ZnO , MoO_3 , WO_3 . Suivant la composition du verre, ils se comportent, soit comme des formateurs de réseau par la présence des compensateurs de charge, soit comme des modificateurs en l'absence des compensateurs de charge (ils briseront les liaisons pontant pour former leurs polyèdres).

Aussi plusieurs critères ont été proposés [1]; ainsi pour Smekal qui a relié la faculté de la vitrification par la présence des liaisons mixte (ions covalents). Pour Stanworth, il a suggéré que la vitrification est en rapport avec le degré de covalence et finalement, pour Sun elle était corrélée à la force de liaison.

Modèle de l'empilement compact désordonné:[1]

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

$$2.5 < F_C / F_A < 10$$

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

Formateur	BeF ₂	ZnCl ₂	BiBr ₃	CdI ₂
F _c /F _a	9,6	6	6,1	4,8

Tableau (I-1): Rapport F_c/F_a pour quelques halogénures formateurs de verres

I.2 Classification de verre

I.2.1 Verre naturel:

Des substances à l'état vitreux existent rarement dans la nature ce sont essentiellement les verres volcaniques ou la vitrification survient lorsque la lave fondu arrive à la surface de la croûte terrestre et y subit un brusque refroidissement. Parmi ces verres on peu citer par exemple les Obsidiennes et les Pechstein [1].

I.2.2 Verre artificiel:

Bien que des substances très variées puissent former des verres, seul un nombre restreint de ceux-ci ont acquis une importance pratique. Dans ce qui suit, nous citons les principaux types de verres, leurs caractérisations principales et leurs domaines d'utilisation.

I.2.2.1 Verre d'oxyde:

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

A. Verre de silice:

Les verres de silice sont le plus important et représentent plus de 9.5% de tonnage des verres produits industriellement. Ils sont des matériaux transparents composés de sable de silice (SiO_2) fondant à une température très élevée (1750-2000°C), constitué par un assemblage désordonné de tétraèdre (SiO_4). Ce matériau possède une excellente transparence dans le domaine ultraviolet. De ce fait, il est très utilisé dans les lampes à vapeur de mercure. En revanche, dans le domaine d'IR, il absorbe certaines bandes puis est totalement opaque à partir de $5 \cdot 10^{-6}$ m. Les verres de silices possèdent aussi une bonne isolation thermique. Ainsi le coefficient de dilatation est de l'ordre de 10^{-7} (K^{-1}) qui lui confère une très bonne tenue au choc thermique.

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

B. Verre sodocalssique:

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

C. Verres de borates:

Les verres de borate sont constitués de l'anhydride borique B_2O_3 qu'il est passant systématiquement à l'état vitreux au refroidissement. A cause de son hygroscopicité (le verre de B_2O_3 est très soluble dans l'eau), le verre de borate n'est jamais utilisé seul dans la pratique mais entre la composition de nombreuse verre industriels. Les verres de borates ont fait l'objet de nombreux travaux à cause de leur température d'élaboration moins élevée que celle des silicates.

Les boro-aluminates du système $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ possèdent une isolation électrique élevée qu'ils trouvent lieu dans les applications électrotechnique.

La famille de borosilicate du système $80\text{SiO}_2\text{-15B}_2\text{O}_3\text{-5Na}_2\text{O}$ est la plus adoptée dans les verres de Pyrex, Simax ou Vycor. Ces verres sont utilisés essentiellement en chimie pour la verrerie de laboratoires à cause de leur faible coefficient de dilatation thermique (voisin de 3.10^{-6}K^{-1}) et leur bonne résistance chimique.

D. Verre de phosphate :

Les verres phosphatés se singularisent des silicates par leur faible température de fusion, leur grande transparence dans l'UV et leur faible transparence dans l'IR. Les verres phosphates sont très performants surtout lorsqu'ils sont dopés aux ions de terres rares tels que l' Er^{3+} . Ils s'avèrent être d'excellents candidats pour les applications à gain élevé (amplificateurs optiques compacts) [6]. Cependant, les verres phosphates s'accompagnent d'une faible durabilité chimique. Pour palier cet inconvénient, il est possible de stabiliser la matrice phosphatée en modifiant sa composition. De séries de verre phosphaté ont été développé tel que le verre boro-phosphaté qui se trouve dans des applications majeures (scellement, revêtement) ainsi que le verre silico-phosphaté qui a été développé pour la technologie de conducteurs optiques (photonique).

E. Verres de Germinâtes : [7]

L'oxyde de germanium GeO_2 forme un verre iso-structural de la silice à base de tétraèdres GeO_4 . Du fait de son prix qui est très élevé, sa faible réfractivité et sa moindre résistance aux agents corrosifs, il est rarement utilisé dans les compositions verrières. Cependant son importance est surtout d'ordre fondamental lorsqu'on l'ajoute comme dopant dans le verre de silice pour augmenter l'indice de réfraction, ce qui en fait un élément de choix pour la réalisation du cœur des fibres optique pour la télécommunication à longue distance.

I.2.2.2 Verre d'oxydes lourds:

Les verres d'oxydes lourds se composent essentiellement des oxydes: PbO , WO_3 , Sb_2O_3 , As_2O_3 , GeO_2 , TeO_3 . Ils forment des verres avec des indices de réfractons plus élevé et une transmission dans l'infrarouge plus étendue jusqu'à $8\mu\text{m}$. Ils sont utilisés dans

la mise en œuvre des instruments optiques de précision (lentilles objectifs), ils jouent aussi le rôle de filtre (verre de protection) ou guide d'onde pour la transmission des signaux

I.2.2.3 Verre de Chalcogénures:

On appelle un calogène les éléments S, Se, Te. Ils peuvent former de verre eux-mêmes à eux tout seul ou avec l'association d'autres éléments du groupe IV (Ge, Si, Sn) et le groupe V (Sb, As) [8]. Ils forment des verres binaires tel que As_2S_3 , As_2Se_3 , GeS_2 ou ternaires tel que $As_2S_3-Ag_2S$, $Sb_2S_3-Ag_2S$, $B_2S_3-Li_2S$ [2]. Dans un domaine de vitrification plus étendu. La plupart des verres chalcogénures sont opaques dans le domaine de visible et transparents dans l'infrarouge (jusqu'à $30\mu m$). Ils possèdent également une température de ramollissement entre $100-300C^\circ$ et une faible résistance chimique. De ce fait ils sont utilisés principalement au domaine d'optique infrarouge (lentilles, capteurs infrarouge, xérographie,...).

I.2.2.4 Verre d'Halogénures:

C'est une grande famille de verres composée essentiellement des éléments halogènes tels que le chlore, le bromure, l'iodure ou le fluor. On connaît les verres chlorés comme: $ZnCl_2$, $BiCl_3$, $CdCl_2$, ou d'autres verres halogénés comme: $ZnBr_2$, PbI_2 . Tous ces verres sont transparents dans l'infrarouge alors que leur application reste hypothétique [9].

I.2.2.5 Verres de Fluorures:

Les fluorures comme les oxydes peuvent former des verres en raison de leur rayon ionique de l'ion F^- très voisin de l'ion O^{2-} ($RF^- = 1,285$; $RO^{2-}=1,35$). Les verres de BeF_2 et les fluorobérylates forment des verres iso structuraux de silicates. Par la suite les verres dits ABF (Aluminium Béryllium Fluor) issu du système $BaF_2-CaF_2-AlF_3-BeF_2$ ont été proposés.

La révolution de verres fluorés fut enclenchée depuis 1975 par la découverte de nouvelles séries de verres fluorés par les frères Michel et Marcel Poulain. Parmi ces verres on obtient essentiellement les fluorozirconates, les fluoroaluminates ou les fluoroindates ainsi que les verres dérivés de ThF_4 UF_4 MnF_2 ScF_3 . La plupart de ces verres possèdent une bonne transmission dans le visible jusqu'à $1\mu m$ dans l'infrarouge. Ces caractéristiques placent ces verres en tête de liste comme des sérieux candidats pour l'optique et la

réalisation de matériaux pour les fibres optiques. Ils se trouvent aussi des applications dans la chimie de dérivés fluorés.

Les verres fluorés typiques les plus connus sous le nom commerciales : Le ZBLAN: $53\text{ZrF}_4 + 20\text{BaF}_2 + 4\text{LaF}_3 + 3\text{AlF}_3 + 20\text{NaF}$ ou le ZBLA: $57\text{ZrF}_4 + 36\text{BaF}_2 + 4\text{LaF}_3 + 3\text{AlF}_3$.

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

I.2.2.6 Verre Organiques:

Il existe des polymères vitreux comme les poly méthacrylates qui forment des verres sous l'appellation commerciale "Plexiglas" "Altuglas". Il y a des nombreuses composants organiques qui conduisent à des verres tel que : le Salol et le Glycérol. Les verres organiques ont l'avantage de présenter un bon facteur de mérite au dessus de $2\mu\text{m}$. En revanche ils sont à exclure pour des applications dans le domaine de télécommunications ($1,5\mu\text{m}$) du fait de leur absorption résiduelle et à leur basse température de transition vitreuse.

I.2.2.7 Verre métallique:

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

- a) Alliage métal-métalloïde, où le métal est métal de transition: Au, Pd, Pt, Fe, Ni, Mn et le métalloïde: Si, Ge, P, B. On trouve par exemple $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ et $\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$ et le verre commercial $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$.
- b) Alliage métal-métal: On a $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{35}$, $\text{Au}_{55}\text{Cu}_{45}$, $\text{Sn}_{90}\text{Cu}_{10}$, $\text{Zr}_{72}\text{Co}_{28}$, $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{50}$, $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$. On a également $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{30}\text{P}_{20}$

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

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

I.3.1 Structure d'oxyde d'antimoine:

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

L'étude cristallographique montre que l'oxyde d'antimoine apparaît soit sous forme cubique ou bien orthorhombique, lesquels on appelle respectivement sénarmontite et valentinite. Tandis que Sb_2O_4 peut être monoclinique (clinocervantite) ou souvent orthorhombique (cervantite); le tétraoxyde d'antimoine est un mélange de composants d'enter-valence contenant les ions: Sb^{+3} , Sb^{+5} dans son réseau cristallin, il est stable jusqu'à 1000 °C [10].

La variété cubique cristallise sous forme d'octaèdre comme dans le cas de l'arsenic, le réseau est analogue à celui du diamant dans le quel les groupes Sb_4O_6 occupant les positions habituelles des atomes de carbones. La variété orthorhombique possède une structure en chaînes formées alternativement d'un atome d'antimoine et d'un atome d'oxygène. Ces bi- chaînes sont pontées entre elle par des atomes d'oxygène situés entre deux atomes d'antimoine [11].

Ces deux structures sont schématisées sur la (Figure I-4).

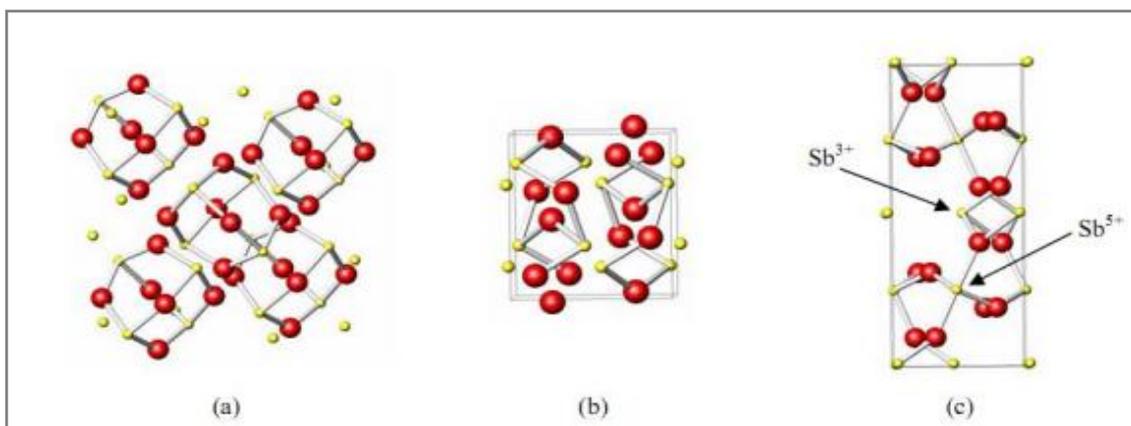


Figure (I-4): Structure de (a) sénarmontite, (b) valentinite, (c) cervantite [10].

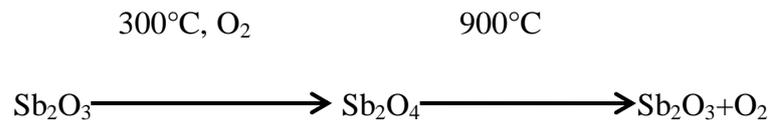
I.3.2 La transition sénarmontite-valentinite:[10]

Malgré que la valentinite orthorhombique est généralement considéré comme la plus stable polymorphe du trioxyde d'antimoine à haute température, la température de transition solide-solide d'une forme cubique "sénarmontite" (la forme plus stable à basse

température a été le sujet de plusieurs recherches. Jons et al ont calculé une valeur de $T=650^{\circ}\text{C}$ à partir des données thermodynamiques et ont confirmé empiriquement que la transition a été remarquée à ou avant ce point et que le chauffage de valentinite au dessus de 600°C peut donner la sénarmontite.

I.3.3 L'oxydation [9]:

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



I.3.4 Les propriétés physiques de Sb_2O_3 :

Le trioxyde d'antimoine se présente sous forme d'une poudre blanche très fine sans odeur, qui, lorsqu'on la chauffe prend une couleur jaune mais redevient blanche en se refroidissement. L'oxyde d'antimoine est vénéneux surtout à l'état de vapeurs [12]. Le produit commercial contient des traces d'arsenic comme des impuretés (moins de 1%, pouvant être ramené à moins de 0,1% dans certaines poudres) [9].

L'oxyde d'antimoine est insoluble dans les solvants organiques et très faiblement solubles dans l'eau; il se dissous facilement dans l'acide chlorhydrique, l'acide tartrique et les alcalis caustiques [13].

Ces principales caractéristiques physiques sont les suivants :

1. Point de fusion [10]:

Le point de fusion est situé après la transition de phase sénarmontite valentinite. Dans la littérature a été estimé de la valeur $(655 \pm 2)^{\circ}\text{C}$. Cependant Golemski et al ont rapporté une température de $(643 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ dans leurs travail, tandis que d'autres auteurs ont mentionné

que la fusion peut s'effectuer entre 640°C et 655°C en dépendance avec le taux de chauffage.

2. Masse molaire: 291.52g/mol
3. Point d'ébullition: 1425°C (il se sublime partiellement avant d'atteindre cette température).
4. Densité: 5,2(cubique); 5,67(orthorhombique).
5. Tension de vapeur: 133Pa à 574 °C.
6. Densité de vapeur (air=1): 19,8 à 1560°C.[9]

I.3.5 Propriétés chimiques:

Le trioxyde d'antimoine est amphotère; dans les solutions acides il se dissout en donnant des acides poly-antimoniates complexes, dans les solutions basiques il se dissout avec la formation d'antimoniates. Il est cependant facilement réductible en antimoine et en tri-hydrure d'antimoine SbH_3 , gaz trop toxique [13].

Les verres d'oxyde d'antimoine s'altère au contacte d'une solution aqueuse. L'altération dépend de la composition des verres et de la solution alternante. Ce mécanisme est lent à température ambiante [9].

I.4 Rappel historique sur les verres d'oxyde d'antimoine:

L'oxyde d'antimoine a été connu depuis longtemps comme un agent de finition et de coloration dans les verres de silice et borosilicates pour améliorer leurs transparences dans l'infrarouge [14], comme un retardateur de flamme et catalyseur dans les usines de polyptères et de matières plastiques et également comme un opacifiant dans la céramique et l'émail [13].

En 1928, Zachariassen a prédit que cet oxyde est un formateur de verre [9]. Kordes en 1939 fut le premier qui a obtenu des fragments des verres de Sb_2O_3 , par usage d'une hypertrempe d'un bain rapidement amener à la fusion [2]. Depuis, plusieurs tentatives de vitrification d'oxyde d'antimoine pur effectuées par plusieurs auteurs avaient abouti sans l'ajout de formateur classique de verre principalement la silice. On cite par exemple les travaux de Masuda et al qui ont échoué d'obtenir aucun verre de Sb_2O_3 pure [10].

Brogen et Kigh. Moe en 1956 on pu former un verre Sb_2O_3 pure, mais aucune explication sur la méthode de préparation; sauf que le verre est formé par la coulée d'oxyde liquide sur

l'eau. Cody et al ultérieurement n'ont pas abouti à reproduire la procédure. La vitrification avait pu être causée par la présence de certains polluants préalablement dans l'eau [7]. Hedden et Kind [2] ont obtenu des systèmes ternaires $Sb_2O_3-Al_2O_3-R_2O$ avec ($R=Na, K$). D'autre système ternaire virent le jour avec l'utilisation de 5% mol de bore tels que $Sb_2O_3-B_2O_3-R_2O$ ($R=Na, K, Li$). Des binaires tels que $Sb_2O_3-Tl_2O_3$, $Sb_2O_3-Cs_2O_3$ ont démontrée leur qualité dans l'optique infrarouge.

Depuis 1984, les verres d'oxyde d'antimoine halogénés furent attribués à Dubois avec la mise en oeuvre des systèmes binaires $Sb_2O_3-R_mX_n$ (avec R:cation monovalent ou divalent, X:F,Cl, Br ou I); dont le verre $Sb_2O_3-PbCl_2$ possède des qualités meilleures. Simultanément Ahmed et Holland présentèrent les verres $Sb_2O_3-PbCl_2-ZnCl_2$. Quand à la contribution du laboratoire des matériaux photoniques dirigé par le Pr. Marcel Poulain plusieurs compositions de verres d'oxyde d'antimoine ont été mises en évidence. Ainsi, Michel Poulain pour sa part à mis en évidence $Sb_2O_3-CuI-PbCl_2$ (ou $PbBr_2$, ou PbI_2), ou d'autres combinaisons d'oxyde d'antimoine et les halogènes incluant $PbCl_2$ et d'autres chlorures, les phosphates de sodium et d'antimoine.

Des recherches ont été aussi menés sur la combinaison $TeO_2-Sb_2O_3$ qui ont mis en évidence les performances de ces verres dans l'optique non linéaire et l'amplification optique [15].

Récemment M.T Soltani a présenté et étudié de nouveaux verres à base d'oxyde d'antimoine avec l'addition d'oxydes alcalins ou les oxydes alcalino-terreux et un troisième oxyde comme (ZnO, CdO, WO_3, MoO_3 , ou PbO). [15] D'autres systèmes alkali-antimoniates comme $Sb_2O_3-V_2O_5-K_2O$ a été exploré pour l'optique infrarouge et présente une bonne stabilité thermique.

A raison de leur bonne solubilité aux terres rares, des investigations sur le dopage des verres d'antimoine ont été mené pour la possibilité d'utiliser ces verres dans les amplificateurs optique [5].

I.5 L'intérêts de verre d'oxyde d'antimoine [2]:

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

- Large transparence dans l'infrarouge jusqu'à 8 μm .
- Présentent des indices de réfraction supérieure à 2.
- Une bonne stabilité thermique.

- La température de synthèse de verre est au alentour de 800°C suffisamment basse comparativement au verre de silice (1700°C).

I.6 Notion de couleur dans les verres:

Si un verre absorbe ou diffuse sélectivement la lumière dans une partie du spectre visible, il en résulte que la lumière sera transmise inégalement et le verre paraîtra coloré. Ce mécanisme est dû principalement à l'existence des ions de métaux de transition caractérisés par leurs couches 3d incomplète et à un degré moindre aux terre rares (lanthanides) ayant des couches 4f incomplète ou à des centres colorés [1].

I.6.1 Couleur dues aux ions des métaux de transition:

Les éléments des transitions sont particulièrement Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu. Ils se caractérisent par les couches 3d incomplètes. Tous les éléments de transitions sont des métaux et sont de bons conducteurs d'électricité et de chaleur [16]. Certains de ces métaux existent dans le verre comme des impuretés par exemple dans le verre commercial comme avec l'apparition de la couleur verte dans les panneaux épais de verre; cette couleur est résultante par l'existence de trace des ions ferriques Fe^{+3} et Fe^{+2} . D'autre part, les verriers ajoutent quelques métaux de transitions pour donner un bel aspect tel que le chrome qui donne une teinte verte, le cobalt donne le bleu foncé, le manganèse rose violet.

La couleur provient essentiellement des transitions électronique induites par le champ de "ligands" (on appelle ligands les ions négative qui entourent le cation d'élément de transition). Dans le verre d'oxyde se sont les ions d'oxygène O^{-2} . La couleur dépend de la nature de l'élément, de la géométrie du site qui lui-même dépende de la nature du verre. Par exemple, l'ion cobalt dans les verres silicatés donne une coloration d'un bleu profond, par ailleurs, il donne une coloration rose dans les verres riches en B_2O_3 [17].

Le tableau (I-2) rassemble les ions des éléments de transition, leurs coordinences et la couleur généralement observée [18, 19].

Ion	Nombre d'électrons d	Géométrie	Couleur
Cr^{+3}	1	Octaédrique	Vert
Ti^{+3}	1	Octaédrique	Rouge
V^{+4}	1	Octaédrique	Bleu
V^{+3}	1	Octaédrique	Vert
Mn^{+3}	4	Octaédrique	Violet
Mn^{+2}	5	Octaédrique	Jaune pâle
Fe^{+3}	5	Tétraédrique	Vert
Fe^{+2}	6	Octaédrique	Bleu vert
Co^{+2}	7	Tétraédrique	Bleu
Co^{+2}	7	Octaédrique	Rose
Ni^{+2}	8	Tétraédrique	Bleu
Ni^{+2}	8	Octaédrique	Jaune
Cu^{+2}	9	Octaédrique	Bleu

Tableau (I-2): Coordinences, environnement et couleurs des ions des métaux de transition déterminées par la théorie du champ des ligands

I.7 La théorie du champ cristallin ou champs des ligands:

Ce modèle permet d'expliquer les propriétés des complexes de métaux de transition [20, 21], 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 d (Figure I-5) possèdent toutes le même niveau d'énergie, et sont donc dégénérées.

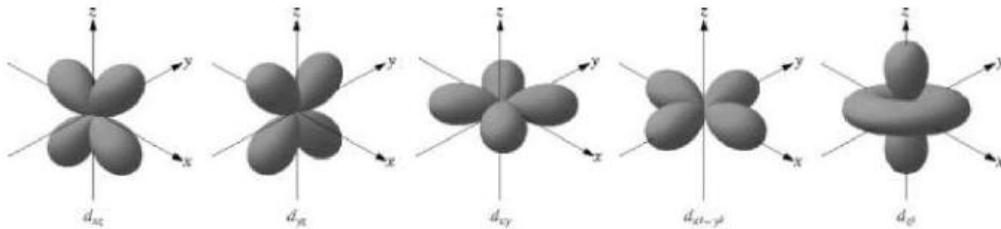


Figure (I-5): Représentation des orbitales d dans l'espace

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-6):

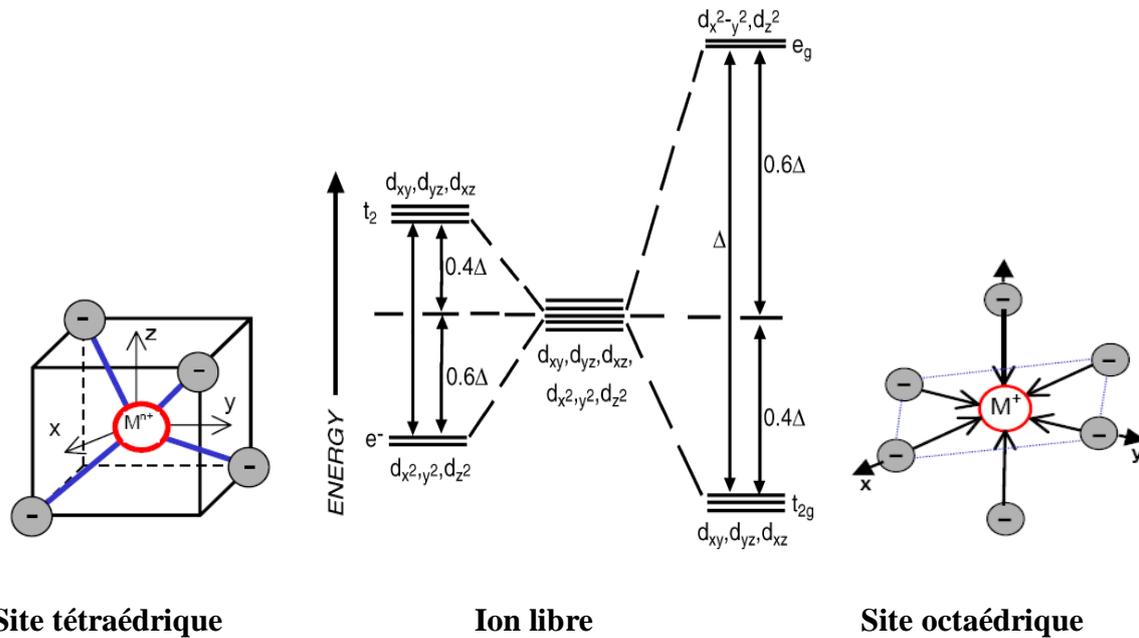


Figure (I-6): Action du champ cristallin sur les orbitales 3d pour un site tétraédrique (à gauche) et un site octaédrique (à droite)

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 $\Delta_t \cong 4/9 \Delta_o$ (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.

Chapitre 02:

Synthèse de verre et
techniques expérimentaux

II.1 SYNTHÈSE DES VERRES:**II.1.1 Produits de départ:**

Les oxydes de départ qui sont utilisés dans la synthèse des verres ont une pureté minimale de 99%, et ils proviennent de chez Acros, Merk ou Fluka. Les caractérisations physicochimiques des oxydes utilisés sont rassemblées dans le tableau suivant.

Produit de départ	Masse molaire (g/mol)	Densité (g/cm ³)	Température de fusion (°C)	Solubilité dans l'eau
Sb ₂ O ₃	291.5g/mol	5,2(sénarmontite)	656	Très faible Soluble dans L'eau
Li ₂ CO ₃	73.88g/mol	13.3g/l	720	Très faible soluble dans l'eau
WO ₃	231.85	7.2	1473	Insoluble dans l'eau
Co ₃ O ₄	240.8	6.11	895	Insoluble dans l'eau

Tableau (II-1):caractéristiques physicochimiques des produits de départ

II.1.2 Choix de creuset:

Il dépend de la nature des composées utilisées et de leur température de fusion. La synthèse de verre d'oxyde d'antimoine est effectuée dans trois types de creuset.

Creuset en sodocalcique: Ce type des creusets sont utilisés pour des proportions d'oxyde alcalin inférieur à 40% (mol) dans la composition de verre. Ils sont déformés lors de synthèse de verre. La température de ramollissement de ce creuset est voisine de 800°C.

Creuset en silice: Si la fusion du mélange n'est pas atteinte, on fera recoure aux creusets de silice, qui peuvent résistés à température de fusion supérieure à 1200°C.

Creuset en carbone vitreux: Ce type de creusets est utilisé pour les mesures optiques.

Tous nos échantillons de verre ont été synthétisés dans des creusets en sodocalcique; Ils sont déformés lors de la synthèse des verres.

II.1.3 Synthèse:

Le verre est préparé à partir d'un mélange de 3 ou 5g (selon la taille de l'échantillon à préparer). L'erreur commise sur les pesées étant 1mg. L'oxyde d'antimoine et les autres oxydes sont pesés selon leurs pourcentages stœchiométriques à l'aide d'une balance automatique de type KERN PLS360-3 Figure (II-1), de précision 10^{-3} g. Le mélange est ensuite mis dans des creusets sodocalcique pour ensuite procéder à la synthèse du verre.



Figure (II-1): Balance KERN PLS360-3

❖ La fusion de verre:

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

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

- a. le liquide fondu est coulé sur une plaque de laiton puis rapidement laminé par une autre plaque. Le verre obtenu sera sous forme de lamelle de 0.5 mm d'épaisseur.

- b. Le liquide fondu est coulé sur une plaque de laiton préalablement chauffé à une température voisinant la température de transition vitreuse (T_g), suivie instantanément d'un recuit dans une étuve; La durée de chauffe est environ quatre heures à une température égale à $T_g-20^\circ\text{C}$.

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

❖ Recuit du verre:

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

La méthode consiste à réchauffer le verre à l'état solide (c'est-à-dire au dessous de T_g), pendant un temps suffisant pour permettre l'élimination des contraintes initialement présentes. Puis on refroidi avec une vitesse suffisamment lente jusqu'à atteindre l'ambiante. On a utilisé une étuve de type Heraeus qui a une température maximale de 310°C voir la Figure (II-2).



Figure (II-2): Etuve de type Heraeus

❖ Polissage de verre:

Les mesures élastiques et optiques nécessitent d'avoir des échantillons très bien polis et surtout avoir des surfaces bien parallèles. Tous nos verres ont été polis manuellement à l'aide des polisseuses. Premièrement, on a utilisé une machine de type Presi Mecapol P 260 voir la figure (II-3) à l'aide de papiers abrasifs en graduation de différentes granulométries

sont utilisés successivement (« 240 », « 400 », « 800 », « 1200 » et « 2400 », du plus grossier au plus fin).



Figure (II-3): Polisseuse de type Presi Mecapol P 260

Pour obtenir un état de surface de haute qualité nous avons utilisé une autre machine polisseuse dite le Cube Figure (II-4). Le polissage dans ce cas a été effectué à l'aide de la poudre d'alumine diluée dans l'eau distillée. La grosseur de la poudre est de $0.04\mu\text{m}$.



Figure (II-4): Polisseuse le Cube

II.2 METHODES DE CARACTIRISATION DES VERRES:

II.2.1 Diffraction aux rayons X:

Cette technique est utilisée pour caractériser les matériaux cristallins. Un rayonnement X de longueur d'onde λ lorsqu'il entre en collision avec un matériau cristallin, il se diffracte dans la direction du même angle d'incidence selon la loi de Bragg définie par:

$$2d \sin \theta = n \lambda$$

Les mesures de diffraction aux rayons X (DRX) ont été effectuées via un diffractomètre DRX de poudres de marque Bruker D8 Advance (Figure II-5). Les mesures sont faites à température ambiante avec une longueur d'onde du cuivre ($\lambda_{K\alpha} = 1,54056$). Une base de données cristallographique actualisée (ICDD-PDF) permet d'effectuer des recherches des phases cristallines. Grâce à la DRX nous avons pu vérifier le caractère amorphe des échantillons synthétisés.

Le verre contrairement au cristal présente un désordre qui peut être observé en diffraction x (voir Figure II-6). En effet, les spectres de DRX présentent des larges bosses (halos) créés par des distributions de raies liées au désordre structurale, avec l'absence de raies discrètes caractérisant une substance cristalline.



Figure (II-5): Diffractomètre à rayons X de type Bruker D8 ADVANCE

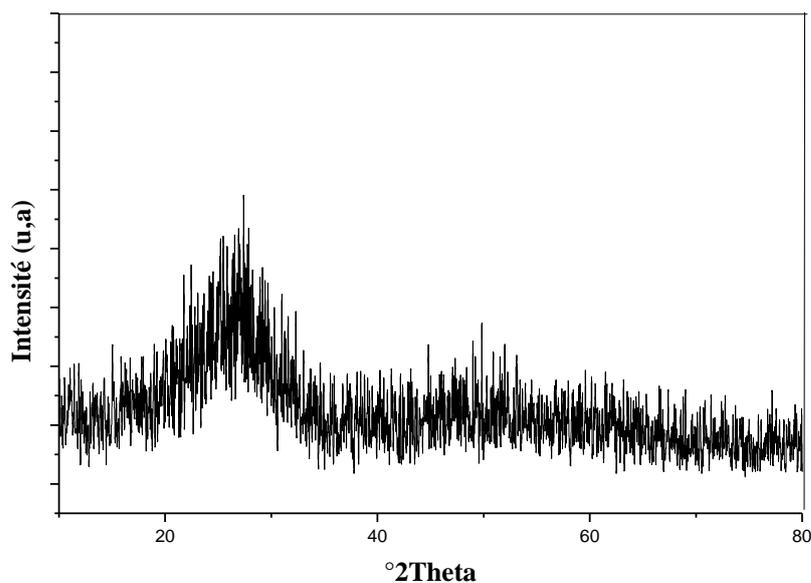


Figure (II-6): Spectre de DRX d'un échantillon de verre $40\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Li}_2\text{O-}40\text{WO}_3$

II.2.2 Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC):

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

L'instrument de DSC Figure (II-7), se compose de deux éléments chauffants, l'un pour la nacelle renfermant l'échantillon et l'autre pour la nacelle renfermant la référence.



Figure (II-7): Calorimétrie Différentielle à Balayage DSC TA instruments

On enregistre alors le flux thermique dégagé ou absorbé par l'échantillon. La Figure (II-8) présente une courbe DSC d'un échantillon de verre.

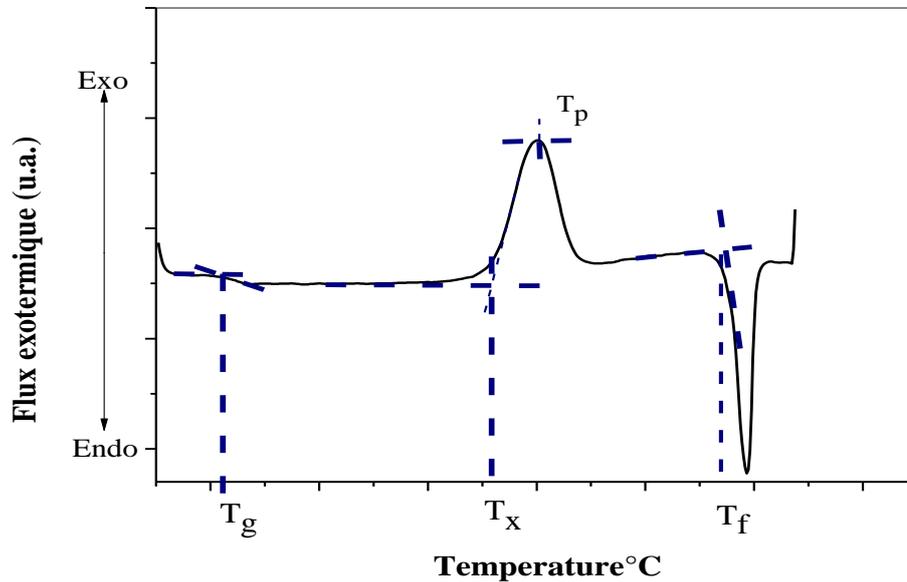


Figure (II-8): Courbe DSC du verre $70\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Li}_2\text{O}\text{-}10\text{WO}_3$

Dans un premier temps l'échantillon ne subit aucune transformation en absorbant la chaleur du four de façon continue (fonction de son C_p), de même que la référence. Comme il n'y a aucun flux thermique, le thermogramme présente un palier appelé ligne de base.

A une certaine température, le verre atteint la température de transition vitreuse T_g , traduite par un phénomène endothermique ce qui signifie que l'échantillon doit absorber la chaleur. On enregistre donc sur le thermogramme une déviation par rapport à la ligne de base sur un palier plus bas que celui de départ et le verre se trouve dans un état mou ou la mobilité atomique devient importante et les atomes constituant le verre peuvent donc migrer les uns par rapport aux autres. On atteint alors une température pour laquelle le réarrangement cristallin devient possible et le verre se cristallise. On observe alors un pic exothermique caractérisé par deux températures importantes : La température de début de cristallisation T_x et la température de cristallisation T_p au sommet du pic.

Après le pic de cristallisation, la matière se trouve dans un état solide et le thermogramme se présente en un palier correspondant au C_p de l'état cristallisé. L'augmentation de température conduit à la fusion de l'échantillon qui se manifeste par un pic endothermique, car cette fusion nécessite une absorption de chaleur. On définit alors la température de fusion T_f au début de ce pic de fusion.

Il faut par ailleurs préciser que les températures T_g , T_x et T_f sont déterminées par l'intersection de la ligne de base avec la tangente au point d'inflexion de la courbe.

II.2.3 La microdureté:

La microdureté est une propriété physique permettant de caractériser la résistance d'un matériau à la pénétration. Dans notre cas on a utilisé la microdureté Vickers. Cet essai est appliqué principalement aux métaux et aux céramiques, mais peut l'être également appliqué aux verres avec de très faible charge.

La mesure de la microdureté Vickers est effectuée avec une pointe de forme d'une pyramide normalisée en diamant de base carrée et d'angle au sommet entre deux faces opposées égale à 136° . Sous une charge donnée F , durant 15 secondes, l'empreinte obtenue aura une forme carrée; à l'aide d'un microscope on mesure les deux diagonales de l'empreinte d_1 et d_2 . D est la valeur moyenne entre d_1 et d_2 . La dureté Vickers est calculée à l'aide de la formule suivante:

$$H_V = \frac{F}{9,81S} = \frac{2F \sin(\theta/2)}{9,81d^2} = 0,1891 \frac{F}{d^2}$$

H_V : dureté Vickers

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

F : charge d'essai [N].

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

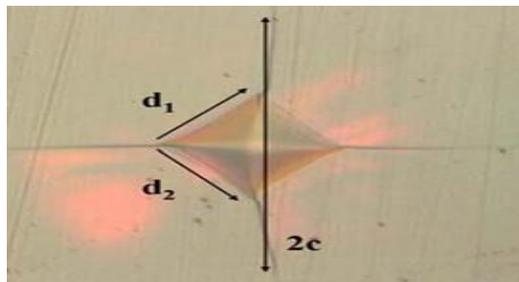


Figure (II-9): Micrographie d'une déformation d'un verre après indentation Vickers.

II.2.4 La densité:

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

$$\rho = m/v \text{ [g/cm}^3\text{]}$$

Où ρ : la densité

m: la masse de l'échantillon de verre

v: le volume de l'échantillon

La densité est une propriété remarquable. Bien qu'elle n'a pas une grande importance pratique mais sa connaissance est fondamentale pour les calculs d'autres propriétés [17].

Il existe plusieurs méthodes pour déterminer la densité, les plus utilisées sont: La méthode de poussée d'Archimède et la Pycnometrie. Dans ce travail on a utilisé le pycnomètre à gaz d'hélium de type micromeritics Accupyc 1330 (Figure II-10).



Figure (II-10): Pycnomètre à hélium micromeritics Accupyc 1330

Cet appareil permet la mesure du volume de l'échantillon à 10^{-5}cm^3 près. Le principe de mesure utilise deux chambres: une cellule est réservée à l'échantillon à analyser le volume et l'autre cellule d'expansion de gaz.

Cet appareil utilise usuellement trois volumes standards (1cc, 3.5cc, 10cc). Le gaz est introduit avec une pression de 19.5 Psi sous température ambiante. L'échantillon préalablement pesé est introduit dans la chambre de mesure, accompagné d'une bille dont le volume est initialement connu.

L'appareil permet de mesurer le volume de l'ensemble et de déduire donc le volume de l'échantillon. La précision de la mesure est de $\pm 0.00001 \text{ cm}^3$.

II.2.5 Propriétés optiques:

II.2.5.1 L'indice de réfraction:

L'indice de réfraction est le reflet de la "résistance" du milieu à la pénétration de la lumière; il est égale au rapport de la célérité de la lumière à la vitesse de propagation de la lumière dans un milieu.

L'indice de réfraction permet également de définir le comportement de réfraction d'une onde lumineuse à l'interface entre deux milieux. En effet, lorsque la lumière traverse deux milieux d'indice de réfraction différent, elle est réfractée selon la loi de Snell Descartes définit par:

$$n_1 \cdot \sin\phi_1 = n_2 \cdot \sin\phi_2$$

Il dépend directement à la longueur d'onde du rayon incident. Il décroît lorsque la longueur d'onde augmente, cette variation est définie comme étant la dispersion D. Il est également lié à la polarisabilité du milieu et dépend de la composition du verre.

Le réfractomètre d'Abbe permet la mesure des indices de réfraction inférieurs à 1,7 ce qui ne permet pas de mesurer les indices de réfraction des verres d'oxyde d'antimoine qui sont supérieures à 2 dans le domaine du visible. La méthode du minimum de déviation s'avère très délicate [2] puisque elle nécessite la fabrication d'un échantillon de verre de forme d'un prisme avec des dimensions exactes. Cette méthode est au dessus de nos moyens et qui nécessite un laboratoire spécialisé.

On a procédé à mesurer l'indice de réfraction à l'aide du Métricon Figure (II-11). L'échantillon à analyser (généralement une pastille de verre d'épaisseur de l'ordre du millimètre) est placé entre un prisme d'indice connu (n_p) et une tête pivotante.



Figure (II-11): L'appareil de Métricon

Le faisceau incident émis par la source laser pénètre dans le prisme en contact avec l'échantillon à analyser. Après réflexion à l'interface prisme-verre, le faisceau sort du prisme et est recueilli par un photodétecteur. Le faisceau est ainsi totalement réfléchi jusqu'à ce que l'angle d'incidence θ atteigne la valeur de l'angle critique θ_c donné par

$$\text{l'équation suivante : } \theta_c = \arcsin \frac{n}{n_c}$$

La valeur de l'angle critique θ_c peut alors être mesurée sur la courbe représentant l'intensité lumineuse enregistrée par le photodétecteur en fonction de l'angle d'incidence. On peut déterminer l'indice de réfraction à l'aide de l'équation ci-dessus, connaissant l'indice de réfraction du prisme n_p .

II.2.5.2 Transmission infrarouge:

Les rayonnements infrarouge sont des ondes électromagnétiques occurrente entre $0,8 \mu\text{m}$ et 1mm c'est-à-dire entre les rayonnements visibles et les micro-ondes; les rayonnements infrarouge sont subdivisé en infrarouge proche ($0,8 \mu\text{m}$ à $1 \mu\text{m}$), infrarouge moyen ($1,4 \mu\text{m}$ à $3 \mu\text{m}$) et infrarouge lointain ($3 \mu\text{m}$ à $1000 \mu\text{m}$).

Les groupes moléculaires ou les réseaux constituant le verre possèdent un certain nombre de modes de vibration caractéristiques. Leurs fréquences de vibration sont déterminées par les masses des atomes constituant, les forces interatomiques et la géométrie des arrangements, c'est-à-dire la structure. Les vibrations modifient le moment électrique dipolaire, ce qui entraîne l'absorption des ondes électromagnétiques dans la région de 1 à $100 \mu\text{m}$ qui correspond au domaine de la spectroscopie infrarouge.

L'étude par spectroscopie infrarouge permet d'obtenir certaines informations sur l'organisation structurale des matériaux. 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 multiphonon exprimée par la relation suivante:

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

Avec c : Vitesse de la lumière

μ : Masse réduite de la lumière.

k : Constante de force de la liaison vibrationnelle.

La présence des éléments lourds (μ grande, k petite) dans la matrice vitreuse déplace cette limite vers les grandes longueurs d'ondes. Le spectre IR permet d'analyser la structure vitreuse par identification des raies d'absorption à celle des cristaux analogues; l'étude structurale des verres s'appuie sur la similarité entre l'origine des modes vibrationnels dans les verres et les cristaux correspondants.

Les spectres de transmission ont été enregistrés entre 4000 et 400 cm^{-1} (2,5 μm et 25 μm) via un spectrophotomètre FTIR Shimadzu 8400 (Figure II-12), avec une résolution de 4 cm^{-1} .



Figure (II-12): FTIR-8400 Shimadzu Fourier Transform Infrared Spectrophotometer

Pratiquement, on a utilisé la méthode des pastilles de bromure de potassium KBr. On pèse une quantité de 1g de fine poudre de KBr (préalablement placé à l'étuve du fait de son

caractère hygroscopique) et on lui additionne une petite quantité de notre échantillon de verre d'environ 0.1mg. 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 4mm de rayon pour 1mm d'épaisseur, elle est introduite dans le spectrophotomètre infrarouge pour déterminer sa 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 (cm^{-1}).

II.2.4.3 L'absorption dans UV-Vis

Lorsque un verre est soumis à un rayonnement dans le domaine de l'ultraviolet au visible (UV-Vis), l'énergie correspondante pourra provoquer des transitions d'ordre électronique entre différents niveaux énergétiques de la matrice vitreuse. L'énergie de la plus petite longueur d'onde que le verre transmet, correspond à un gap d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence de la matrice vitreuse. Pour les plus petites longueurs d'onde, l'énergie de la radiation sera plus grande; donc le verre n'est alors plus transparent.

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

$$E_g = hc / \lambda$$

E_g : l'énergie de la bande interdite en [joule]

h : constante de Planck $6,62 \cdot 10^{-34}$ [joule.s]

C : Célérité de la lumière : $3 \cdot 10^8$ [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]

λ : La longueur d'onde de radiation électromagnétique exprimée en [m].

Les mesures ont été effectuées au Centre de Recherche Nucléaire d'Algérie (CRNA). L'appareil utilisé est un spectrophotomètre Cary 500 de VARIAN (Figure II-13). Il est doté d'un double monochromateur en double faisceau dont le domaine spectral s'étend de 175 nm à 3300 nm soit couvrant les régions UV-Vis-PIR (proche infrarouge).

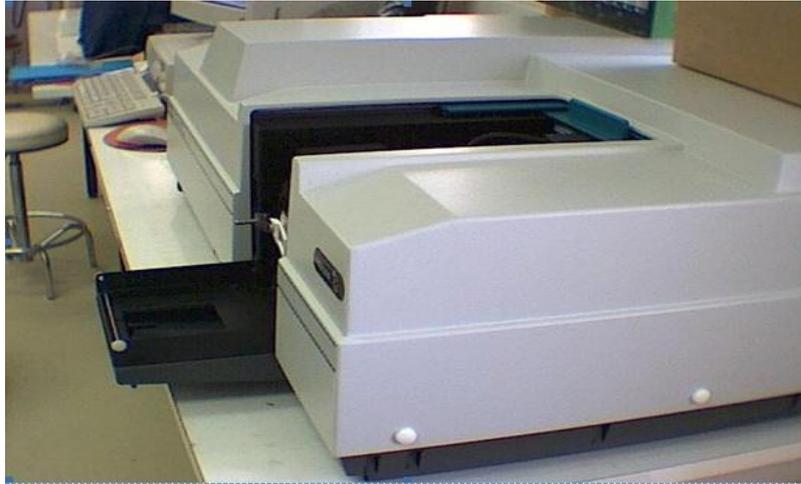


Figure (II-13): Spectrophotomètre UV-vis-PIR modèle Cary 500 de VARIAN

L'appareil est piloté par un ordinateur équipé du logiciel Cary Win UV. Ce dernier permet la mesure de spectre en mode d'absorption, de transmission ou de réflexion. Comme il permet de faire la conversion d'un mode à un autre.

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

II.2.5 Modules Elastiques:

II.2.5.1 Définition:

Le verre a été considéré comme un solide élastique c'est-à-dire que lorsqu'on soumit le verre à un effort mécanique dans la limite d'élasticité est complètement réversible [1]. Le constante de proportionnalité entre le contrainte appliqué et la déformation est appelé le module.

Selon le type de déformation il y a des différents modules [2]. Les modules élastiques usuels sont généralement: Module de Yong (E), module de rigidité (K), module de cisaillement (G), module longitudinale (L) et coefficient de Poisson (ν).

Sous une contrainte de traction, il apparaît un allongement qui est caractérisé par le module d'élasticité E (module d'Yong).

Si en exerçant une pression sur toutes les faces, cela conduit à une compression, définissant le module de rigidité K.

Une contrainte de cisaillement conduit à un processus de cisaillement. Le module correspondant G a reçu beaucoup de dénomination: module de cisaillement, de glissement et de torsion.

Le module longitudinal L exprime l'allongement de l'échantillon sous l'effet d'une contrainte longitudinale.

Lors de la dilatation, il se produit dans la direction perpendiculaire à l'allongement une contraction transversale. Le rapport entre la contraction transversale relative et l'allongement relatif correspond à un facteur appelé coefficient de Poisson ν .

II.2.5.2 Principe expérimental:

On a procédé à la mesure des propriétés élastiques par l'échographie ultrasonore en utilisant un montage dit : Pulse-écho. Cette technique est basée sur la mesure des vitesses de propagation longitudinale V_L et transversale V_T d'une onde ultrasonore dans le matériau étudié. Les ondes ultrasonores sont des vibrations mécaniques de fréquence situées entre 10KHz et quelques centaines de MHz.

Dans la méthode pulse-écho, les transducteurs piézoélectriques (émetteurs et récepteurs à la fois) (Voir la figure II-14) génèrent une impulsion mécanique d'excitation de 15 MHz transmise à l'échantillon par l'intermédiaire d'une graisse. Sur l'écran de l'oscilloscope; le signal composé d'une séquence d'échos d'amplitudes correspondant aux réflexions successives de l'onde ultrasonore sur la face de l'échantillon opposée à celle en contact avec le transducteur. La mesure du ΔT (temps mis par l'onde pour faire un aller-retour entre deux échos successifs) permet de calculer la vitesse de propagation de l'onde à partir de la relation:

$$V = \frac{2e}{\Delta T}$$

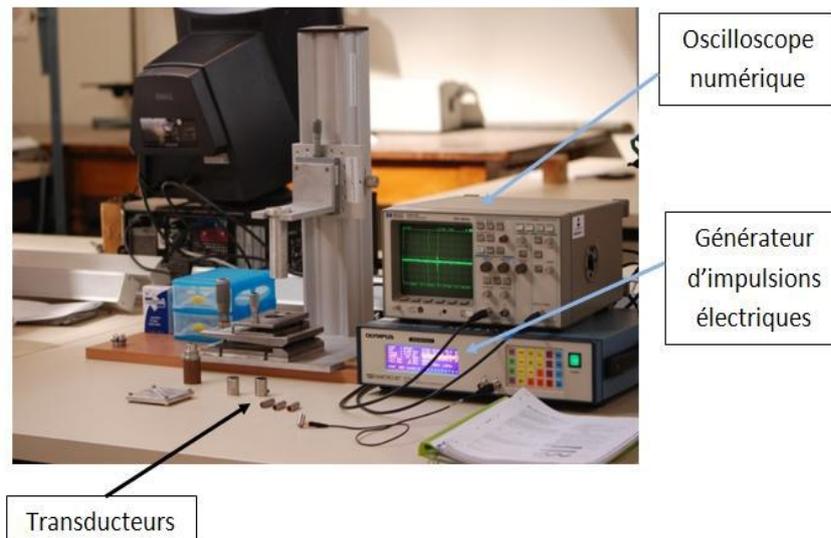


Figure (II-14): Montage des mesures élastiques

Les modules élastiques E , G , K , ν sont déduits par les vitesses de propagation longitudinales V_L et transversales V_T d'après les expressions suivantes [22]:

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

Module de cisellement [G Pa]:
$$G = \rho \cdot V_T^2$$

Module longitudinale [G Pa]:
$$L = \rho \cdot V_L^2$$

Module volumique [G Pa]:
$$K = \rho (3V_L^2 - 4V_T^2) / 3$$

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

Où : V_L est la vitesse de propagation longitudinale [m/s].

V_T est la vitesse de propagation transversale [m/s].

ρ est la masse volumique [g/cm³].

II.2.6 Mesures de luminescence:

II.2.6.1 Spectre d'excitation

Les spectres d'excitation [23] 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 un 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-15.

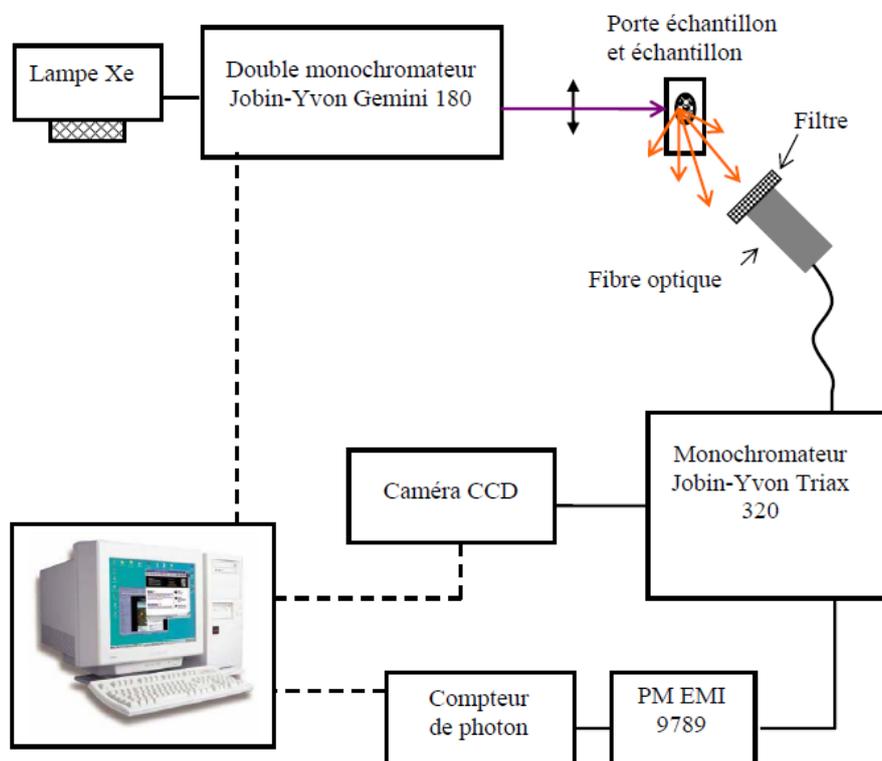


Figure (II-15): Dispositif expérimental de la spectroscopie d'excitation et d'émission.

II.2.6.3 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-15 au dessus).

Chapitre 03:

Résultats et discussions

Introduction:

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

Dans cette partie on a élaboré des verres dans la composition $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Li}_2\text{O}-x\text{WO}_3$. Des mesures des températures caractéristiques, qui peuvent nous renseigner sur la stabilité des verres vis-à-vis de la dévitrification; des spectres DRX ont été enregistrés, des mesures de densité, de microdureté et des modules élastiques ont été faites. Aussi des spectres de transmission dans l'infrarouge ont été enregistrés et les valeurs d'indice de réfraction ont été aussi mesurées.

Pour avoir une idée sur la structure du verre, on a synthétisé des échantillons de verre dans le système ternaire $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Li}_2\text{O}-x\text{WO}_3$ dopés au cobalt. L'étude est basée sur les spectres d'absorption dans le domaine UV-Vis-PIR, sur la couleur des verres obtenus et les spectres d'excitation et d'émission obtenue.

III.1 Le domaine vitreux:

Dans son travail, M. Soltani rapporte l'existence de verres ternaire dans le système $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-WO}_3$. La figure (III-1) montre le domaine dans lequel il a trouvé. C'est un domaine très large. Le domaine est plus étendu vers région riche en oxyde de tungstène. De plus nous remarquons une étroite région singulière (à gauche du diagramme) dont le taux de tungstène est 30 (% mol.). Sa présence explique peut-être l'existence de plus d'une phase vitreuse dans ce système et le rôle formateur de WO_3 .

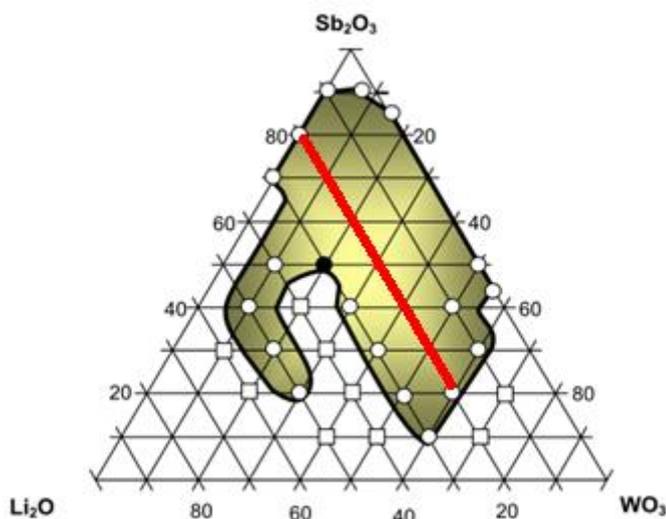


Figure (III-1): Domaine vitreux de système $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-WO}_3$, $10 < \text{Sb}_2\text{O}_3 < 90$ (% mol.), $0 < \text{Li}_2\text{O} < 55$ (% mol.) et $0 < \text{WO}_3 < 60$ (% mol.). [2]

Dans tous nos travaux nous avons pris la ligne qui contient 20% du lithium (ligne en rouge sur le diagramme).

III.2 Verres du système ternaire $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Li}_2\text{O-xWO}_3$:

III.2.1 Préparation des échantillons:

Pour la mesure des propriétés thermiques, physiques, optiques et élastiques nous avons élaboré des échantillons de verre dans le système $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Li}_2\text{O-xWO}_3$, ($x=10$ à 40 (% mol.)). La synthèse des verres a été faite dans des creusets en tubes de verre sodocalcique (verre ordinaire). Ces derniers sont déformés après l'élaboration et donc, ils sont jetés après chaque usage. Au fur et à mesure que le taux de tungstène augmente, la fusion du bain nécessite un temps assez long ce qui affecte plus les tubes sodocalcique.

Les verres obtenus sont refroidit selon le mode de trempe (b) § Chapitre I.

Dans la figure (III-2) on montre quelques échantillons de verres coulés et recuits.



Figure (III-2): Echantillons de verres dans le système ternaire $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3$ - $20\text{Li}_2\text{O}$ - $x\text{WO}_3$

On remarque que tous les échantillons possèdent une coloration jaunâtre au fur et à mesure que la teneur en WO_3 augmente la couleur devient plus foncée (en allant de droite vers la gauche). Tous les verres obtenus sont stables envers l'atmosphère ambiante hormis le verre binaire qui a une surface altérée.

III.2.2 Propriétés Physiques et thermiques:

III.2.2.1 Spectre de diffraction aux rayons X:

Les diagrammes de diffraction de rayons X DRX, ont été enregistrés pour les échantillons de verre de la composition $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3$ - $20\text{Li}_2\text{O}$ - $x\text{WO}_3$ ainsi que les spectres des poudres de départ de Sb_2O_3 et WO_3 . Ils sont représentés dans la figure III-3 a, b et c respectivement.

Sur les spectres des verres élaborés, nous n'observons pas des pics de diffraction des produits de départ (Sb_2O_3 et WO_3) mais ils montrent tous des pics diffus et larges caractéristiques de l'état vitreux, ce qui confirme la nature amorphe des verres synthétisés.

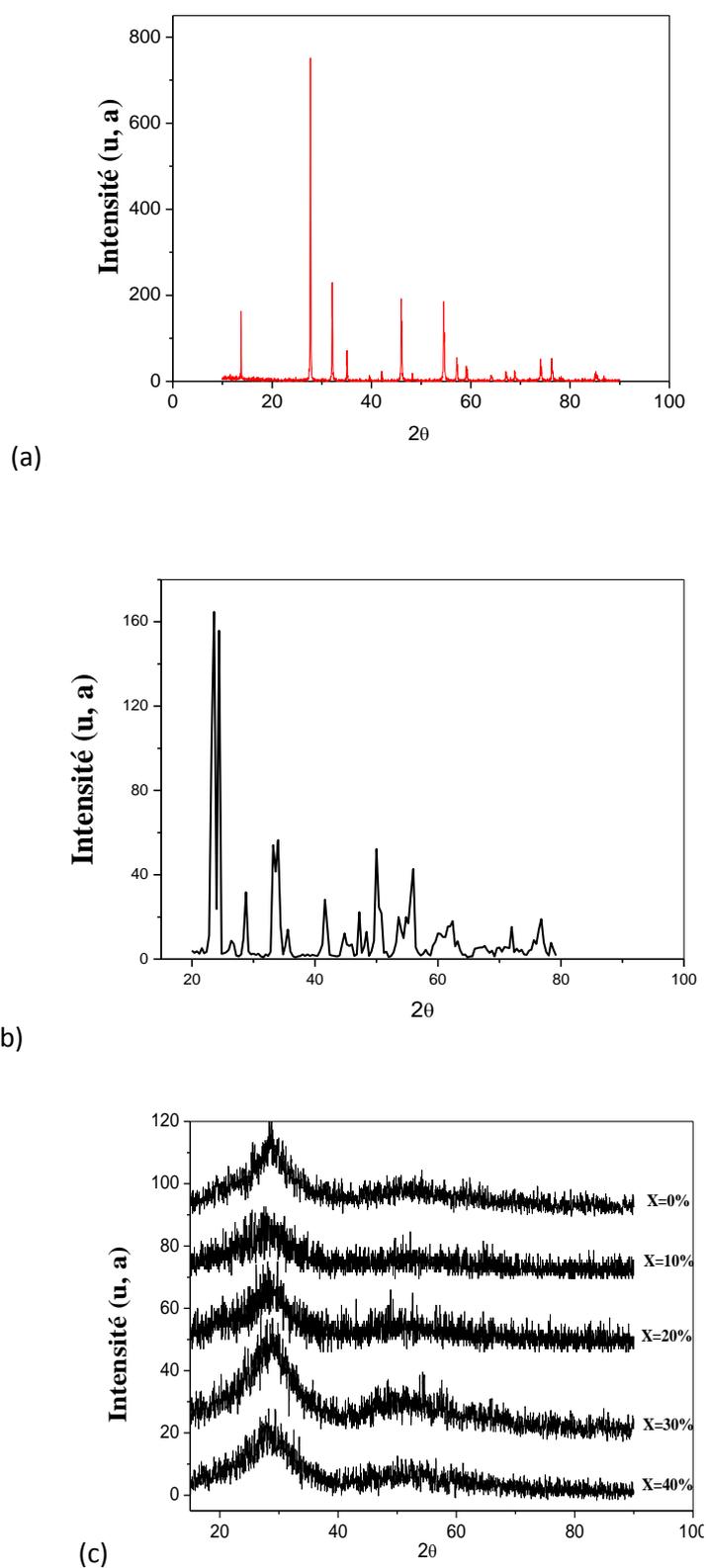


Figure (III-3): Spectres de DRX de: a- Sb_2O_3 en poudre (sénarmontite), b- WO_3 en poudre, c-Verres du système $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Li}_2\text{O}-x\text{WO}_3$

III.2.2.2 Températures caractéristiques:

Les températures caractéristiques et le critère de stabilité thermique des échantillons des verres élaborés dans le système $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Li}_2\text{O}-x\text{WO}_3$ ($x=10, 20, 30$), ont été déterminé par l'utilisation de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

Les échantillons vitreux ont été broyés en poudre, puis introduits dans des capsules en aluminium scellées pour empêcher tout risque de contamination de la cellule du calorimètre (dégagement gazeux). Les mesures ont été réalisées depuis la température ambiante jusqu'à 600°C avec une vitesse de montée en température de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ sous atmosphère contrôlée.

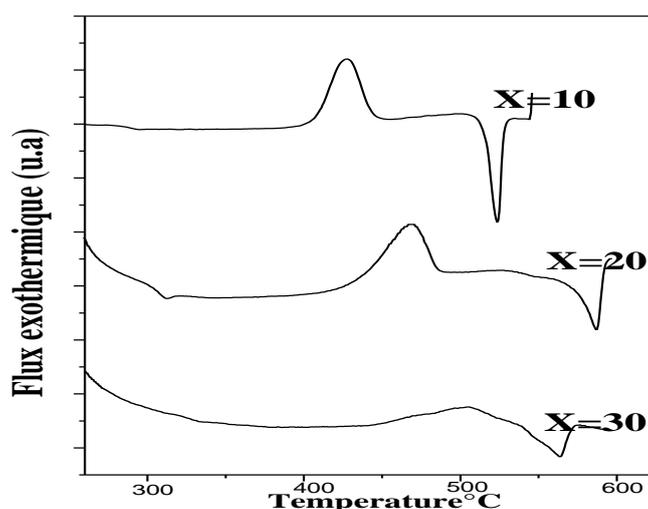


Figure (III-4): Courbe de DSC des verres $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Li}_2\text{O}-x\text{WO}_3$ ($x=10, 20$ et 30).

A partir des courbes qui sont illustrées dans la figure III-4, les températures caractéristiques T_g , T_p , T_x et T_f §cf. chapitre II, sont rassemblées dans le tableau (III-1). L'erreur estimée sur la mesure est de $\pm 2^\circ\text{C}$ pour T_g , T_f et T_x , et de $\pm 1^\circ\text{C}$ pour T_p , on y trouve aussi les valeurs du facteur de stabilité thermique $\Delta T=T_x-T_g$.

Composition du verre (% mol)			Températures ($^\circ\text{C}$)				
Sb_2O_3	Li_2O	WO_3	$T_g \pm 2$	$T_x \pm 2$	$T_p \pm 1$	$T_f \pm 2$	$(T_x - T_g)$
70	20	10	288	432	472	578	144
60	20	20	302	431	506	570	129
50	20	30	324	446	506	544	122

Tableau (III-1): Températures caractéristiques et facteur de stabilité thermique

D'après les résultats obtenus on remarque une évolution des températures caractéristiques suivant la concentration molaire d'oxyde de tungstène. Nous constatons aussi que les verres élaborés sont thermiquement stables ($\Delta T > 100^\circ\text{C}$). Par contre l'addition de WO_3 démunie la stabilité thermique de matrice vitreuse. Cette évolution des températures caractéristiques indique une augmentation dans les forces de liaison interatomiques dans le réseau vitreux. L'incorporation de WO_3 donne une structure plus renforcée parce que la force de liaison de tungstène est plus ionique que l'antimoine (liaison W-O plus rigide).

III.2.2.3 La densité:

Les résultats obtenus sur les mesures de densité sont présentés sur le tableau III-2; La figure (III-5) illustre la variation de la densité en fonction de la teneur en oxyde de tungstène.

%mol WO_3	Densité (g/cm^3)
0	4,82
10	5,21
20	5,37
30	5,65
40	5,91

Tableau(III-2): Valeurs de densité des verres de composition $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3 - 20\text{Li}_2\text{O} - x\text{WO}_3$

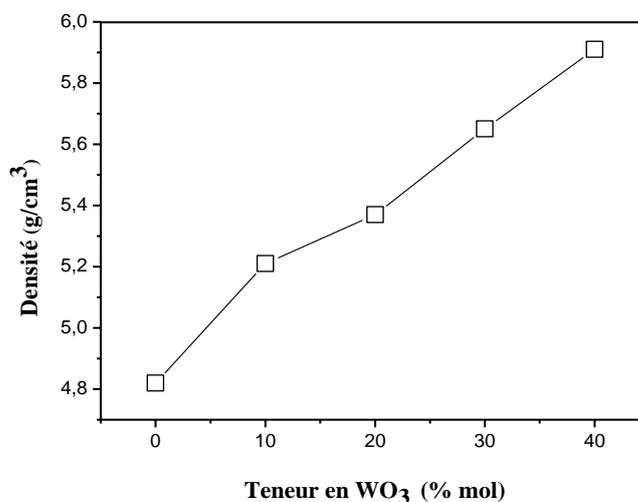


Figure (III-5): Variation de la densité de verre $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3 - 20\text{Li}_2\text{O} - x\text{WO}_3$

A partir de la courbe, on voit une augmentation de la densité selon la concentration molaire en WO_3 . L'allure de courbe laisse supposer une évolution structurale de nos verres. Parmi les facteurs qui influencent sur la densité nous trouvons la vitesse de refroidissement, elle est d'autant plus grande que le refroidissement plus lent [24, 1]. En générale la densité du verre est directement influencée par la masse volumique des éléments qui le compose. les ions de tungstène sont plus petits que les ions de l'antimoine ($R_{\text{W}^{6+}}=0.42\text{Å}$, $R_{\text{W}^{4+}}=0.62\text{Å}$ et $R_{\text{Sb}^{3+}}=0.76\text{Å}$) mais ils sont plus lourds. Donc, l'addition de WO_3 rend des verres plus denses.

III.2.2.4 Microdureté:

Les mesures de la microdureté ont été effectuées à l'aide d'un microduremètre Matsuzawa MXT 70. On a appliqué une très faible charge de 50g, pendant une durée de 5s. Une valeur moyenne de dureté Vickers est calculée à partir de 5 mesures faite sur des échantillons de verres ayant des surfaces très bien polis et donc parfaitement planes. Comme précédemment, la substitution de Sb_2O_3 par WO_3 rend le verre plus dur. Cela pourra bien se traduire par l'insertion des unités structurales $[\text{WO}_4]$ ou $[\text{WO}_6]$ de coordinences 4 ou 6 plus que les unités structurales $[\text{SbO}_3]$ de l'oxyde de l'antimoine

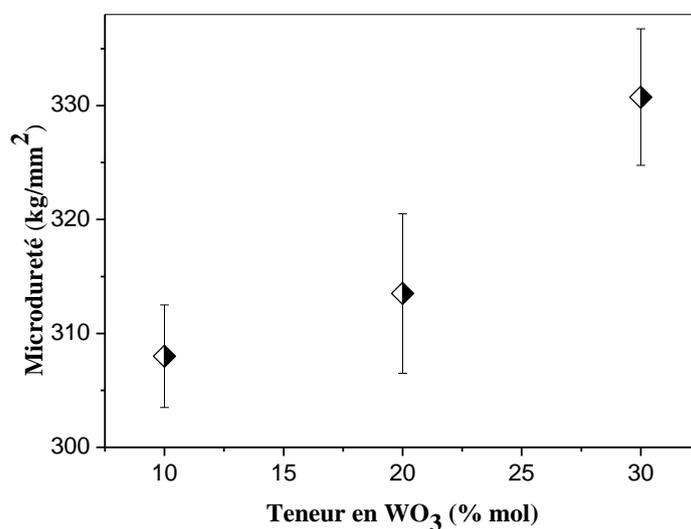


Figure (III-6): L'évolution des valeurs de la microdureté de verre $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3$ - $20\text{Li}_2\text{O}$ - $x\text{WO}_3$ en fonction de la teneur en oxyde de tungstène.

III.2.3 Propriétés optiques:

III.2.3.1 L'indice de réfraction:

A l'aide de Métricon (voir chapitre II) nous avons mesuré l'indice de réfraction $n(\lambda)$ dans quatre longueurs d'onde des trois échantillons de verre de système $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Li}_2\text{O}-x\text{WO}_3$ ($x=10, 20, 30$).

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau (III-4).

λ (nm) Verre	632.8	825	1311	1551
70 Sb_2O_3 - 20 Li_2O - 10 WO_3	2,0093	1,9829	1,9590	1,9542
60 Sb_2O_3 - 20 Li_2O - 20 WO_3	2,0156	1,98688	1,9644	1,9581
50 Sb_2O_3 - 20 Li_2O - 30 WO_3	2,0182	1,9918	1,9678	1,9628

Tableau (III-4): Valeurs d'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde dans le système $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Li}_2\text{O}-x\text{WO}_3$

D'après la relation de Cauchy, on remarque le décroissement des valeurs d'indice de réfraction de nos verres lorsque la longueur d'onde augmente. Cette variation est définie comme étant la dispersion. Elle est bien illustrée dans la figure (III-7) dans le cas du verre 70% Sb_2O_3 – 20% Li_2O – 10% WO_3 .

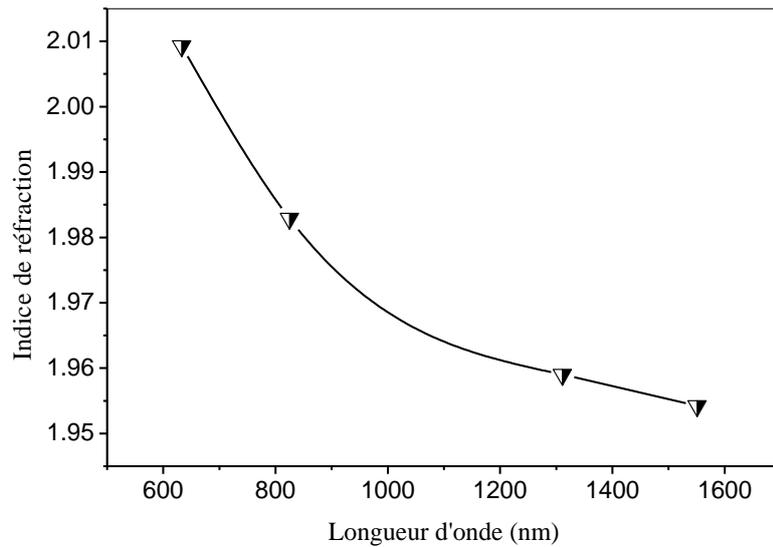


Figure (III-7): Courbe de dispersion de l'indice de réfraction du verre $70\text{Sb}_2\text{O}_3 - 20\text{Li}_2\text{O} - 10\text{WO}_3$

On remarque aussi l'évolution des valeurs de l'indice de réfraction avec l'augmentation de la concentration molaire d'oxyde de tungstène. Cette évolution est schématisée dans les courbes de la figure (III-8).

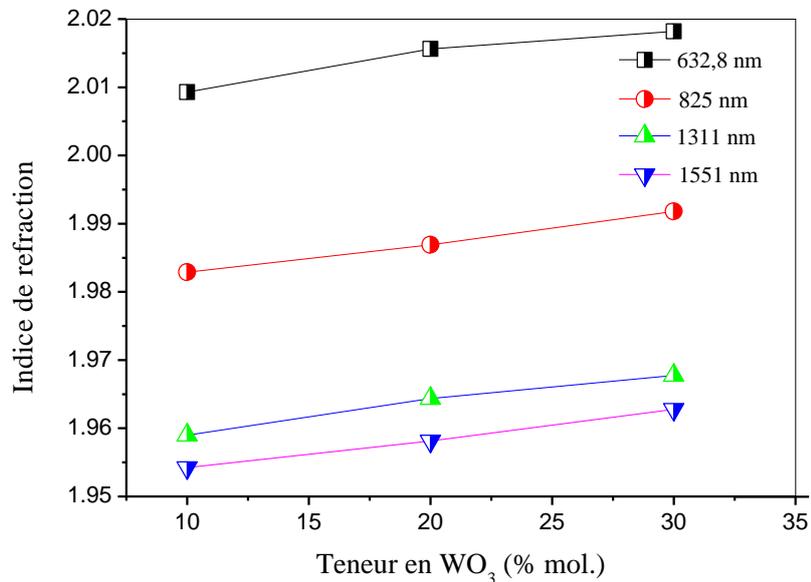


Figure (III-8): Evolution de l'indice de réfraction en fonction de la teneur en WO_3 vers quatre longueurs d'ondes

Interprétation:

L'indice de réfraction augmente généralement avec la masse molaire des éléments qui composent le verre [32], donc l'insertion de WO_3 a fait augmenter les valeurs de n parce que la masse molaire de tungstène (183.84g/mol) est supérieure à celle de l'oxyde d'antimoine (121.76g/mol).

D'une autre façon, l'indice de réfraction est directement lié à la polarisabilité du milieu. D'après la relation Lorentz [33], il existe une propriété appelée réfraction molaire, R_M qui découle des valeurs de l'indice de réfraction n , de la masse volumique ρ et de la masse molaire moyenne \bar{M} :

$$R_M = (n^2 - 1)/(n^2 + 1)\bar{M} / \rho$$

La grandeur R_M a la dimension d'un volume. Le terme \bar{M} / ρ représente le volume molaire, et le terme $(n^2 - 1)/(n^2 + 1)$ représente le taux de remplissage optique spatial. Pour une valeur connue de la masse volumique, cette valeur offre une possibilité de calcul de la réfraction de la lumière.

D'une autre part, la réfraction molaire est directement proportionnelle à la polarisabilité α du milieu par la relation suivante:

$$R_M = (4\pi N_A / 3)\alpha$$

Où N_A est le nombre d'Avogadro.

Par conséquent, la réfraction molaire augmente avec l'augmentation de la polarisabilité d'où une élévation de la réfraction de la lumière. D'après la référence [34], l'atome de tungstène possède une forte polarisabilité, donc la substitution de l'oxyde d'antimoine par l'oxyde de tungstène fait augmenter l'indice de réfraction.

III.2.3.2 Spectre infrarouge:

Tous les spectres infrarouges mesurés dans notre travail ont été enregistrés entre 4000 et 400cm^{-1} en utilisant un spectrophotomètre FTIR Shimadzu 8400, ils sont donnés dans les figures (III-9 a, b et c).

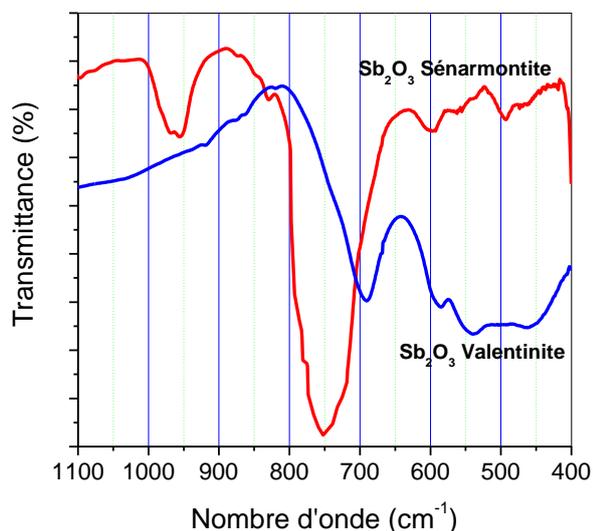
Par ailleurs, nous avons trouvé utile de prendre les spectres FTIR de Sb_2O_3 (poudre de départ) et Sb_2O_3 après fusion et refroidissement. Il s'est avéré que les deux spectres sont

totalemment différents, le premier correspond à la variété cristalline sénarmontite et le second à la valentinite. Toutes ces deux variétés ont été décrites au chapitre I. Puisque au cours du chauffage, Sb_2O_3 subit un changement de structure à une température supérieure à 600°C , soit une transition de structure de la sénarmontite à la valentinite. Les verres à base de Sb_2O_3 ont une structure vitreuse similaire à la valentinite.

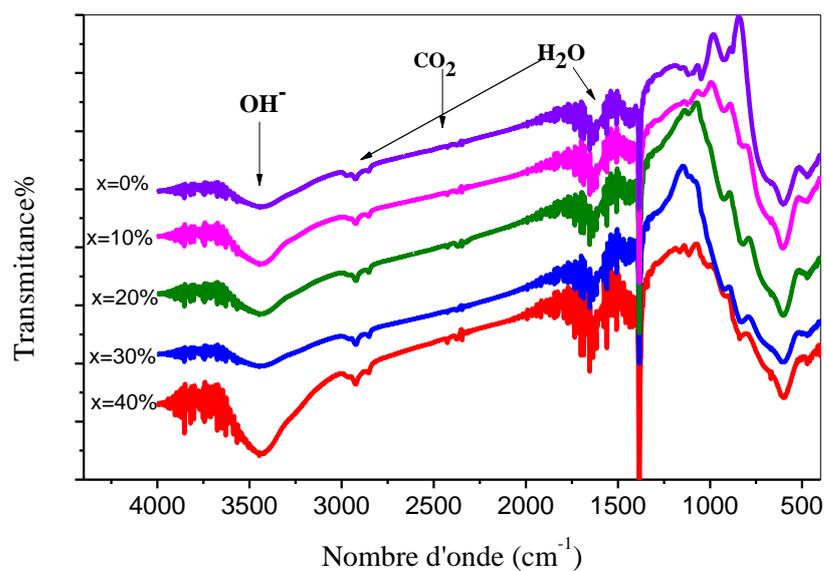
Les spectres FTIR des deux variétés de l'oxyde d'antimoine Sb_2O_3 sont représentés dans la figure III-9(a). Les deux spectres sont vraisemblablement différents. La variété de Sb_2O_3 sénarmontite (qui est la poudre de Sb_2O_3 de départ) présente les modes de vibration ν_1 (952cm^{-1}), ν_2 (600cm^{-1}), 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 :

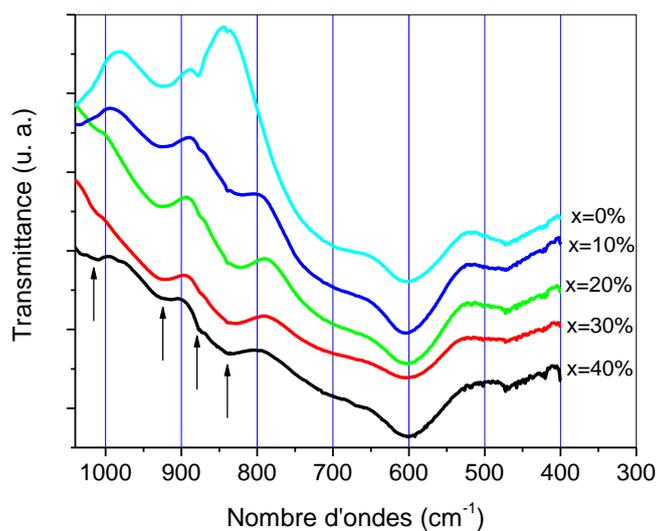
- ν_1 (952cm^{-1}) bande due aux vibrations symétriques d'élongations.
- ν_2 (600cm^{-1}) bande due aux vibrations symétriques de flexion.
- ν_3 (710cm^{-1}) bande due aux vibrations d'élongations doublement dégénérer.
- ν_4 (485cm^{-1}) bande due aux vibrations de flexion doublement dégénérer de l'unité structurale $[\text{SbO}_3]$.



(a)



(b)



(c)

Figure (III-9): Spectres infrarouges de : a- Sb_2O_3 sénarmontite et valentinite. b- Verres $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Li}_2\text{O}-x\text{WO}_3$ dans la région $(4000-400 \text{ cm}^{-1})$. c- Verres $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Li}_2\text{O}-x\text{WO}_3$ dans la région $(1200-400 \text{ cm}^{-1})$.

Pour tous les spectres des verres élaborés montrés dans la figure III-b, on peut noter :

- La présence d'une large bande d'absorption autour de 3400cm^{-1} , qui est assignée au mode de vibration de l'hydroxyle OH^- . Cette bande provient de la contamination par l'eau durant le procédé. Une seconde bande d'absorption intense est observée

alentour de 1624cm^{-1} qui correspond le groupement de H_2O et sa présence est due essentiellement à l'eau adsorbée à la surface des pastilles de KBr lors des mesures. Une autre bande centrée vers 2400cm^{-1} , est attribuée aux vibrations de la molécule CO_2 et qui provient généralement de l'atmosphère de la cellule de mesure du spectrophotomètre.

- On observe aussi la présence de trois pics très étroit (donc de nature cristalline) situent à 1385cm^{-1} , 668cm^{-1} et 420cm^{-1} qui sont attribués aux pastilles de KBr.

Généralement les bandes d'absorption des nos verres situent dans l'intervalle [$1200-400\text{cm}^{-1}$]. Ce domaine de fréquences est appelé l'empreinte digitale, puisque on y trouve pratiquement toutes les bandes fondamentales des éléments chimique. Cette région du spectre est bien illustrée dans la figure (III-9-c).

- On peut remarquer que le verre binaire $80\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Li}_2\text{O}$ présente trois bandes à 470 , 600 et 750cm^{-1} et qui sont attribués à variété valentinite de Sb_2O_3 . Une quatrième bande à 870cm^{-1} qui pourra être assigné à un autre mode de vibration de Sb_2O_5 . L'excès d'oxygène pourra avoir lieu lors de la synthèse du verre. Tandis que la dernière bande à 930cm^{-1} , pourra être associée à une combinaison de plusieurs bandes fondamentales : Si-O, Sb-O et O-H.

Pour les verres contenant WO_3 , on observe l'apparition de deux nouvelles bandes situées à 823 et 926cm^{-1} , qui sont les modes de vibration de tétraèdre WO_4 . Ces bandes deviennent plus larges lorsque le taux de l'oxyde de tungstène augmente.

Il ya aussi deux bandes d'absorption à 1032cm^{-1} et 1117cm^{-1} qui sont les modes de vibration de WO_6 . Ces bandes deviennent plus étroites lorsque le taux de WO_3 augmente.

Interprétation:

Dans les verres d'oxyde d'antimoine la structure est basée sur des bi-chaines formées de pyramide trigonale [SbO_3]. L'insertion de l'oxyde de tungstène provoque l'apparition des unités structurales WO_6 et WO_4 . Au fur et à mesure quand le taux de l'oxyde de tungstène augmente il ya disparition ou diminution des unités WO_4 et apparition beaucoup les unités WO_6 . On peut dire que l'oxyde de tungstène introduit dans le verre au début comme un modificateur de réseaux vitreux par les unités [WO_4], l'addition successive de l'oxyde de tungstène provoque un autre réseau vitreux autour de W, ce réseau est basé sur les unités structurales WO_6 .

II.2.4 Modules élastique:

A l'aide de la technique pulse-écho décrite dans le deuxième chapitre, on peut mesurer les vitesses des ondes longitudinales et transversales de propagation des ultrasons dans les verres ternaires $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Li}_2\text{O}-x\text{WO}_3$ ($x=0, 10, 20, 30$ et 40). Ainsi les modules élastiques peuvent être calculés à partir des équations d'élasticité. Tous les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau (III-4).

%WO ₃	d g/cm ³	V _L m/s	V _T m/s	L, GPa	G, GPa	K, GPa	E, GPa	ν
0	4,82	3115	1688	46.87	13,73	28,48	35,48	0,292
10	5,21	3026	1716	47.72	15,35	27,25	38,77	0,263
20	5,37	2965	1752	47.21	16,48	25,23	40,61	0,232
30	5,65	3121	1831	55.04	18,94	29,78	46,89	0,238
40	5,91	3299	1921	64.34	21,81	35,26	54,25	0,244

Tableau (III-4): Résultats des modules élastiques des verres du système ternaire $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Li}_2\text{O}-x\text{WO}_3$ ($x=0,10,20,30$ et 40)

A partir des résultats décrits ci-dessus: la première remarque peut être observé c'est que la substitution de Sb_2O_3 par WO_3 fait augmenté les valeurs des modules d'élasticité de façon remarquable. Par ailleurs, les verres d'oxyde d'antimoine sont classés comme étant des verres tendres lorsqu'ils sont comparés aux verres de silice qui possèdent des modules élastiques assez élevé : Le module de Young est de 72 GPa [1]. Les valeurs du coefficient de Poisson sont dans les limites des verres $-0.1 < \nu < 0.5$ [25].

4.1 Interprétations des propriétés élastiques.

4.1.1. Les mesures des vitesses:

D'après les données rassemblées dans le tableau, on peut constater V_L et V_T ont une tendance à s'élever avec l'augmentation de la concentration molaire de WO_3 . V_L subit une légère diminution lorsque le taux de WO_3 passe de 0 à 20 puis une augmentation notable et linéaire est observée lorsque le taux de WO_3 est plus que 20 (% mol.). La vitesse longitudinale V_L et transversale V_T varient dans l'intervalle [3115-3299m/s] et [1688-1921m/s], respectivement.

D'une part, l'augmentation des vitesses ultrasonores peut indiquer qu'il y a une augmentation de la densité d'empilement ou de l'augmentation de la force de liaison interatomique c. a. d. l'espacement entre les atomes. Généralement, les liaisons faibles se

font généralement avec des longueurs interatomiques grandes et donc la vitesse de propagation des ondes ultrasonore sera plus lente que pour les fortes forces de liaison.

D'autre part, si on calcul le rapport V_l/V_t on observe qu'il diminue de 0 à 20 (% mol.) et augmente linéairement pour des taux de WO_3 supérieure. La figure (III-10) illustre cette variation.

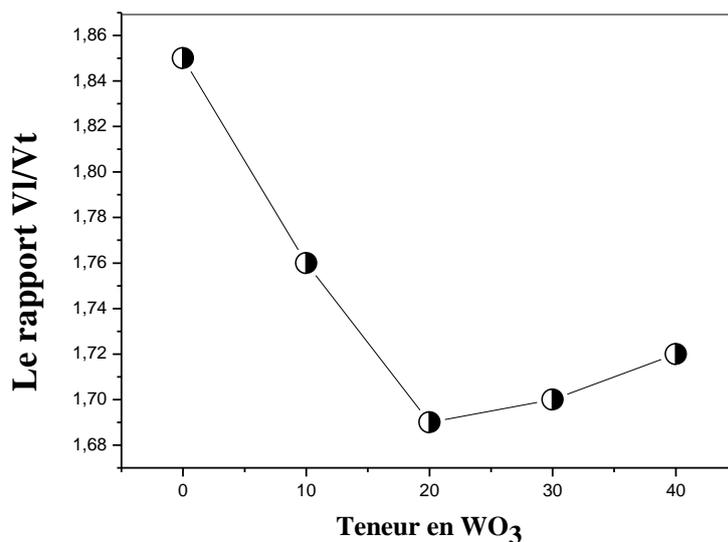


Figure (III-10): Variation de rapport V_l/V_t en fonction de la teneur en WO_3

La variation du rapport V_l/V_t , peut indiquer le double rôle de WO_3 . De $x=0$ à $x=20$ (% mol), WO_3 agira en tant que modificateur de verre et les vitesses ultrasonores augmenteront lentement en raison de l'augmentation du nombre de coordinance et de formation de liaisons Sb-O-W. Pour un teneur plus de 20 (% mol), WO_3 entre dans le verre comme un formateur et contribuer à la formation des unités tétraogonales $[WO_6]$ qui, par leurs natures tridimensionnelles, ils contribuent au renforcement de la rigidité du réseau vitreux. On pourra noter que le rayon ionique de W^{6+} en coordinance 6 est égal à 0.74 nm, alors que celui de Sb^{3+} en coordinance 4 est de 0.9 nm.

4.2 Les modules élastiques

D'après le tableau précédent, l'évolution des module élastiques G, K, E en fonction de teneur en WO_3 sont schématisés dans les courbes de figure (III-11)

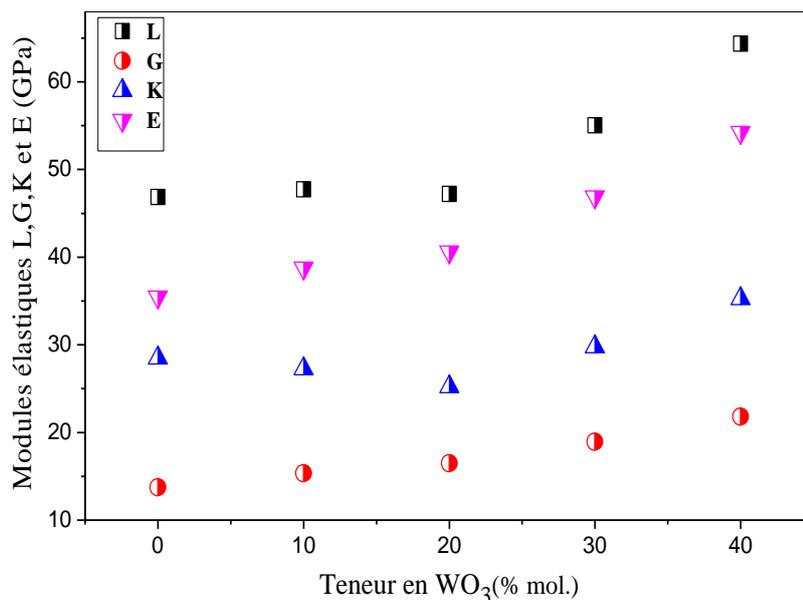


Figure (III-11): Modules élastiques L, G, K et E des verres ternaire (80-x)Sb₂O₃-20Li₂O-xWO₃ (x=0,10,20,30 et 40)

En générale, le module longitudinal L, reflète les déformations impliquées par la vibration d'élongation de la liaison accompagnée par un changement du volume, ce qui permet L de prendre des valeurs importantes. D'autre part, le module de cisaillement G tient en compte les déformations angulaires des polyèdres de la structure vitreuse, sans changement de volume. Le module volumique K implique une déformation avec un changement de volume.

A partir de la figure (III-11), on constate que les modules élastiques G et E augmentent lentement lorsque la teneur de WO₃ passe de 0 à 20 (% mol), puis pour plus de WO₃ ajouté, on remarque une évolution significative de ces valeurs. La diminution des valeurs de K et L de 0 à 20 (% mol.) pourront être due à la diminution de la vitesse longitudinale V_l. On pourra déduire qu'il y a création des unités [WO₄]⁻ avec un oxygène non pontant pour équilibrer la charge induite par les ions Li⁺, ce qui résulte l'augmentation du volume ouvert dans le verre.

Cette tendance peut être bien observée si l'on calcule le rapport K/G et illustrer à la figure (III-12). Depuis que le WO₃ peut être augmenté l'iconicité du verre [36]. L'augmentation de valeur K/G peut être signe la présence de WO₃ sous la forme tétraédrique [WO₄].

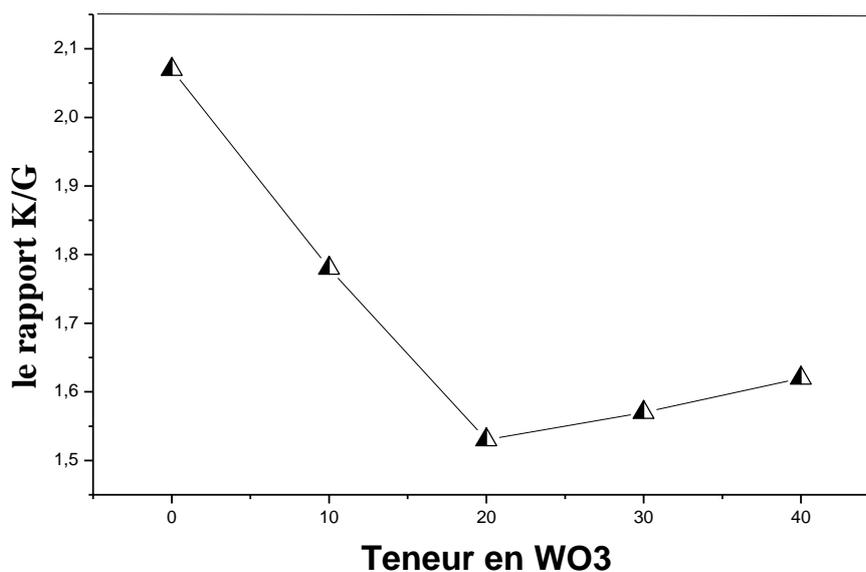


Figure (III-12): Variation de rapport K/G en fonction de la teneur en WO₃

4.3 Le coefficient de Poisson

Le coefficient de Poisson ν est considéré comme bon indicateur de la structure vitreuse et sa valeur indique directement la dimensionnalité de réseau de verre. Comme l'a signalé [26], le coefficient de Poisson est égale à 0.4 et 0.3 ou 0.15 pour un réseau de verre ayant une dimension de un, deux, trois respectivement. Un verre avec $\nu < 0.17$ est principalement 3D, alors que pour $\nu > 0.27$ unité chaînes dominé. D'autre part la diminution du coefficient de Poisson est attribuée aussi à l'augmentation de degré de réticulation de réseau vitreux.

L'analyse des données montre que, lorsque la quantité de WO₃ passe de 0 à 20 (%mol), le coefficient de Poisson diminue linéairement de 0.292 à 0.23 (voir la figure III-13), ce qui signifie l'évolution de la structure de verre à partir d'une structure des chaînes à une structure tridimensionnel. Pour plus de teneur de WO₃ le coefficient de Poison augmente (la même tendance qui déjà vu dans les valeurs de VI/Vt et K/G).

A partir que l'oxyde d'antimoine forme un réseau vitreux basé sur des pyramides trigonales [SbO₃] qui consiste les unités structurales d'une double chaîne infinie connectée par les coins et formant une structure de feuillets, tels que la structure valentinite. On peut déduire que l'ajout de WO₃ provoque une évolution de structure. Au début, l'oxyde de tungstène entre dans le réseau vitreux comme un modificateur par les unités [WO₄]. Au fur et à

mesure quand la teneur de l'oxyde de tungstène augmente, ce dernier entre comme un formateur de réseau par les unités $[\text{WO}_6]$.

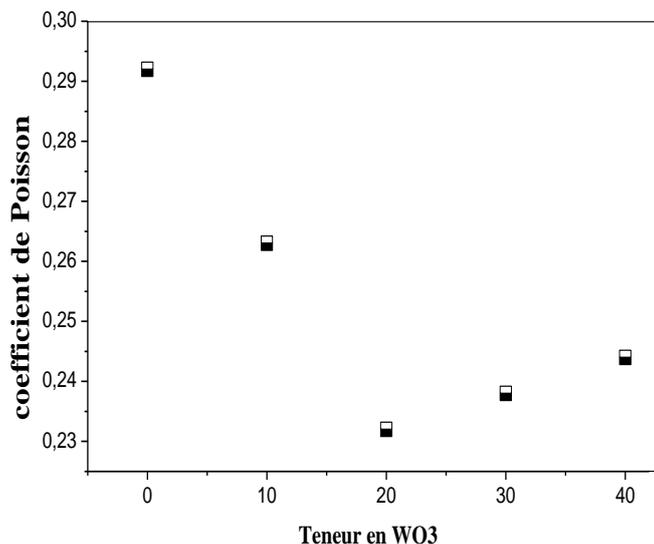


Figure (III-13): Variation de coefficient de Poisson en fonction de la teneur en WO_3

III.3 Verres $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Li}_2\text{O}-x\text{WO}_3$ dopés cobalt:

III.3.1 Préparation des échantillons:

Pour voir une idée avancé sur la structure de verre d'oxyde d'antimoine dans le système ternaire $\text{Sb}_2\text{O}_3-\text{Li}_2\text{O}-\text{WO}_3$. On a préparé des échantillons de verre dans la ligne $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Li}_2\text{O}-x\text{WO}_3$ ($x=0, 10, 20, 30$ et 40) dopées en oxyde de cobalt avec une concentration de 0.2% (mol).

En notant que la concentration d'oxyde de cobalt dans le verre est calculée à partir de la composition totale du verre (c'est-à-dire que nous négligeons la proportion d'oxyde de cobalt à la concentration totale de verre élaboré). Nous écrivons $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Li}_2\text{O}-x\text{WO}_3-0.2\text{Co}_3\text{O}_4$.

L'élaboration de ces verres fut un peu difficile à cause de la difficulté qui l'accompagne la fusion de ces verres pour faire l'homogénéisation du liquide fondus. Il nécessite un temps assez long ce qui déforme les creusets sodocalcique.

III.3.2 Spectre DRX

Pour confirmer la nature amorphe de nos échantillons élaborés, on a réalisé la diffraction au rayon x. D'après la figure (III-14) nous n'observons pas des pics de diffraction sur les diffractogrammes enregistrés de nos échantillons verres synthétisés, mais ils montrent tous des pics diffus et larges caractéristique de l'état vitreux.

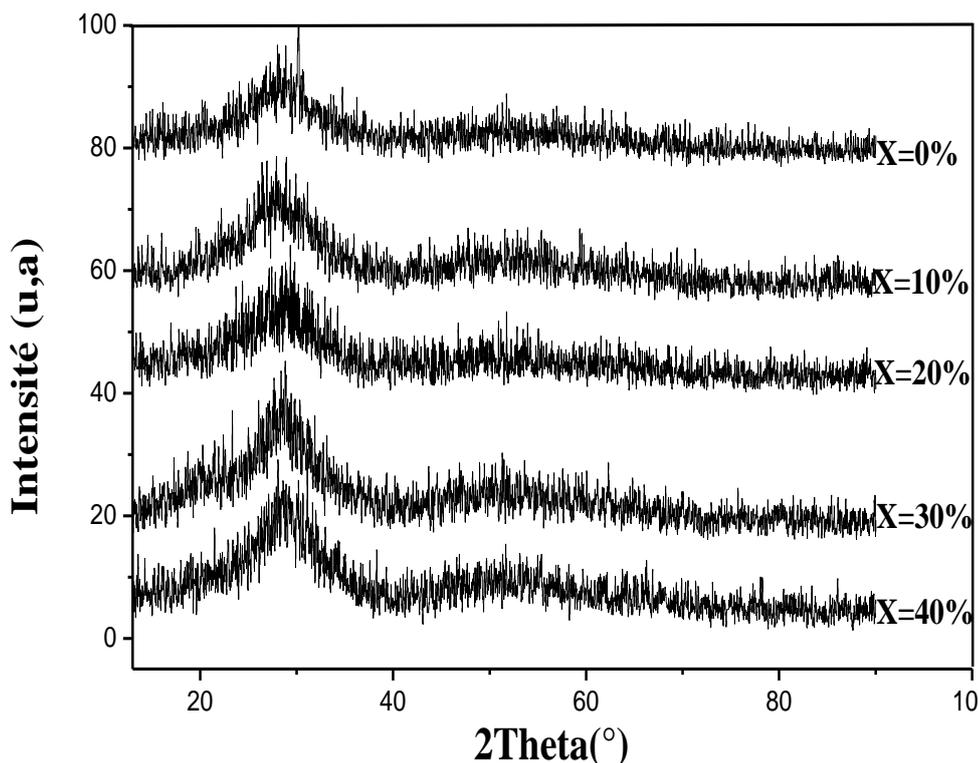


Figure (III-14): Courbes DRX des verres du système $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Li}_2\text{O}-x\text{WO}_3-0.2\text{Co}_3\text{O}_4$

III.3.3 L'absorption UV-vis-PIR:

III.3.3.1 Couleur de verre:

On voit clairement que la couleur des échantillons de verre dopés cobalt passe d'une teinte bleu foncé à une teinte verdâtre (verre olive) lorsque la teneur en oxyde de tungstène passe de 0 à 40 (% mol). Pour comprendre pourquoi la couleur des verres a-t-elle changé, il faut analyser les spectres d'absorptions des différents verres dopées, dans le domaine de l'UV-Vis-PIR qui sont illustrés sur la figure (III-15).

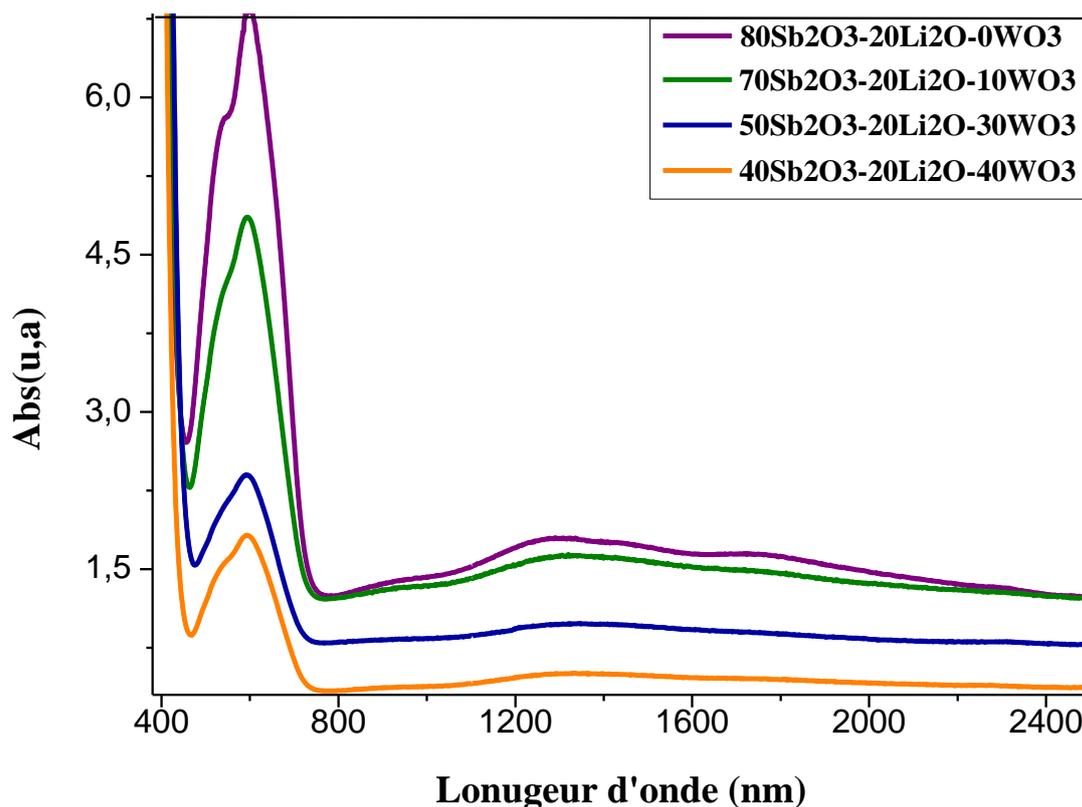


Figure (III-15): Spectre d'absorption dans le domaine de UV-vis-PIR des verres (80-x)Sb₂O₃-20Li₂O-xWO₃-0.2Co₃O₄

III.3.3.1 L'analyse des spectres d'absorption:

D'après les spectres d'absorption dans le domaine UV-vis-PIR des verres (80-x)Sb₂O₃-20Li₂O-xWO₃-0.2Co₃O₄ avec x=0, 10, 30, 40 (% mol), on voit qu'ils présentent:

- 1- Un triplé de bande d'absorption très intense situent dans l'intervalle entre [500-700nm] et une autre bande très large dans l'intervalle [1200-1800 nm].
- 2- Lorsque le taux de WO₃ augmente, on remarque un affaiblissement des bandes de 600 nm et 1400 nm.
- 3- Lorsque le taux de WO₃ augmente, il ya apparition d'une bande vers 930 nm.
- 4- Lorsque le taux de WO₃ augmente, il ya déplacement de la longueur d'onde de coupure de 416 à 420 nm pour de teneur de WO₃ variant de 0 à 10 (% mol), puis de 420 à 410 nm pour de teneur de WO₃ variant de 10 à 30 (% mol), puis la longueur d'onde de coupure prend la valeur 422 nm pour une teneur de 40 (% mol) de WO₃.

Ce dernier point est illustré sur la figure (III-16) et la valeur de la longueur d'onde de coupure et l'énergie du gap optique sont rassemblées dans le tableau (III-5). Les variations de la longueur d'onde de coupure et le gap optique sont illustrés dans la figure (III-17).

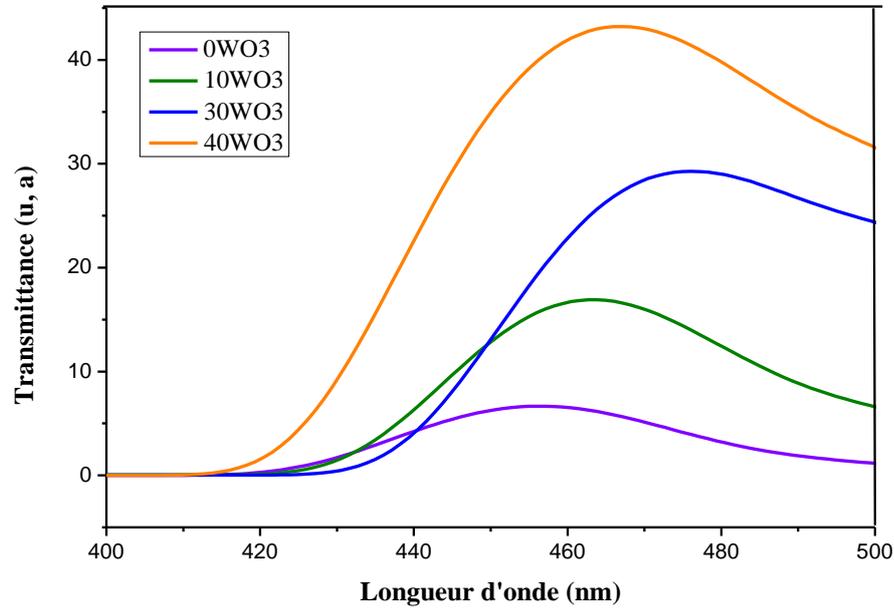


Figure (III-16): Spectre de transmission dans le domaine d'UV-Vis montrant le déplacement de la longueur d'onde de coupure et l'énergie du gap optique

x WO ₃ (mol %)	Longueur d'onde de coupure (nm)	Energie de gap (ev)
0	416	2.98
10	420	2.96
30	410	3.03
40	422	2.94

Tableau (III-5): Valeurs de la longueur d'onde de coupure et énergie de gap optique des verres (80-x)Sb₂O₃-20Li₂O-xWO₃

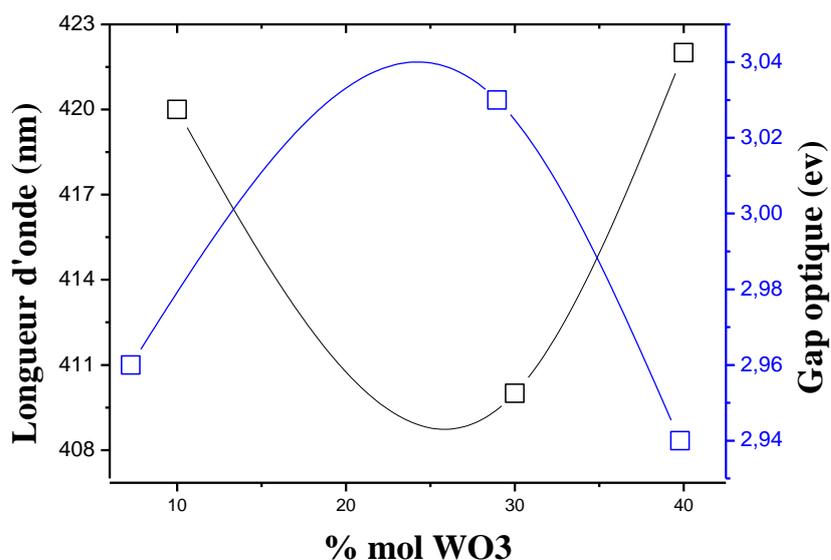


Figure (III-17): Longueur d'onde de coupure et énergie de gap optique des verres $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Li}_2\text{O}-x\text{WO}_3$

III.3.3.2 Assignement des bandes d'absorption:

Pour assigner les différentes bandes d'absorption de chaque spectre, il faut faire la déconvolution des spectres d'absorption. Généralement il existe plusieurs logiciels permettant de faire cette opération. Le tableau (III-6) rassemble les positions des différentes bandes extraire du verre $70\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Li}_2\text{O}-10\text{WO}_3-0.2\text{Co}_3\text{O}_4$ à titre d'exemple.

Taux de WO ₃ (%mol)	N° Pic	Position en (nm)	Assignement
10	1	492	Co ⁺² Oct
	2	539	Co ⁺³ Oct
	3	597	Co ⁺² Tet
	4	659	Co ⁺² Tet
	5	944	Co ⁺³ Oct
	6	1317	Co ⁺² Oct
	7	1439	Co ⁺² Tet
	8	1738	Co ⁺² Tet

Tableaux (III-6): Assignement des bandes d'absorption du verre



III.3.3.3 Explication des couleurs et interprétations:

Pour expliquer les résultats obtenus, nous nous sommes basés sur les hypothèses suivantes:

- 1) Les couleurs que peut donner un matériau dopé au cobalt sont:
 - Bleu foncé: La présence de Co^{2+} dans des environnements tétraédriques. Présence d'une bande d'absorption très intense alentour de 600nm (coefficient d'extinction molaire très élevé) [27] [28].
 - Rose: La présence de Co^{2+} dans des environnements octaédriques. Présence des bandes d'absorption très faibles dans la région Vis-PIR (coefficient d'extinction molaire très faible) [27].
 - Vert: La présence de Co^{3+} dans des environnements octaédriques. Présence des bandes d'absorption situées beaucoup dans la frontière UV-Vis avec un coefficient d'extinction molaire très faible [29].
- 2) L'oxyde de tungstène peut exister dans deux états d'oxydation, W^{6+} et W^{5+} . Le premier donnera dans un verre des polyèdres octaédriques ou tétraédriques, par contre le deuxième pourra participer à des agencements octaédriques. [30]
- 3) L'oxyde d'antimoine peut exister aussi dans l'état d'oxydation Sb^{5+} [31].
- 4) La couleur observée n'est que la couleur complémentaire de la longueur d'onde absorbée.

D'après la dernière hypothèse, si le verre passe d'une couleur bleu foncé à une couleur verte, c'est qu'il y a absorption d'une longueur d'onde dans l'intervalle [580-620 nm] pour la première couleur et une absorption d'une longueur d'onde dans l'intervalle [620-800nm] pour la deuxième couleur. Ce cas est bien illustré sur la figure (III-18).

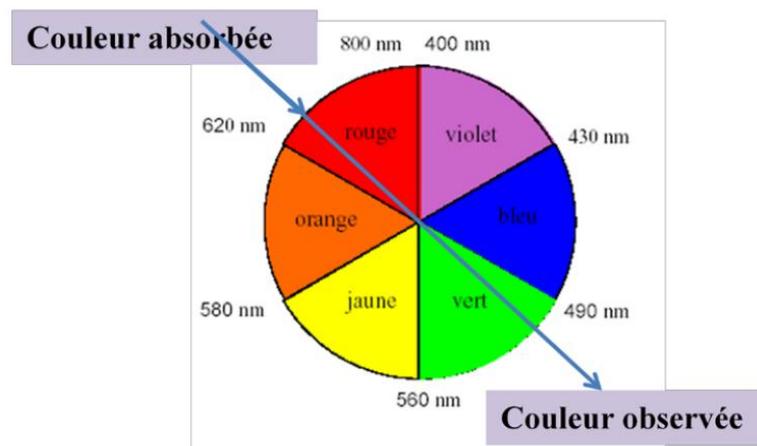


Figure (III-18): Obtention de couleur d'après le principe de complémentarité

Si nous revenons aux spectres d'absorptions des verres, on trouve que dans tous les spectres il ya une bande d'absorption intense alentour de 600nm. Cette bande s'affaiblit au fur et à mesure que le taux de WO_3 augmente. On pourra attribuer cette bande à la présence des ions de cobalt dans des sites tétraédriques.

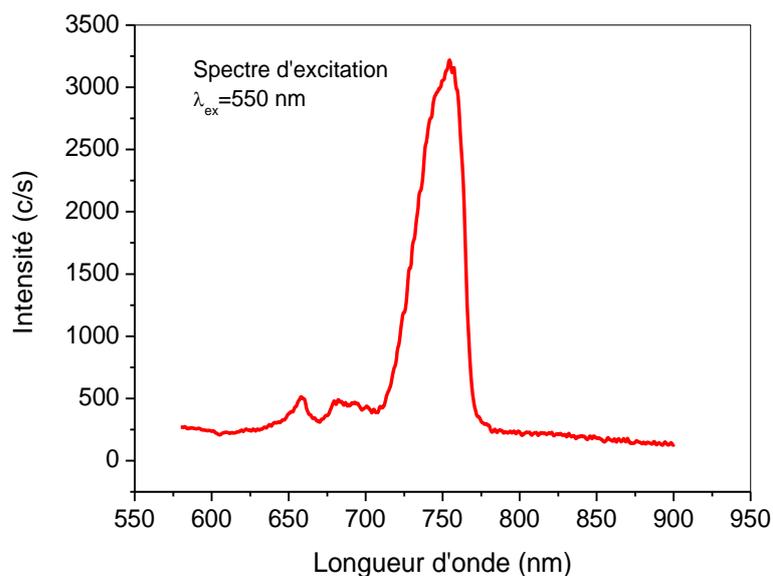
L'ajout de l'oxyde de tungstène dans le verre fait virer la couleur du verre du bleu au vert. Dès 10% de WO_3 on a remarqué que la couleur commence à perdre ton bleu. Il ya toujours des sites tétraédriques pour le cobalt parce que le verre contient 70(%mol) de Sb_2O_3 . Il ya aussi possibilité de présence des ions Co^{3+} en sites octaédrique (qui donne la couleur vert olive). Tandis que les bandes d'absorption due à Co^{3+} sont très faible comparativement aux bandes dues au Co^{2+} . Donc la couleur dominante du verre reste toujours bleu mais avec une teinte claire.

L'existence de Co^{2+} dans des sites octaédriques n'est pas tout à fait envisageable (il est caché en dessous de la grande fortes bandes de Co^{2+} en site tétraédrique), puisque on doit avoir une couleur rose, puis avec le bleu déjà existant, donc le bleu plus le rose ne donne qu'une teinte violacée alors que l'on n'à pas ça dans nos verres. On pourra dire que, le Co^{2+} , pourra exister (puisque on a assignée déjà au dessus, des bandes attribuées à Co^{2+} Oct) mais cela devrait être en faible quantité.

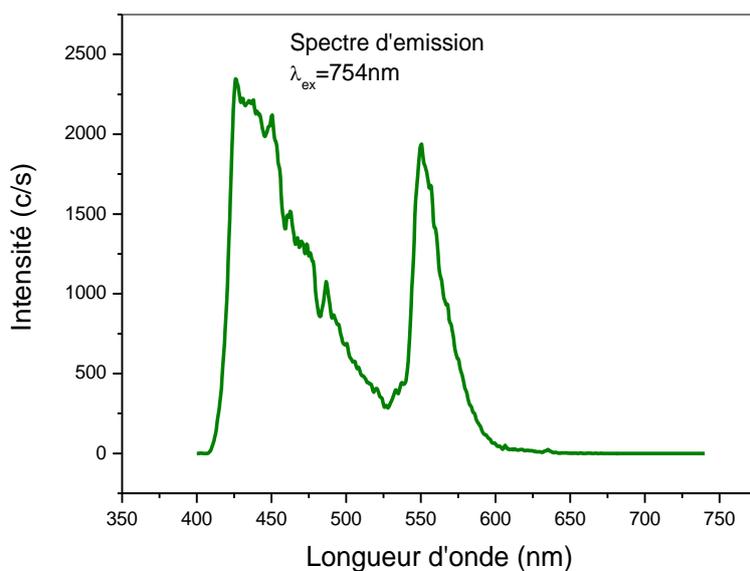
Par l'augmentation de la teneur en WO_3 , on augmente la possibilité d'avoir beaucoup plus des ions W^{6+} , et donc la formation de polyèdres octaédriques autour des ions de tungstène. Cet agencement est favorable à l'insertion des ions Co^{3+} (par substitution) dans des sites octaédriques. Donc l'apparition de la couleur verte au verre. Avec une diminution des sites tétraédrique (site privilégié des ions de Sb^{3+}) et bien sûr diminution de la couleur bleu et apparition la couleur vert olive. Aussi avec disparition des ions Co^{2+} (Oct), puisque si non aura apparition de la couleur violacé, ce qui n'est pas le cas.

III.3.4. Luminescence des verres

Les spectres d'excitation et d'émission du verre de la composition $60Sb_2O_3-20Li_2O-20WO_3-0.2Co_3O_4$ sont illustrés sur les figures III-19 (a et b) respectivement.



(a)



(b)

Figure III-19. Spectre d'excitation pour $\lambda_{em}=550\text{ nm}$ (a) et Spectre d'émission pour $\lambda_{ex}=754\text{ nm}$ (b) du verre $60\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Li}_2\text{O-}20\text{WO}_3\text{-}0.2\text{Co}_3\text{O}_4$.

Après des essais, on a pu obtenir une émission très intense à la longueur d'onde 550 nm dont la longueur d'onde d'excitation utilisée est $\lambda = 754\text{ nm}$. Le spectre d'excitation correspondant à cette émission est schématisé dans la figure III-20 a. Pour cette excitation, nous avons détecté les émissions suivantes: 550, 486, 463, 450, 420 nm. Pour avoir une idée sur l'état d'oxydation de l'ion de cobalt responsable de cette émission, nous avons fait recours au diagramme de Tanabe-Sugano [35]. Après maintes recherches des essais et

erreurs, nous avons trouvé qu'il s'agit de Co^{2+} (en configuration électronique d^7) haut spin. Le paramètre de Raccah $B=901.2$ et l'éclatement du champ de ligand pour la configuration tétraédrique est : $\Delta=6993 \text{ cm}^{-1}$. Le rapport néphélauxétique correspondant est $\beta=B/B_{\text{ion libre}}=0.82$, avec $B_{\text{ion libre}}=1100$. Donc Co^{2+} fait des liaisons à 82% ioniques.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Le développement des technologies de l'information notamment la transmission par fibres optiques suscite un énorme besoin en verre pour l'optique et en matériaux transparents en dehors du domaine visible (infrarouge). Le choix de ce matériau repose essentiellement sur l'aisé de synthèse et les excellentes stabilités chimique et thermique.

Ce mémoire a été consacré à l'étude de verre à base d'oxyde d'antimoine dans le système ternaire $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-WO}_3$, ces verres à été synthétisés au laboratoire pédagogique de l'université de Biskra. Nous avons élaboré des échantillons dans la ligne qui contienne 20% mole de Li_2O et nous avons fait le changement entre l'oxyde d'antimoine et l'oxyde de tungstène.

L'étude de propriétés physiques avait confirmé que l'addition de WO_3 donne une structure plus rigide (augmentation de la température de transition vitreuse, ainsi que les valeurs de la densité et la microdureté), d'autre par, les résultats du modules élastiques supposent une variation de la structure des verres d'oxyde d'antimoine.

L'indice de réfraction (dépassé 2) est aussi proportionnel à la quantité d'oxyde de tungstène, ce qui laisse ces verres aptes pour des applications dans l'optique non linéaire. La substitution de certaine partie de Sb_2O_3 permet aussi d'obtenir des verres à gradient d'indice de réfraction.

L'utilisation de cobalt comme une sonde structurale nous a permis d'avoir une idée très avancée sur la structure du verre, au fur et à mesure quand le teneur d'oxyde de tungstène augmente, il ya possibilité de formation d'octaèdres autour des ions W^{6+} et des pyramides trigonales autour des ions Sb^{3+} .

De plus, l'addition du cobalt nous a permis d'avoir un matériau luminescent et nous avons pu obtenir une émission très intense à 550 nm à température ambiante. Cette émission s'est avérée provenir de l'ion Co^{2+} en environnement tétraédrique. Donc ce résultat est très prometteur pour les applications laser dans le visible.

Bibliographie

Bibliographie

- [1] J. Zarzycki, Les verre et l'état vitreux, Masson, Paris, (1982).
- [2] M. T. Soltani, Thèse doctorat de l'université de Biskra, (2005).
- [3] W. H. Zachariansen, J. Chem. Soc.54 (1932) 3841.
- [4] T. LOMBARDO, Thèse doctorat de l'université de Paris XII, (2002).
- [5] F. Rahal, Mémoire de magister de l'université de Biskra, (2006)
- [6] L. Petit, Thèse doctorat de l'université de Bordeaux, (2002)
- [7] A. Doina STOITA, thèse de l'université de CLAUDE BERNARD-LYON1 , 7 juin 2006.
- [8] J. E. Shelby, Introduction to glass Science and Technology, Royal Society of Chemistry, (2005).
- [9] L. Charef Khodja, Mémoire de magister de l'université de Biskra, (2010).
- [10] R. G. Orman, Thèse Master de l'université de Warwick. (2005).
- [11] M. P. Glénot, Thèse doctorat de l'université de Rennes, (1999).
- [12] KIRK-OTHMER- Encyclopedia of chemical technology, 3e éd. Vol. 3. New York, John Willey, pp. 107-108.
- [13] P. PACAL, Nouveau traité de chimie minérale. Paris, Masson et Cie, 1958, pp.592-597.
- [14] L. Koudelka, J. Subcik, P. Mosner, L. Montagne, L. Delevoye, J. Non-Cryst-Solids, 353 (2007) 1828-1833
- [15] Y. Taïbi, M. Poulain, R. Lebullenger, L. Atoui, M. Legouera, J. Optoelectronics and Advanced Materials, 1 (2009). 34-33.
- [16] M. Abdel-Baki, F. EL-Diasty, Current Opinion in Solid state and Materials Science 10 (2006) 217-229.
- [17] H. Scholze, "Le verre -Nature, structure et propriétés" Institut du Verre, Paris, P.36, 179 et 290 (1974).
- [18] A. Abreal, Les couleurs dans les minéraux (2002), Page WEB.
- [19] R. H DOREMUS, Glass Science, Copyright, J. Wiley, S. Inc, New York (1994).
- [20] Atkins, P. W. and D. F. Shriver, Chimie inorganique, De Boeck Université, (2001).
- [21] Turner, W.H. & Turner, J.A., 1972, J. Amer. Ceramic. Soc. 55 (4): p. 201-207.
- [22] R. Lebullenger, Thèse doctorat de l'université de Rennes 1 (1994) 29.
- [23] S. Hachani, Thèse de doctorat de l'Université de Annaba, (2009).

Bibliographie

- [24] H. N. Ritland: Density phenomena in the transformation range of a borosilicate crown glass. *J. Amer. Ceram. Soc.* 37 (1954) 370-378).
- [25] G. Poirier, M. Poulain and M. Poulain, *J. Non-Cryst. Solids.*, 284 (2001)117.
- [26] Elastic properties of glasses: a multiscale approach (Tanguy Rouxel) *C. R. Mecanique* 334 (2006) 743–753.
- [27] H. Keppler, Crystal field spectra and geochemistry of transition metal ions in silicate melts and glasses, *American Mineralogist*, Volume 77, pages 62-75, 1992.
- [28] G. Lakshminarayana, S. Buddhudu, *Spectrochimica Acta Part A* 63 (2006) 295–304.
- [29] W. Ryba-Romanowski, S. Golab, G. Dominiak-Dzik, M. Berkowski *Journal of Alloys and Compounds* 288 (1999) 262–268.
- [30] G. Poirier, Thèse doctorat de l'université de Rennes (2003).
- [31] V. Sudarsan, S. K. Kulshreshtha, *J. Non cryst. Solids*, 286, (2001), 99-107.
- [32] C. Quentin, Thèse doctorat de l'université de Rennes 1, (2010)
- [33] H. Scholze, le verre, structure et propriété, Institut du verre, Paris, (1980).
- [34] T. Kosuge, Y. Benino, V. Dimitrov, R. Sato, T. Komatsu, *J. Non-Cryst. Solids*, 242 (1998) 154.
- [35] L. Gacem Thèse de doctorat d'état, en cotutelle entre L'Université MEK de Biskra et l'Université de Bordeaux 1 (2009).
- [36] D. E. Gray, *AIP Handbook*, 3rd ed, McGraw-Hill, New York, (1973) (Chap. 3).

Résumé:

Dans ce travail, des verres dans le système ternaire $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Li}_2\text{O}-x\text{WO}_3$ ont été élaborés par l'utilisation du procédé classique d'élaboration de verre.

Les mesures des températures caractéristiques ont révélé la grande stabilité thermique de ces verres. L'incorporation de l'oxyde de tungstène provoque une augmentation des propriétés physiques des verres tels que la densité $4.82-5.91(\text{g}/\text{cm}^3)$ et la microdurté $308-330.75 (\text{Kg}.\text{mm}^{-2})$. L'indice de réfraction (dépasse 2) est aussi proportionnel à la quantité d'oxyde de tungstène et varie entre 2.009 et 2.0182 pour la longueur d'onde 632.8 nm.

La substitution de Sb_2O_3 par WO_3 augmente les modules d'élasticité (E est au alentour de 54.25 GPa), les valeurs du coefficient de Poisson implique que l'oxyde de tungstène joue les deux rôles structurales dans le verre par les unités $[\text{WO}_4]$ et $[\text{WO}_6]$.

L'utilisation de cobalt comme dopant colorant dans le verre nous a donné une idée avancée sur la structure de ces verres. Une émission très intense dans le domaine de visible (550nm) a été obtenue qui s'est révélée très intéressante pour les applications lasers.

Abstract:

In this work, a glasses in the ternary system $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Li}_2\text{O}-x\text{WO}_3$ were synthesized by using the classical routes.

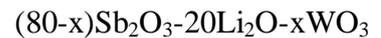
The measurement of the characteristic temperatures showed the large thermal stability of this glasses. The incorporation of tungsten oxide caused an increase in physical properties such as the density $4.82-5.91(\text{g}/\text{cm}^3)$ and the micro-hardness $308-330.75 (\text{Kg}.\text{mm}^{-2})$; The refractive index (greater than 2) is also proportional of the tungsten oxide amount and varies between 2.009 and 2.018 at 632.8nm wave length.

The exchange of Sb_2O_3 by WO_3 increases the elastic modules (E is around 54.25 GPa), the Poisson's ratio implied that the tungsten oxide plays tow structural roles by $[\text{WO}_4]$ and $[\text{WO}_6]$ units.

The use of the cobalt as a colorant dopant in the glass gave us an idea on the structure in this glasses. A very intense emission in the visible range (550nm) was obtained which proved very attractive for lasers applications.

المخلص:

باستعمال الطرق الكلاسيكية لتحضير الزجاج، قمنا في هذا العمل بتحضير عينات زجاجية في النظام الثلاثي التالي



قياس درجات الحرارة المميزة أثبت الاستقرار الحراري للعينات المحضرة. إدخال أكسيد التنغستان أدى إلى زيادة في الخصائص الفيزيائية كالكتافة ($5.91-4.82 \text{ غ/سم}^3$) و القساوة ($308-330.75 \text{ كغ/م}^2$). قرينة الانكسار و التي تفوق 2 أيضا متناسبة مع كمية أكسيد التنغستان و تتغير بين 2.009 و 2.018 عند الطول الموجي 632.8 نانو مت.

استبدال Sb_2O_3 ب WO_3 أدى إلى زيادة في معاملات المرونة (E في حدود 54.25 جيجا باسكال، قيم معامل بواسون أثبتت أن أكسيد التنغستان يدخل في بنية الزجاج بالوحدات $[\text{WO}_4]$ و $[\text{WO}_6]$ معا.

تطعيم الزجاج أعطى فكرة متقدمة عن البنية الزجاجية و تحصلنا على انبعاث شديد في المجال المرئي 550 نانو متر والذي يأخذ أهمية قصوى في مجال تطبيقات الليزر.