



*République Algérienne Démocratique et Populaire*  
*Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche*  
*Scientifique*  
*Université Mohamed Khider de Biskra*  
*Faculté des Sciences Exactes et Sciences de la Nature et de la Vie*  
*Département des Sciences de la Matière*



*Filière de Physique*

N° d'ordre :.....

Série :.....

## **T H È S E EN COTUTELLE**

Présentée par

**Malika NOUADJI**

Pour obtenir le diplôme de *Doctorat en Sciences*  
Option : *Physique des matériaux*

# **Effet des oxydes alcalino-terreux et les métaux de transitions sur les propriétés physiques des verres d'oxydes basés sur $Sb_2O_3$**

Soutenue le 22/05/2012 devant la commission d'examen

### **COMPOSITION DU JURY**

**A. ZERARKA**

**A. ATTAF**

**M. POULAIN**

**R. El Abdi**

**A. CHALA**

**R. LEBULLENGER**

**M. LEGOUERA**

**Pr. Université de Biskra**

**Pr. Université de Biskra**

**Pr. Université de Rennes1**

**Pr. Université de Rennes1**

**Pr. Université de Biskra**

**Mc. Université de Rennes1**

**Pr. Université de Skikda**

**Président**

**Rapporteur**

**Rapporteur**

**Examineur**

**Examineur**

**Examineur**

**Invité**



*À mes parents,*

*« Mesure ce qui est mesurable et rends  
mesurable de qui ne peut pas être mesuré. »*

*Galileo Galilée (1564-1642)*

# *Remerciements*

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une thèse en cotutelle entre l'Université de Biskra Mohamed Khider et le laboratoire des matériaux photoniques de l'Université de Rennes1, sous la direction du Professeur Marcel Poulain.

Je suis très sensible à l'honneur que m'a fait Monsieur Marcel Poulain Professeur à l'université Rennes1, en acceptant de codiriger cette thèse et pour son accueil au sein de son laboratoire durant toute la période de mon détachement. Ses qualités humaines et son savoir faire dans le domaine de la chimie, m'ont beaucoup aidée à mener ce travail dans bonnes conditions et dans les meilleurs délais.

Je tiens également à remercier Abdallah Attaf, Professeur à l'Université de Biskra, d'avoir assuré l'encadrement de cette thèse, pour le soutien et la confiance qu'il m'a accordés en m'intégrant dans son équipe ainsi que pour sa compréhension et sa gentillesse. Je tiens à lui exprimer ma gratitude et ma reconnaissance. A travers lui, j'exprime tous mes remerciements à tous ceux qui m'ont transmis une part de leur savoir durant tout mon parcours universitaire.

Que Monsieur Rochdi El Abdi, Professeur à l'université de Rennes1, trouve ici l'expression de mon profond respect et de ma gratitude pour sa disponibilité et sa gentillesse durant mon séjour. Sa grande expérience dans le domaine de mécanique m'a permis de dégager les résultats clés de ce travail.

Je suis vivement reconnaissante à l'ensemble des membres du jury :

Monsieur A. Zerarka, Professeur à l'université de Biskra, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.

Monsieur A. Chala, Professeur à l'Université de Biskra, et R. Lebullenger, Maitre de conférences à l'Université de Rennes1 pour avoir accepté de participer au jury et manifesté leur intérêt pour cette ma thèse.

Messieurs Philippe. Thomas, Directeur de recherche CNRS à l'Université de Limoges, Y. Messaddeq, Professeur à l'Université de Laval, qui ont, en outre, accepté d'être rapporteurs de mes travaux pour l'Ecole Doctorale SDLM de Rennes., pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail en acceptant cette charge.

Un grand merci aux doctorants et autres personnes du laboratoire pour les moments agréables que nous avons partagés ensemble. Je remercie tout particulièrement ceux qui, plus que les autres, ont du me supporter en réussissant tout de même à conserver leur bonne humeur.

Merci à toutes les personnes que j'ai oubliées, par inadvertance et sans aucune volonté de ma part, de ne pas se vexer et de me pardonner cette faute.

De tout mon cœur, je remercie ma famille de m'avoir fait confiance et de m'avoir soutenue tant au long de mon parcours, et surtout lors de mon séjour en France. Je commence tout naturellement par mon père, mes sœurs et mes frères, tout en faisant un petit coucou à ma bien aimée Romaïssa, je remercie de plus MBK qui m'a accompagnée et m'a encouragée au cours de cette thèse.

Enfin, je voudrais rendre un dernier hommage à ma mère qui nous à quitté un peu trop tôt.



# *Sommaire*

---

# Sommaire

<i>Introduction générale</i>	01
<b>Bibliographies</b>	04
<i>Chapitre I : Généralités sur les verres et en particulier sur les verres d'oxydes</i>	
<b>I.1 Introduction</b>	06
<b>I.2 Généralités sur les verres et leur formation</b>	07
I.2.1 Historique	07
I.2.2 Définition du verre	07
I.2.3 Système vitreux	08
I.2.4 Obtention du verre	10
I.2.4.a Formation à partir d'une phase liquide	11
I.2.4.b Formation à partir d'une phase vapeur	13
I.2.4.b.1 Dépôts non réactifs	13
I.2.4.b.2 Dépôts réactifs	15
I.2.4.c Formation à partir d'une phase solide	16
I.2.5 Structure du verre	17
<b>I.3 Généralités sur les verres d'oxydes</b>	19
I.3.1 De la silice au verre courant	20
I.3.2 Verres d'oxydes	21
I.3.2.a Verres à un composant (formateurs de réseau).	21
I.3.2.b Verres à deux composants	23
I.3.2.c Verres formés par l'association des formateurs avec d'autres oxydes	23
I.3.3 Classification des verres d'oxydes selon Zachariasen	25
I.3.4 Classification des verres silicatés	26
<b>I.4 Composition et applications de quelques verres d'oxydes</b>	28
<b>I.5 Relations propriétés-composition</b>	29

<b>Bibliographies</b>	32
-----------------------	----

## *Chapitre II : Techniques Expérimentales*

<b>II.1 Introduction</b>	35
<b>II.2 Analyse thermique</b>	35
II.2.1 Analyse Enthalpique Différentielles (DSC)	36
➤ Principe d'analyse de DSC	37
II.2.2 Analyse Themomécanique(Thermo Mechanical Analysis)	41
➤ Principe de TMA	42
II.2.3 Microanalyse et imagerie	43
➤ Principe de fonctionnement	44
<b>II.3 Analyse mécanique</b>	46
II.3.1 Masse volumique	46
II.3.2 Microdureté	47
➤ Principe de fonctionnement	48
II.3.3 Echographie ultrasonore	50
➤ Principe de fonctionnement	51
<b>II.4 Analyse Optique</b>	54
II.4.1 Mesure de l'indice linéaire de réfraction par la technique M-Line	54
➤ Principe de fonctionnement	55
II.4.2 Transmission optique	57
<b>Bibliographies</b>	58

## *Chapitre III : Systèmes vitreux à base d'oxyde d'antimoine*

<b>III.1 Introduction</b>	59
<b>III.2 Généralités sur l'oxyde d'antimoine (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)</b>	60

---

III.2.1 Historique	61
III.2.2 Caractéristique générales de $Sb_2O_3$	62
<b>III.3 Procédure expérimentale</b>	64
III.3.1 Produit de départ	64
III.3.2 Choix du creuset	64
III.3.3 Synthèse des verres	65
<b>III.4 Exploration des domaines vitreux</b>	66
III.4.1 Système d'oxyde d'antimoine et les oxyde modificateurs	67
III.4.1.a $Sb_2O_3$ -MO (M= Ba, Sr)	67
III.4.1.b Système d'oxyde d'antimoine et l'oxydes intermédiaires	67
III.4.2 Systèmes ternaires à base d'oxyde d'antimoine	69
III.4.2.a Système ternaire $Sb_2O_3$ -BaO-MO (M= Cd, Zn, Mn)	70
III.4.2.b Système ternaire $Sb_2O_3$ -PbO-MO (M= Cd, Zn, Mn, Ba)	72
<b>III.5 Quelques propriétés thermiques et physiques</b>	74
<b>III.5.1 Caractéristiques de système ternaire <math>Sb_2O_3</math>-BaO-MO (M= Cd, Zn, Mn)</b>	74
III.5.1.a Propriétés thermiques	74
III.5.1.a.1 Température de transition vitreuse	77
III.5.1.a.2 Influence de la composition sur la température de transition vitreuse $T_g$	78
III.5.1.b Propriétés physique : la masse volumique et le volume molaire	81
III.5.1.b.1 Présentation	81
III.5.1.b.2 Résultats	81
III.5.1.b.3 Discussion	86
<b>III.5.2 Caractéristiques du système ternaire <math>Sb_2O_3</math>-PbO- <math>M'O</math> (M'=Cd, Zn, Mn, Ba)</b>	86
III.5.2.a Système binaire : $Sb_2O_3$ -PbO	87
III.5.2.b Système ternaire : $Sb_2O_3$ -PbO- $M'O$ (M'= Cd, Zn, Mn, Ba)	88
III.5.2.c Propriétés physique : masse volumique et volume molaire dans le système $Sb_2O_3$ -PbO- $M'O$ (M'= Cd, Zn, Mn, Ba)	91
III.5.2.c.1 Résultats	91

---

III.5. 2.c.2 Discussion	93
<b>III.6 Conclusion</b>	94
<b>Bibliographies</b>	95
<i>Chapitre IV : Propriétés mécaniques et optiques des verres dans le système <math>Sb_2O_3</math>- <math>PbO</math>- <math>MnO</math></i>	
<b>IV.1 Introduction</b>	97
<b>IV.2 Etude expérimentale</b>	98
IV.2.1 Préparation des verres	98
IV.2.2 Microanalyse chimique	100
➤ Analyse thermique	101
➤ Coefficient de dilatation thermique	103
<b>IV.3 Résultats d'essais mécaniques et optiques</b>	105
<b>IV.3.1 Etude du système <math>(80-x)Sb_2O_3</math>-<math>20PbO</math>-<math>x MnO</math></b>	106
➤ Densité et volume molaire	106
➤ Microdureté	108
➤ Modules élastiques	112
➤ L'indice de réfraction	114
➤ Domaine de transparence	116
❖ Spectre UV- visible	118
❖ Transmission infrarouge	119
<b>IV.3.2 Etude du système <math>(70-x)Sb_2O_3</math>-<math>(30-x)PbO</math>-<math>2x MnO</math></b>	120
<b>IV.4 Conclusion</b>	125
<b>Bibliographie</b>	126
<b>Conclusion générale</b>	128
<b>Annexes</b>	
I.1 Introduction	130
I.2 $\mu$ dureté Vickers	131

# *Introduction Générale*

## **Introduction générale**

L'introduction d'oxyde de plomb dans la composition des verres remonte au XVIII<sup>e</sup> siècle. A cette époque la verrerie anglaise était en difficulté, car les forêts des îles Britanniques étaient peu étendues et le bois était réservé prioritairement à la construction navale. Le chimiste Thomas Perceval conçut un four qui utilisait le charbon, qui, lui, était abondant. Il était nécessaire, pour éviter que les fumées réductrices ne provoquent la coloration du verre, d'utiliser des creusets fermés. Muni de cet outil un verrier, George Ravenscroft, s'efforça de mettre au point un verre transparent pouvant rivaliser avec le cristallin et le cristal de Bohême, et moins tributaire des matières premières. En 1675, il eut l'idée d'utiliser de la litharge et du salpêtre, mélangés à une pierre siliceuse  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{PbO}$  et  $\text{K}_2\text{O}$ . Il s'élaborait sans difficulté dans le creuset fermé car, grâce à la présence du salpêtre et à l'absence de contact avec des flammes réductrices, il demeurait dans un état oxydé ce qui évitait la précipitation de plomb métallique au fond du creuset. On l'appela verre flint ou cristal au plomb ! Il offrait beaucoup d'avantages. Plus fusible que le verre soda-calcique, il était plus facile à travailler à chaud. Sa résistance à l'eau était satisfaisante à condition de limiter la teneur en potasse. En outre, son indice de réfraction élevé et sa grande densité lui conférait une belle sonorité. Il s'imposa pour toutes les pièces de verrerie décorative.

La verrerie d'art n'est pas la seule à tirer parti des verres au plomb. Ils sont largement utilisés en optique instrumentale. On exploite également leur propriété d'absorption des rayonnements  $\gamma$  ou  $\chi$ . On a d'abord réalisé avec ces verres des écrans de protection pour la radioscopie puis des hublots d'observation pour l'industrie nucléaire. Les enveloppes des tubes à rayons cathodique doivent aussi absorber les rayons X émis par l'anticathode. Les premiers tubes de télévision étaient entièrement formés de verre au plomb. Mais comme celui-ci jaunit légèrement sous l'action des rayonnements, il a été remplacé, pour les écrans de télévision couleur, par des verres d'autres oxydes de métaux lourds ; baryum et strontium.

Les verres d'oxydes métalliques lourds (HMOG, Heavy Metal Oxide Glasses) forment un groupe important de verres spéciaux qui, spécifiquement, sont libres de vitrificateurs classiques tels que les oxydes de bore, de silicium et du phosphore [1]. Bien que cette définition conduise à une grande variété de familles HMOG fondées sur le  $\text{V}_2\text{O}_5$  [2-5],  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  [1],  $\text{MoO}_3$  [2-4],  $\text{WO}_3$  [3],  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  [6],  $\text{TeO}_2$  [7-9] et  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  [10-15] en tant que créateurs de

verre principal, la recherche générique se concentre plutôt sur les tellurites et antimonites. Les verres de germanates -en particulier les germanates de plomb- ont été développés il y a longtemps et se situent à la frontière entre silicates et HMOG [16]. Par comparaison avec les verres d'oxydes courants, les caractéristiques générales des HMOG concernent une faible température de fusion, une basse énergie des phonons, une large étendue de transmission IR, un indice de réfraction élevé et une grande non linéarité optique [8, 11,17].

Les verres d'antimonites basés sur  $Sb_2O_3$  ont fait l'objet de diverses études, principalement les antimonites alcalins [10,18]. De plus nombreuses études ont été consacrées aux verres d'oxyhalogénure. Les verres d'antimonites présentent de grandes analogies avec les verres de tellurites qui ont été plus largement étudiés. Des chlorures et halogénures métalliques peuvent être intégrés dans les HMOG pour constituer une sous-famille très large [19].

Malheureusement, les verres contenant des halogénures présentent généralement des propriétés mécaniques et une stabilité thermique de plus faible niveau que les verres d'oxyde. Ces derniers présentent donc un avantage réel à cet égard. Mais les verres d'oxydes classiques (borates, silicates, phosphates) ont une énergie de phonon assez grande qui limite les rendements d'émission de certaines transitions de terres rares [20]. C'est ce qui a stimulé les études et le développement de verres d'oxydes lourds dopés avec des terres rares, en particulier les antimonites [21, 24].

D'un autre coté, l'étude des verres d'oxychlorures dans les systèmes ternaires  $Sb_2O_3$ - $SrCl_2$ - $CdCl_2$  et  $Sb_2O_3$ - $SrCl_2$ - $CdCl_2+0.5ZnCl_2$  a été réalisée par Iezid et al [25]. Il a été démontré que cadmium possède une certaine capacité à former du verre tandis que le  $ZnCl_2$  agrandit le domaine vitreux. L'influence des ions de tungstène sur les propriétés physiques du verre a été étudiée par Krishna et Rao [26] qui ont incorporé de l'oxyde de tungstène dans le système  $ZnO$ - $Sb_2O_3$ - $As_2O_3$  ce qui conduit à un fort degré de déformation dans le réseau vitreux.

Les verres binaires  $Sb_2O_3$ - $PbCl_2$  présentent une bonne résistance à la dévitrification [11], mais peu d'informations semblent disponibles sur l'association  $Sb_2O_3$ - $PbO$ . L'oxyde de plomb est connu pour améliorer la vitrification et est supposé agir comme un modificateur de réseau, mais il peut aussi entrer dans le réseau vitreux [27].

Notre travail est centré sur les verres ternaires du système ternaires  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO-MnO}$ , avec une attention particulière sur les propriétés mécaniques. L'oxyde de manganèse a été choisi comme le troisième composant pour les futures mesures magnétiques et spectroscopiques.

Nous avons alors concentré nos efforts sur l'étude de matériaux entièrement oxygénés.

Ces travaux de thèse ont été réalisés dans le cadre d'une cotutelle entre l'Equipe matériaux photoniques de l'UMR 6226 Sciences Chimiques de l'Université de Rennes 1 et le laboratoire de l'Université de Biskra en Algérie. Les caractérisations physiques, thermiques, spectroscopiques et magnétiques ont été effectuées dans cette UMR, principalement dans l'équipe Verres et Céramiques. Le C.M.E.B.A (le Centre de Microscopie Electronique à Balayage et micro Analyse) et le LARMAUR (mesures mécaniques) ont également été sollicités.

Le manuscrit s'articule autour de 4 chapitres : le premier effectue une présentation générale sur les verres et les verres d'oxydes lourds, le second chapitre regroupe les détails sur l'appareillage et les dispositifs expérimentaux auxquels nous avons eu recours durant cette thèse. Le troisième chapitre concerne les propriétés thermiques du système vitreux. Après l'établissement des domaines vitreux du système binaire  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-BaO}$  et des systèmes ternaires  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO-MO}$  ( $M = \text{Zn, Cd, Mn, ..}$ ) et  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-BaO-MO}$  ( $M = \text{Cd, Zn, Mn}$ ) et le système  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO-BaO}$  des caractérisations thermiques ont été effectuées par calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry) pour déterminer les températures caractéristiques de ces verre et suivre l'évolution des propriétés thermiques et de la stabilité suivant la composition vitreuse et particulièrement l'influence des métaux de transition. La suite de notre travail s'est axée sur la stabilisation du ternaire  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO-MnO}$  qui possède le domaine vitreux le plus large et les meilleurs critères de stabilité. Enfin, le quatrième chapitre concerne l'étude des propriétés mécaniques de ce système, l'évolution des propriétés a été étudiée en corrélation avec la composition vitreuse et en particulier suivant la concentration en oxyde de manganèse.

La thèse se terminera par une conclusion générale qui soulignera les résultats les plus marquants et dégagera des perspectives pour de futures recherches et leurs applications.

## **Bibliographies**

- [1] W.H. Dumbaugh, J.C. Lapp, *J. Am. Ceram. Soc.* 75 (1992) 2315–2326.
- [2] R. Iordanova, V. Dimitrov, Y. Dimitriev, D. Klissurski, *J. Non-Cryst. Solids* 180(1994) 58–65.
- [3] B. Aitken, M. Djeneke, Tungstate, molybdate, vanadate base glass, US patent N°. 376,399B (2002).
- [4] Y. Taibi, M. Poulain, R. Lebullenger, L. Atoui, M. Legouera, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 11 (2009) 34–40.
- [5] G.D. Khattak, N. Tabet, *J. Electron. Spectr. Relat. Phenom.* 136 (2004) 257–264.
- [6] W.H. Dumbaugh, *Phys. Chem. Glasses* 19 (1978) 121–125.
- [7] R. El Mallawany, *Tellurite Glass Handbook*, CRC Press, Boca Raton, USA, 2002.
- [8] J.S. Wang, E.E. Vogel, E. Snitzer, *Opt. Mater.* 3 (1994) 187–203.
- [9] C.J. Hill, A. Jha, *J. Non-Cryst. Solids* 353 (2007) 1372–1376.
- [10] A. Winter, *Verres Refract.* 36 (1982) 353–356.
- [11] B. Dubois, H. Aomi, J.J. Videau, J. Portier, P. Haggemuller, *Mater. Res. Bull.* 19 (10) (984) 1317–1323.
- [12] M. Nalin, M.J. Poulain, M.A. Poulain, S.J.L. Ribeiro, Y. Messaddeq, *J. Non-Cryst. Solids* 284 (2001) 110–116.
- [13] G. Poirier, M.A. Poulain, M.J. Poulain, *J. Non-Cryst. Solids* 284 (2001) 117–122.
- [14] B.V. Raghavaiah, N. Veeraiah, *J. Phys. Chem. Solids* 65 (2004) 1153–1164.
- [15] M.T. Soltani, T. Djouama, A. Boutarfaia, M. Poulain, *J. Optoelectron. Adv. Mater. Symp.* 1 (2009) 339–342.
- [16] K. Nassau, D.L. Chadwick, *J. Am. Ceram. Soc.* 65 (1982) 486–491.

- [17] R.E. d'Araujo, C.B. d'Araujo, G. Poirier, M. Poulain, Y. Messaddeq, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 4694–4696.
- [18] M.T. Soltani, A. Boutarfaia, R. Makhloufi, M. Poulain, *J. Phys. Chem. Solids* 64 (2003)-2307–2312.
- [19] M.A. Poulain, M. Matecki, J.L. Mouric, M.J. Poulain, *Mater. Res. Bull.* 18 (1983) 631– 36.
- [20] X. Pan, J. Yu, Y. Liu, S. Yoda, H. Yu, M. Zhang, F. Ai, F. Jin, W. Jin, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 7504–7507.
- [21] J. Jakuti, L. Gomes, C.T. Amancio, L.R.P. Kassab, J.R. Martinelli, N.U. Wetter, *Opt. Mater.* 33 (2010) 107–111.
- [22] K. Li, H. Fan, G. Zhang, G. Bai, S. Fan, J. Zhang, L. Hu, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 3070–3073.
- [23] X.P. Jiang, Z.M. Yang, T. Liu, S.H. Xu, *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 103–113.
- [24] R. Xu, Y. Tian, M. Wang, L. Hu, J. Zhang, *Opt. Mater.* 33 (2011) 299–302.
- [25] M. Lezid, M. Legouera, F. Goumeidane, M. Poulain, V. Nazabal, R. Lebullenger, *J. Non-Cryst. Solids* 357 (2011) 2984–2988.
- [26] S.B.M. Krishna, D.K. Rao, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 7373–7380.
- [27] A. Winter, *J. Am. Ceram. Soc.* 40 (1957) 54–58.



# *Chapitre I*

## *Généralités sur les verres et en particulier sur les verres d'oxydes*

## **I.1 Introduction**

Le verre fait partie depuis longtemps de notre vie quotidienne, et il forme aujourd'hui, auprès des céramiques une classe à part entière dans la famille des matériaux. Les verres représentent la catégorie la plus importante des solides amorphes, qu'on appelle aussi parfois désordonnés ou non cristallisés.

Les solides amorphes ne sont pas des matériaux nouveaux, car des matériaux vitreux de silice riche en fer ont été retrouvés sur la lune lors des missions Apollo et ils sont âgés de quelques milliards d'années. L'homme avait aussi fabriqué des matériaux vitreux, principalement à base de silice depuis plusieurs milliers d'années. Cependant, il y a du nouveau ; les études scientifiques sur les matériaux vitreux ont explosés ces dernières décennies, et on s'intéresse de plus en plus à de nouveaux matériaux qui peuvent donner la forme vitreuse.

Dans un solide amorphe, l'arrangement des atomes, observé par diffraction X est aussi désordonné que dans un liquide ; l'ordre à longue distance qu'on retrouve dans les cristaux n'existe plus, il n'y a qu'un ordre à l'échelle de la distance interatomique. Pour le verre, la cristallisation est toujours précédée de la transition vitreuse, qui marque le passage de l'état solide à l'état de liquide visqueux.

Les applications du verre sont innombrables et sont toujours en évolution. Elles ont été rendues possibles par les diverses propriétés et le nombre illimité de possibilités de compositions qui caractérisent le matériau verre.

Après un bref historique, nous essayerons de donner une définition acceptable du verre. Puis nous présenterons les systèmes vitreux et les différentes méthodes conventionnelles et non conventionnelles d'élaboration du verre. Nous proposerons en dernier une classification des verres d'oxydes.

## **I.2 Généralités sur les verres et leur formation :**

### **I.2.1 Histoire :**

Le verre a été l'un des premiers matériaux utilisés par les hommes préhistoriques pour réaliser des outils tranchants : l'obsidienne, verre d'origine volcanique est composé à environ 80 pour cent de silice. La première fabrication de verre par l'homme date de 12 000 ans avant J.-C. : il s'agit d'émaux décorant les céramiques. Puis vient l'élaboration de flacons par la technique du noyau (sorte de moulage) 1500 avant J.-C., et le soufflage au premier siècle. Enfin, la fabrication du verre plat par coulée sur une table métallique fut découverte en France au XVII<sup>ème</sup> siècle. Ce procédé, modernisé et optimisé (laminage, polissage,...) fut utilisé jusqu'à l'invention de la technique dite « float », qui consiste à couler le verre sur un bain d'étain. Cette technique rend inutile le laminage et le polissage.

Dans le domaine scientifique, jusqu'au XX<sup>ème</sup> siècle, la recherche a porté essentiellement sur la composition du verre. En particulier, l'invention d'instruments d'optique a fortement contribué à l'avancée des connaissances sur le verre (ajout d'oxyde de plomb pour augmenter l'indice de réfraction, diversification des compositions des verres d'optique par ajout d'oxyde de bore et de phosphore). L'intérêt pour la structure du verre n'a pris son essor, en revanche, que dans la seconde moitié du XX<sup>ème</sup> siècle, fortement stimulée par l'apparition de technologies modernes mettant en œuvre des verres (télécommunications par fibres optiques, xérographie, par exemple).

### **I.2.2 Définition du verre :**

Par verre, on désigne à un solide non cristallin, présentant le phénomène de transition vitreuse [1]. Cette définition est plus générale que celle du langage courant où l'on comprend par verre un matériau fragile et transparent. Elle englobe les matériaux amorphes. C'est-à-dire les matériaux obtenus par refroidissement, mais exclut les matériaux non cristallins qui n'ont pas la stabilité interne requise. En effet, l'état vitreux est un état solide métastable, qui peut présenter un ordre au niveau des liaisons interatomiques mais qui est désordonné, tout comme les liquides à plus grande échelle.

### I.2.3 Système vitreux :

Pendant de nombreuses années on a cherché à définir le verre de manière simple, notamment du point de vue de sa transparence, cependant, cela ne suffit pas. En effet, certains verres sont non transparents dans le visible alors que certains cristaux (par exemple, le quartz) le sont. Lorsque l'on compare les courbes d'analyse thermique (ou enthalpique) différentielle d'un verre et d'un cristal (figure I.1) on constate la présence de deux phénomènes supplémentaires sur la courbe du verre :

- Une transformation endothermique : la transition vitreuse
- Une réaction exothermique : la cristallisation

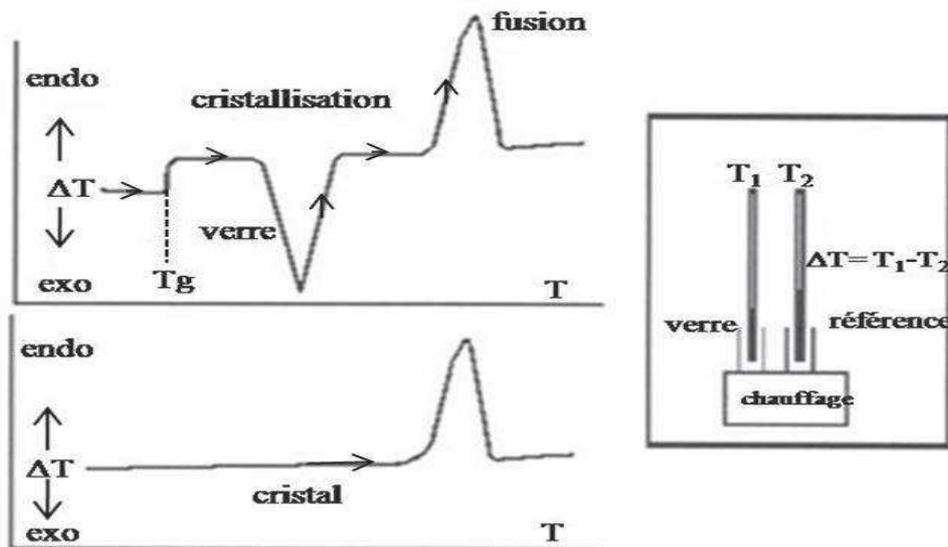
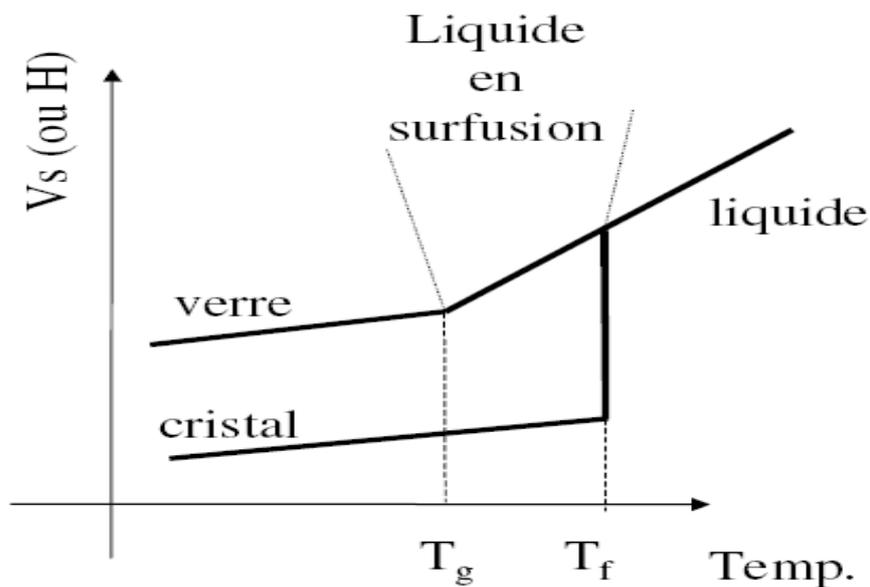


Figure I.1 : Schématisation de l'analyse thermique différentielle d'un échantillon vitreux et cristallin

Le verre est élaboré de manière classique par refroidissement rapide d'un liquide. Lors de cette trempe, lorsque l'on atteint la température de solidification  $T_s$ , deux phénomènes peuvent avoir lieu. Si le liquide cristallise on observe une discontinuité de certaines grandeurs physiques (figure I.2) telles que l'enthalpie ou volume spécifique.

Si la vitesse de refroidissement est suffisante pour éviter le phénomène de cristallisation, le liquide passe dans un état surfondu. De la baisse de température résulte un figeage progressif de la structure par accroissement de la viscosité ou du temps de relaxation vers un ordre de plus basse énergie libre. Lorsque les atomes ne peuvent plus se réarranger suffisamment rapidement pour que la structure soit en équilibre avec la température imposée (à l'échelle de temps de la durée de l'expérience, typiquement 60s), le système se fige dans un état désordonné métastable vis-à-vis de son énergie libre : l'état vitreux.



**Figure I.2 : Variation du volume spécifique  $V$  ou de l'enthalpie  $H$  avec la température.  $T$  au cours d'un refroidissement d'un liquide [2]**

Zarzycki [2] donne donc la définition suivante d'un verre : « **le verre est un solide non cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse. L'état physique correspondant est appelé état vitreux** ». La température de transition vitreuse, notée  $T_g$ , est la température où interviennent des changements assez brutaux de diverses propriétés du verre comme par exemple la densité, l'indice de réfraction, le coefficient de dilatation non linéaire, la chaleur spécifique ou encore la viscosité. Elle correspond par convention à une viscosité du verre égale à  $10^{12}$  Pa.s, soit  $10^{13}$  Poises.

La valeur de  $T_g$  dépend toutefois de l'histoire thermique du verre. En effet, plus la vitesse de trempe est rapide, plus la transition vitreuse a lieu à haute température. Ainsi, il serait plus correct de parler d'un intervalle de température  $T_g$ , dont les bornes seraient fixées par les valeurs mesurées pour les vitesses de refroidissement les plus élevées et les plus lentes. En outre, en raison de sa nature instable, le verre peut vieillir, c'est-à-dire voir varier dans le temps certaines de ses grandeurs d'état. Ce phénomène sera favorisé à une température typiquement de l'ordre de  $0,8-0,9 T_g$  [3].

Très en dessous de  $T_g$ , on considère souvent que la structure du verre est celle du liquide surfondu à la température de transition vitreuse. C'est en particulier le cas des silicates en plus généralement des verres d'oxydes qui présentent des transitions vitreuses à des températures très supérieures ambiantes.

La transition vitreuse a été surtout étudiée du point de vue cinétique par l'intermédiaire d'une propriété physique, la chaleur spécifique ou l'indice de réfraction par exemple. La description relaxationnelle de la transition vitreuse conduit à admettre une dépendance du point de transition avec la durée de la mesure liée à un processus physique d'étude déterminé.

#### **I.2.4 Obtention du verre :**

Un solide amorphe ou non cristallin peut être obtenu par trois voies différentes :

- En conservant le désordre structural d'une phase liquide.
- En profitant du caractère désordonné d'une phase gazeuse.
- En désorganisant une phase cristalline.

### I.2.4.a Formation à partir d'une phase liquide :

• **Trempe** : C'est la méthode la plus ancienne établie pour produire du verre ou des solides non cristallins à partir d'une phase liquide. Elle consiste à refroidir suffisamment vite un matériau fondu. Des verres industriels à base de silicates sont ainsi obtenus en centaines de tonnes, par un simple refroidissement à l'air. Mais pour certaines compositions, on utilise des moyens de refroidissement plus énergétique, comme le refroidissement dans un bain liquide (eau, mercure, azote liquide). De fines gouttelettes des verres  $\text{TiO}_2\text{-BaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\dots$  etc. ont été préparées par trempe [4], mais à partir de méthodes de fusion particulières, tels que le chalumeau à plasma ou le laser de puissance [5].

En 1959, Duwez *et al* [6] ont inventé la technique d'hypertrempe ou dite de « Splat-cooling » : le liquide est projeté par une onde de choc sur un support en cuivre froid, ou il s'écrase en se figeant sous forme de fragments minces. De cette manière a été produit le premier métal vitreux  $\text{Au}_{75}\text{Si}_{25}$  par trempe par Klement *et al* en 1960. Pietrokowsky[7] utilise l'écrasement entre deux pièces métalliques qui se rapprochent brusquement, et cette technique a permis de vitrifier de nombreux verres  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ , et  $\text{V}_2\text{O}_5$ [8]. Une trempe entre deux rouleaux métalliques [9] a permis de vitrifier des systèmes d'oxydes réfractaires [10] pour donner un ruban très fin. Le tableau I.1 suivant résume les différentes techniques de trempe et vitesse de refroidissement ou de trempe ensemble en comparaison avec les processus avec un recuit.

<i>Technique</i>	<i>Vitesse de refroidissement (<math>\text{K s}^{-1}</math>)</i>
Recuit	
Large miroir de télescope	$10^{-5}$
Verre optique	$3 \times 10^{-4}$
Verre ordinaire	$10^{-3} - 10^{-2}$
Trempe à l'air	1 – 10
Trempe liquide	$10^2 - 10^3$
Hypertrempe	$10^5$
Melt-spining	$10^6 - 10^8$

**Tableau I. 1 : Les techniques de trempe et leurs vitesses de refroidissement caractéristiques.**

**• Synthèse par Sol-gel :**

Cette nouvelle technique a été décrite en 1845 [11], et repose sur les réactions de polycondensation. Ensuite, Beaucoup d'autres études ont été menés depuis 1980 sur cette technique sol-gel qui est un procédé permettant la synthèse de verres, de céramiques et de composés hybrides organo-minéraux, à partir de précurseurs en solution. Ce procédé s'effectue dans des conditions dites de chimie douce, à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse. Il est principalement utilisé pour des applications telles que l'encapsulation, l'élaboration de matériaux poreux ou encore pour les dépôts de couches minces. Ce procédé fait appel à des précurseurs moléculaires en solution (essentiellement des alcoxydes métalliques). Ces derniers sont polymérisés en deux étapes : une réaction d'hydrolyse dans un premier temps, conduisant à une solution appelée sol, puis une réaction de condensation conduisant à la formation d'un gel. Selon le mode de séchage, la transition sol-gel peut donner des poudres, des matériaux denses, des aérogels, des fibres ou des couches minces.

L'avantage principal de cette technique de dessèchement du gel est que les matériaux réfractaires, par exemple le système  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  peut être préparé avec une homogénéité à des températures relativement basses par rapport à leur température de fusion. Dans le procédé sol-gel pour l'exemple de gel de silice, on enchaîne des unités monomères  $[\text{SiO}_4]$  pour construire le réseau désordonné de la silice vitreuse [12, 18].

**• Dépôt électrolytique :**

Cette technique utilise les solutions de matériaux désirés pour l'électrodéposition ; les solides non cristallins apparaissent sous forme de couche mince à la surface des anodes. De cette manière par exemple, un film de Ge amorphe peut être déposé sur une cathode de cuivre par l'électrolyse de  $\text{GeCl}_4$  dans le glycol et un film de ( $\sim 30\mu\text{m}$ ) peut être préparé, mais le problème essentiel de cette technique est la contamination par la solution et par la réaction des produits.

**• Elimination du solvant (Réaction chimique) :**

Dans ce cas, un précipité est expulsé d'une solution, ceci est le résultat d'une réaction chimique qui provoque une amorphisation. C'est le cas de l' $\text{As}_2\text{S}_3$  amorphe qui est formé par le passage du gaz  $\text{H}_2\text{S}$  à travers une solution d' $\text{As}_2\text{O}_3$  dilué dans l'acide hydrochlorique. Le produit montre le comportement de transition vitreuse observé dans les verres trempés.

- **Réaction d'amorphisation :**

Un film mince de silice vitreuse peut résulter de l'oxydation anodique du Si, l'utilisation des électrolytes non aqueux prévient la formation des films poreux s'ils sont utilisés. Des systèmes de silicates divers tels que  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  ou  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  peuvent être formés en utilisant les solutions électrolytiques appropriées. L'oxydation thermique de Si avec de l'oxygène sec ou vapeur aux hautes températures peuvent amener à la formation d'un film mince de  $\alpha\text{-SiO}_2$ .

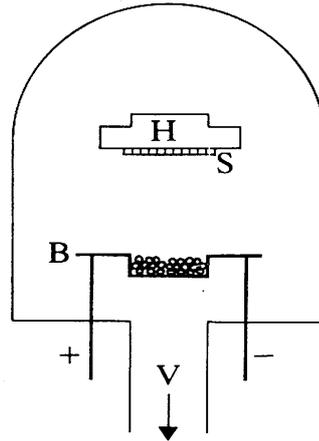
#### **I.2.4.b Formation à partir d'une phase vapeur :**

La formation d'une structure désordonnée se fait par la condensation d'une phase vapeur sur une paroi froide à une température suffisamment basse pour réduire la mobilité des atomes déposés. Les matériaux vitreux obtenus par ces procédés sont généralement sous forme de couche mince ; ils sont appliqués aux métaux, à la silice, au germanium, et aux alliages de métaux et métalloïdes. Deux types de dépôts, réactifs et non réactifs, sont obtenus à partir de diverses techniques :

##### **I.2.4.b.1 Dépôts non réactifs :**

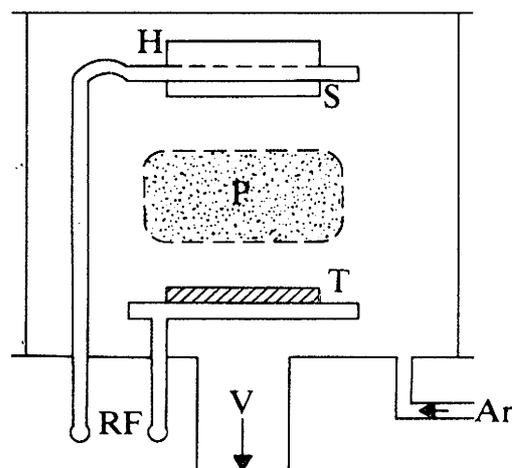
- **Evaporation sous vide :**

Cette technique est simple, la vapeur des matériaux de départ vient se condenser sur un support qui peut être refroidi. L'évaporation se fait sous vide pour éviter la contamination. La figure suivante I.3 montre un exemple typique d'une chambre d'évaporation. Le vide qui peut être créé dans la chambre est de l'ordre de  $10^{-4}$  à  $10^{-6}$  Torr. Les matériaux de départ peuvent être chauffés jusqu'à l'évaporation par plusieurs voies, soit par effet joule, soit par haute fréquence ou bombardement électronique [19]. Le problème majeur de cette technique réside dans les tensions de vapeurs différentes dans le cas de plusieurs composants. On a cherché à y remédier par l'évaporation « flash » à partir des particules de l'alliage ayant la composition déjà voulue, ce qui assure la constance de la composition de la vapeur émise [20].



*Figure I. 3 : Schéma d'une chambre d'évaporation thermique*

- Pulvérisation cathodique « Sputtering »** : le processus de pulvérisation cathodique est plus compliqué que l'évaporation thermique ou sous vide, mais présente l'avantage d'être plus flexible. Il consiste au bombardement d'une cible par des ions positifs avec une haute pression de plasma, provoquant l'érosion du métal, soit atome par atome ou comme de clusters d'atomes, et ultérieurement une déposition d'un film sur un substrat. Lors de l'évaporation, une pression de gaz résiduelle de moins de  $10^{-6}$  Torr est désirable dans la chambre. On peut également appliquer au substrat une tension haute fréquence pour éliminer les charges électriques accumulées et faciliter le dépôt des matériaux diélectriques [21, 22], voir figure I.4.



*Figure I. 4: Illustration schématique d'une pulvérisation cathodique par décharge à haute fréquence(R.F).*

- **Implantation ionique** : c'est une technique qui repose sur la production de plasma sous une pression de gaz, comme le processus de pulvérisation cathodique. Mais au lieu des ions de plasma éjectés de la cible du matériau, c'est la décomposition chimique du gaz lui-même qui conduit à la déposition d'un film solide sur le substrat placé dans le plasma. C'est ainsi que le bombardement par des ions positifs a été utilisé pour insérer en particulier des ions oxygène ou azote dans la surface du silicium [23].

#### I.2.4.b.2 Dépôts réactifs :

Le dépôt d'une phase vitreuse nécessite une énergie d'activation suffisante (thermique ou électrique) pour amorcer la réaction chimique.

- **Dépôts chimique à partir d'une phase vapeur : (Chemical Vapor Deposition)**. Le processus CVD dépend de l'énergie thermique pour l'amorçage de la réaction. Un champ extérieur sera éventuellement appliqué pour servir au chauffage du substrat sur lequel des vapeurs se décomposent. La température utilisée habituellement est de l'ordre de 1000°K. Comme exemple de cette technique, un mélange de  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{PH}_3$  et d'oxygène déposera au contact d'une paroi chaude, une couche mince de verre de  $\text{P}_2\text{O}_5$ - $\text{SiO}_2$  [24, 25, et 26]. Cette technique peut être combinée avec l'utilisation d'un plasma à micro-ondes [27].

- **Pulvérisation réactive** : c'est une autre option offerte par le processus Sputtering, qui introduit d'autres gaz pour réagir avec la cible, c'est ce qu'on appelle « pulvérisation réactive ». Si le gaz comprend  $\text{O}_2$  ou  $\text{N}_2$ , la couche sera constituée par l'oxyde ou le nitrure du métal vaporisé.

- **Dépôts massifs** : On peut obtenir des pièces massives de verres ultra-purs et de haute qualité optique à partir de l'oxydation homogène de mélanges de vapeurs d'halogénures. Par exemple, on peut obtenir un verre de silice massif par frittage visqueux [28], à partir de la réaction d'oxydation suivante :  $\text{SiCl}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{Cl}_2$

Le matériau obtenu nommé « soot » entre 1300 -1600°C est de haute surface spécifique, il est ensuite densifié et converti en cylindre massif. Des halogénures tels que :  $\text{GeCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{BCl}_3$ , et  $\text{POCl}_3$  peuvent être utilisés. Ce procédé est utilisé pour élaborer des verres pour des fibres ou guides d'onde optiques. L'oxydation de  $\text{SiCl}_4$  par  $\text{O}_2$  dans une torche oxyhydrique peut conduire au dépôt massif de silice vitreuse [29] de haute pureté.

**I.2.4.c Formation à partir d'une phase solide :**

L'ordre cristallin d'un matériau solide peut être endommagé ou détruit par un processus d'amorphisation. Le désordre peut être obtenu par l'action des radiations ou les actions mécaniques :

- **Action des radiations :** Le bombardement de cristaux par des particules de hautes énergies (particule  $\alpha$ , rayon  $\beta$  ou neutrons rapides) peuvent déloger de leur sites, de manières irréversibles, les atomes du réseau cristallin [30], avec formation de défauts dans le réseau, qui par effet de cumul conduise à une structure amorphe. Les différentes variétés cristallines de  $\text{SiO}_2$  sont transformées en une même phase amorphe [31]. La transition cristalline-amorphe peut résulter d'une irradiation naturelle. Certains minéraux qui possèdent la forme extérieure des cristaux, sont en fait amorphes. Ces matériaux sont nommés « métamictes », ils possèdent des éléments radioactifs comme l'uranium et le thorium, et quelquefois à l'état de traces seulement. Au cours d'une ère géologique, ils sont rendus amorphes par la décomposition radioactive de l'uranium ou du thorium. Par exemple, la thorite  $\text{ThSiO}_4$  ou la gadolinite sont amorphes suite à un bombardement subi au cours des âges.

- **Action mécaniques :**

- Amorphisation par cisaillement : Un solide cristallin est rendu amorphe par l'action d'un broyage mécanique ou les contraintes de cisaillement appliquées peuvent conduire à un verre [32]. Le quartz, la cristobalite, les chalcogénures d'arsenic et de germanium(S, Se, Te), ou le sulfure de germanium sont susceptibles de subir cette forme de transformation.

- Transformation par onde de choc : Les ondes de chocs produits par explosion peut causer l'amorphisation. Les verres produits par un effet de choc sans fusion sont nommés « diaplectiques », ils conservent les limites des cristaux originels sans des points d'écoulement. Les premiers verres de silice  $\text{SiO}_2$  diaplectiques obtenus en laboratoire [33] ont été soumis à des pressions supérieures à 350 Kbar par une explosion, mais des pressions supérieures entraineraient un effet de fusion [34, 35].

### I.2.5 Structure du verre :

L'histoire du verre est paradoxale : bien qu'il soit l'un des plus anciens matériaux utilisés, sa structure n'est pas encore parfaitement connue. Ce n'est qu'en 1932 qu'une première théorie fut développée par Zachariasen : la théorie du réseau aléatoire. Les hypothèses sur la structure du verre sont ainsi regroupées en deux grands courants :

- les modèles atomistiques. Le plus connu est celui de Zachariasen, qui définit le verre comme un réseau continu.
- les modèles basés sur des considérations cinétiques de transformation de phase.

#### *\*La théorie du réseau aléatoire*

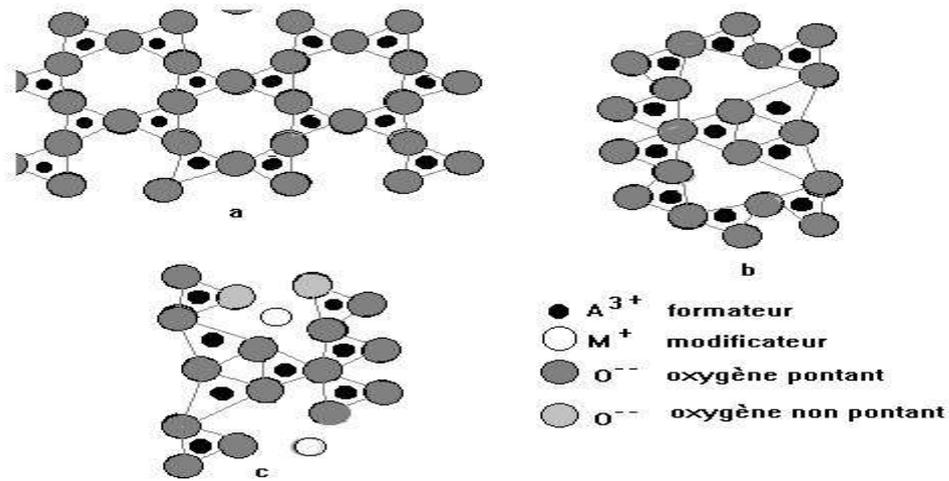
Cette théorie est basée sur un raisonnement empirique. Le postulat de départ suppose que le verre est un réseau tridimensionnel et que sa structure est composée de liaisons de polyèdres. La structure de base du réseau est donc le tétraèdre silicium-oxygène ; le silicium est connecté à 4 atomes d'oxygène. Et Zachariasen a défini des critères pour joindre les polyèdres pour que ce réseau s'apparente à ce lui d'un cristal. Un oxyde doit ainsi satisfaire les règles suivantes :

1. Chaque atome d'oxygène est lié au plus à deux cations.
2. Le nombre d'atome d'oxygène autour de chaque cation est trois au quatre.
3. Le polyèdre oxygène ne peut avoir que des sommets occupés et non des arêtes ou des faces.
4. Au moins trois sommets doivent être partagés avec d'autres polyèdres.

Outre ces quatre critères, trois autres règles, qui sont rappelées par Shelby, furent définies par Zachariasen pour des verres plus complexes [36]. ces travaux furent complétés par ceux de Warren pour aboutir à la structure du verre présentée sur la figure I.5 [37].

L'avantage de cette théorie est qu'elle permet d'expliquer de nombreuses propriétés du verre.

Elle se vérifie pour les verres à base d'oxydes ( $\text{SiO}_2$ ) mais pas pour d'autres types de verres comme les verres composés de titane. Néanmoins cette approche a prévalu pendant de nombreuses années dans le monde scientifique malgré son manque de généralité.



**Figure I.5 : Schématisation en deux dimensions d'un verre de formule  $A_2O_3$  d'après Zachariasen a) Formule cristalline –b) verre monocomposant (Forme vitreuse) –c) verre multicomposant ([39])**

### **\*La théorie cinétique**

La seconde théorie, dit *cinétique*, est basée sur les conditions de formation du verre et sur les liaisons interatomiques, tout comme la théorie précédente, elle repose sur des règles empiriques.

Le point de départ de cette théorie est la suivante : les liaisons covalentes, qui définissent la longueur des liaisons et l'angle ne sont pas compatibles avec les arrangements aléatoires d'atomes dans le verre. Selon cette théorie, les propriétés des silicates ne reposent pas sur la nature des ions du réseau mais sur les liaisons interatomiques. La connections entre la vitrification et les liaisons interatomiques dans la structure permet de déduire les propriétés du verre [38].

Cette dernière théorie amène à conclure que toutes les substances amorphes appartiennent à la famille des verres.

En conclusion, ces deux théories ne sont pas contredites par les mesures expérimentales et permettent d'expliquer la variation des propriétés des verres en fonction de leur composition.

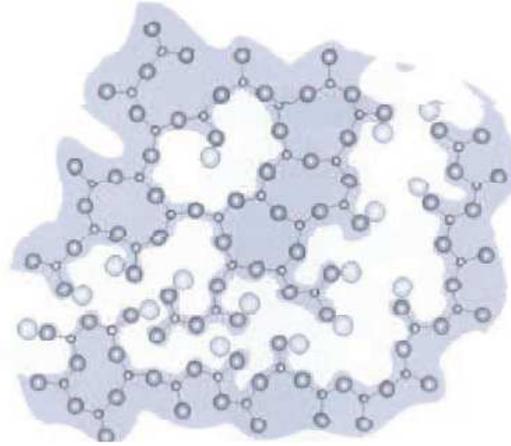
### I.3 Généralités sur les verres d'oxydes :

La structure des verres peut être étudiée à différents niveaux. Les méthodes traditionnelles de diffraction et de spectroscopie ont permis de mettre en évidence un ordre à courte distance au niveau de la première sphère de coordination qui, dans la majorité des cas, est similaire à celui des phases cristallisées correspondantes. Mais les verres sont dépourvus d'ordre à longue distance : ils ne possèdent pas l'arrangement périodique des atomes caractéristique du cristal. Entre ces deux limites, se situe la zone communément appelée « ordre à moyenne distance » sur laquelle portent toujours beaucoup d'études. Cette échelle de distance est déterminante dans la compréhension des mécanismes de diffusion ionique car c'est dans ce domaine que les ions peuvent interagir. C'est également celle qui va voir intervenir les mécanismes réagissant les propriétés physiques du verre (optiques, mécaniques).

La description microscopique la plus ancienne du verre, proposée par Zachariasen et introduite ci-dessus [40] a été reprise par Warren [2]. Elle considère l'existence d'une structure qui, pour des verres d'oxydes, suppose un enchaînement désordonné des chaînes de formateurs et une distribution aléatoire des cations modificateurs. Pour cette raison ce modèle est appelé Random Network Model.

Mais cette description a été, par la suite, mise en défaut sur les verres d'oxydes contenant des modificateurs. En effet, des simulations de dynamique moléculaire [41, 42] en accord avec les données expérimentales de diverses techniques telles que l'absorption X (XAFS) [43] et la RMN MAS [44] ont montré l'existence d'une micro ségrégation des modificateurs. Ainsi, les alcalins ou les alcalino-terreux forment des canaux liés au réseau par des oxygènes non pontants. Proposé par Greaves et prenant en compte ces résultats, ce modèle peut être exploité pour décrire la conductivité ionique. Il s'applique dans le cas d'un verre ayant un réseau silicaté et contenant des alcalins : le modèle du réseau modifié aléatoirement (MRN : Modified Random Network) [45].

La figure I.6, représentant ce réseau, met en évidence l'existence de zones riches en modificateurs. Des chemins de percolation disponibles à la migration des modificateurs peuvent être déterminés par connexion des oxygènes non pontants. On peut ainsi identifier les limites des chemins de conduction.



**Figure I.6 : Représentation de la structure des verres selon le modèle de Réseau Modifié Aléatoirement (MRN) [9] : les grands cercles sombres représentent les atomes d'oxygènes, les petits les atomes formateurs et les grands cercles clairs modificateurs**

### I.3.1 De la silice au verre courant :

La silice peut donc avoir la structure d'un verre. Cependant il ne s'agit pas d'un matériau d'usage courant, car sa température de fusion,  $T_f$ , est élevée :  $1850^{\circ}\text{C}$ . Un verre courant est une silice modifiée de la façon suivante :

- Pour abaisser la température de fusion jusque vers  $1100$  à  $1300^{\circ}\text{C}$ , on mélange la silice (en fait du sable), à un « fondant ». en effet on sait que l'ajout d'un second matériau a souvent l'effet d'abaisser la température de fusion (c'est ainsi que l'eau salée reste liquide au-dessous de  $0^{\circ}\text{C}$ ). ce second matériau, appelé « fondant » est pour le verre à base d'alcalin, le plus souvent de sodium Na, parfois de lithium ou de potassium. L'ajout de soude, sous forme  $\text{Na}_2\text{O}$  va donc permettre d'abaisser la température de fusion du mélange.
- Pour donner au verre de propriétés spécifiques de couleur, de transparence, de dureté, de résistance mécanique, de résistance aux attaques chimiques (ou simplement à l'humidité), etc.. on ajoute à la composition verrière le mélange qui se retrouve au sein du verre sous forme d'oxydes.

A titre d'exemple, la composition d'un verre courant pourra être la suivante :

$\text{SiO}_2$ : 73%	$\text{NaO}$ : 13.7%	$\text{K}_2\text{O}$ : 0,4%
$\text{CaO}$ : 10.6%	$\text{MgO}$ : 0.3%	$\text{Al}_2\text{O}_3$ : 1,8%

Il s'agit la d'un verre silico-sodocalcique car ses trois principaux constituants sont la silice, la soude et la chaux.

**I.3.2 Verres d'oxydes :** C'est la catégorie la plus importante des verres inorganiques ; les principaux verres sont les silicates, ils représentent plus de 95% du tonnage des verres produits industriellement.

**I.3.2.a Verre à un composant (formateurs de réseau):**

- Verre de silice ( $\text{SiO}_2$ ): la silice occupe une position remarquable du fait de sa composition, parmi les formateurs à un constituant. Le verre de silice comme on a déjà décrit précédemment a une température de fusion très élevée ( $1710^\circ\text{C}$ ) ce qui rend son élaboration très difficile, mais aussi surtout à cause de la viscosité très élevée ( $10^5\text{Pa.s}$ ) du liquide à cette température, ce qui conduit pratiquement à des opérations d'affinage très laborieuses. La silice vitreuse appelée aussi « quartz fondu » a une structure à base de tétraèdre  $\text{SiO}_4$  formant un réseau désordonné ; elle a des propriétés exceptionnelles, et présente en plus de son caractère réfractaire, une excellente résistance aux agents chimiques (sauf l'acide fluorhydrique et les alcalins), un faible coefficient de dilatation ( $\sim 0,5 \times 10^{-6}$ ) qui lui procure une excellente résistance aux chocs thermiques, une bonne transparence aux rayonnements et une grande inertie chimique.

De part ses propriétés optiques, le verre de silice est utilisé pour les gaines d'éléments chauffants, les ampoules de lampes halogène, les pièces d'optiques pour l'ultra-violet et le proche infrarouge, les récipients pour la préparation des semi-conducteurs et les hublots de la navette spatiale.

La silice peut être obtenue par fusion de matières premières telles que le sable ou des grands cristaux de quartz naturels. Avec du sable, on obtient généralement un produit translucide, puisque le liquide renferme des bulles très difficile d'extraire, par contre, si on utilise des cristaux de quartz purs, on obtient un verre non diffusant utilisé particulièrement en optique. Il semble que la production industrielle du verre de silice ait connu un grand développement avec l'élaboration des dispositifs de chauffage électrique : arcs, résistors au carbone et fours à induction équipés d'inducteurs en carbone, molybdène, ou tungstène.

D'autres techniques nouvelles d'élaboration ont permis de remédier aux grandes difficultés rencontrées avec les méthodes vues précédemment. Parmi celles-ci, on peut citer celle de J.F.Hyde de la société Corning, créée en 1934. Il a démontré qu'on peut obtenir de la silice en vaporisant du chlorure de silicium liquide dans la flamme d'une torche de soudeur, on peut ainsi récupérer « une suie » de silice extrêmement fine, et par un traitement thermique

de cette poudre et frittage, on peut ultérieurement produire des pièces massives. Avec une technique similaire, on a pu élaborer à partir de l'état gazeux de la silice et de l'oxyde de titane, qui ont permis de façonner les hublots de la navette spatiale, lui permettant de résister aux énormes chocs thermiques consécutifs à la rentrée dans l'atmosphère terrestre. De même on a pu réaliser ainsi le miroir du télescope spatial Hubble. Mais la principale application du verre de silice et surtout la silice hyper-pure réside dans la production des fibres pour les télécommunications [46].

En 1939, une autre méthode très différente de synthèse de silice transparente a été élaboré au sein de la même société Corning par H.P.Wood et M.E. Nordberg appelé le procédé VYCOR. Une fonte du système  $\text{SiO}_2\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{Na}_2\text{O}$  donne lieu à une séparation de deux phases interconnectées en se refroidissant. L'une riche en silice a la composition suivante : 95%  $\text{SiO}_2$ , 4%  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 1%  $\text{Na}_2\text{O}$ , l'autre phase est un borosilicate de sodium qui est facilement soluble dans l'acide sulfurique. Le verre de ce système est élaboré après formage avec les méthodes conventionnelles d'élaborations. On traite ce verre par l'acide pour extraire la phase soluble de borosilicate de sodium et la phase restante riche en silice se consolide par le traitement de frittage qui se fait à des températures entre  $900\div 1200^\circ\text{C}$ . Cette technique ne peut être utilisée que pour des objets à parois minces.

- Verre de  $\text{B}_2\text{O}_3$  : L'anhydre borique est un oxyde qui donne facilement du verre au refroidissement, mais au contraire, l'état cristallisé est très difficile à obtenir dans des conditions normales. La structure de base de ce verre est l'unité triangulaire ( $\text{BO}_3$ ). Des études du diagramme de rayons X [47, 48] ont montré que l'enchaînement de ces trois unités ( $\text{BO}_3$ ) constitue des groupements boroxols ( $\text{B}_3\text{O}_6$ ), ces derniers forment alors un réseau irrégulier. Ce verre est hygroscopique, c'est pourquoi, il n'est jamais utilisé seul mais entre dans de nombreuses compositions vitreuses industrielles.

- Verre de  $\text{P}_2\text{O}_5$  : L'anhydre phosphorique montre une aptitude facile à la vitrification au refroidissement et satisfait aussi aux conditions relatives aux réseaux de Zakariasen. Sa structure est base de tétraèdres ( $\text{PO}_4$ ) distordus, et l'une de ses quatre liaisons est double. Il ne peut être utilisé seul à cause de sa très grande hygroscopicité.

- Verre de  $\text{GeO}_2$  : Cet oxyde existe sous deux formes cristallines : la première est de type rutile qui est stable jusqu'à la température de  $1049^\circ\text{C}$  avec une coordinance 6, et une deuxième de type quartz avec une coordinance 4, qui est stable au dessus de la dernière température jusqu'à la température de fusion  $1116^\circ\text{C}$ . C'est avec le deuxième type qu'on

obtient facilement un verre au refroidissement. La structure vitreuse se fige en donnant une structure qui ressemble beaucoup à celle du verre de silice, qui est à base de tétraèdres ( $\text{GeO}_4$ ) et chaque tétraèdre est relié à quatre autres tétraèdres. La distance interatomique Ge-O est de 0,174nm et l'angle Ge-O-Ge moyen est de  $133^\circ$  [49]. Ce verre solide a une structure beaucoup plus solide que celle du verre  $\text{B}_2\text{O}_3$ , mais moins solide que celle du verre de silice, car la liaison Ge-O est plus faible.

### **I.3.2.b Verres à deux composants :**

Des recherches poussées pour le développement de la technologie des conducteurs optiques (photoniques) ont conduit à préparer des verres binaires hyper purs dont l'indice de réfraction encadre celui de la silice. Ces verres sont synthétisés dans les systèmes suivants:  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ ,  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ , et  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  ; et soit par fusion directe, soit par hydrolyse en phase vapeur des halogénures correspondants. Les verres binaires du système  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  présente un coefficient de dilatation voisin de zéro, ils sont utilisés pour la confection des miroirs de télescopes rigides et thermiquement stables.

### **I.3.2.c Verres formés par l'association des formateurs avec d'autres oxydes :**

Cette catégorie regroupe la grande majorité des verres d'oxydes usuels. L'association de divers oxydes permet de modifier considérablement la structure des verres et obtenir ainsi des propriétés très différentes. La structure associée à ces verres multi-composants est impossible à définir, et les méthodes de caractérisation qui existent ne permettent que l'étude de certains cas particuliers. On comprend donc, qu'on ajoutant des modificateurs de réseau, on ne connaît pas exactement la distribution des cations modificateurs dans les trous du réseau, même si des indications existent et qu'elle n'est pas aléatoire comme le voudrait l'hypothèse de Zachariasen. De la même façon, les diverses méthodes employant des sondes donnent très peu de renseignements sur la coordinance d'autres cations.

Il existe des verres technologiques qui contiennent un nombre important de composants souvent compris entre 10 à 20 ; ce nombre peut être intentionnels ou bien provenir des impuretés contenues dans les matières premières. Mais par souci d'interprétation et de simplification, on utilise des verres modèles qui sont formés par 2, 3, 4, etc composants. Ce nombre réduit facilite l'étude de ces systèmes et permet d'évaluer l'influence des différents oxydes. C'est ainsi par exemple l'étude du diagramme ternaire  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$  présente des

données très précieuses sur les verres industriels silico-sodo-calciques qui dérivent de ce dernier par adjonction de nombreux composants secondaires.

Généralement, on classe les différents verres suivant le ou les formateurs principaux, et donc, on peut avoir les verres suivants :

- Les verres sodocalciques ou de silicates : c'est la famille dont l'usage est le plus répandu (bâtiments, transports, éclairages), elle représente plus de 90% de verres produits à cause de leur faible coût de matières premières et la température modérée d'élaboration.

- Les verres de plomb : ces verres sont largement utilisés dans la verrerie d'art, ainsi que l'optique instrumentale. On exploite leur propriétés d'absorption des rayonnements  $\gamma$  ou X et on réalise avec des écrans de protection pour la radioscopie, les hublots d'observation pour l'industrie nucléaire, les enveloppes des tubes à rayons cathodiques pour l'absorption des rayons X émis par l'anticathode.

- Les verres borosilicates du système  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$  : sont employés principalement en chimie et pharmacie et pour les arts culinaires (Pyrex, Vycor) à cause de leur bonne résistance chimique et de faible coefficient de dilatation (Grande résistance aux chocs thermiques).

- Les verres boroaluminates du système  $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  : appelés verres « Cabal » sans ions alcalins, ils possèdent une résistivité élevée et trouvent une application en électrotechnique.

- Les verres de phosphates : malgré leur faible résistance hydrolytique, ils ont un intérêt économique à cause de leurs propriétés optiques. On peut leur introduire des quantités importantes de fer dans leur composition, ce qui permet d'absorber le proche infrarouge sans que leur transparence ne soit affectée dans le visible [50]. Donc, on réalise avec ce type de verres, des filtres pour objectifs de projection cinématographique qui ont l'avantage d'éviter l'échauffement de la pellicule. On produit aussi avec des verres de phosphates sans inclusions des lasers de grande puissance.

### I.3.3 Classification des verres d'oxydes selon Zachariasen :

Il existe plusieurs façons de classer les verres. Zachariasen [51] s'est particulièrement intéressé aux oxydes. En effet, il a montré qu'un oxyde formant un verre devrait satisfaire plusieurs règles :

- L'échantillon contient un pourcentage suffisant de cations entourés par des tétraèdres ou par des triangles d'oxygène.
- Ces tétraèdres (cas du Silicium...) ou ces triangles n'ont de commun que les sommets.
- Certains atomes d'oxygène ne sont simplement liés qu'à deux de ces cations et ne forment pas de nouvelles liaisons avec d'autres cations.

Le tableau I.2 donne la classification des principaux oxydes dans la pratique :

Oxydes formateurs		Oxydes intermédiaires		Oxydes modificateurs	
Symbole	Electronégativité du cation	Symbole	Electronégativité du cation	Symbole	Electronégativité du cation
SiO <sub>2</sub>	1,8	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,5	Li <sub>2</sub> O	1,0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,9	PbO	1,8	Na <sub>2</sub> O	0,9
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,1	ZnO	1,5	K <sub>2</sub> O	0,8
GeO <sub>2</sub>	1,8	CdO	1,4	Rb <sub>2</sub> O	0,8
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,0	TiO <sub>2</sub>	1,5	Cs <sub>2</sub> O	0,7
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,6			CaO	1
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,0			La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,2

**Tableau I.2 : Classifications des oxydes selon Zachariasen et électronégativité du cation correspondant [51].**

Zachariasen définit trois types de cations selon le rôle qu'ils jouent dans la structuration du réseau vitreux :

Les cations formateurs de réseau ont une électronégativité plus élevée que celle des cations modificateurs. La liaison entre un oxygène et un cation formateur sera donc plus covalente que celle entre un oxygène et un cation modificateur. Ces cations ont un rôle de polymérisation du réseau.

Les cations modificateurs de réseau ne constituent pas directement le réseau vitreux. Ils le dépolymérisent en rompant les liaisons entre les triangles ou les tétraèdres.

Les cations intermédiaires peuvent avoir un rôle de formateur ou de modificateur de réseau en fonction de la composition du verre.

### I.3.4 Classification des verres silicatés [41] :

Dans le composé  $\text{SiO}_2$ , une même unité de base est observée quelle que soit sa forme : cristalline (quartz, tridymite, cristobalite, coésite, stishovite) ou vitreuse (silice). Tous ces matériaux sont constitués de tétraèdres  $\text{SiO}_4$ , reliés en leurs sommets par les atomes d'oxygènes dits « pontants ». Rigoureusement on devrait noter  $\text{Si}(\text{O}_{1/2})_4$  ces tétraèdres pour signifier que chaque oxygène appartient à deux tétraèdres (figure I.7. a). Leurs enchainements forment un réseau vitreux à 3 dimensions, ordonné et périodique dans le cas du cristal, (figure I.7. c). La trempe opérée à partir de l'état liquide fige la structure dans une configuration spatiale désordonnée, (figure I.7.b). Il en résulte une distribution des angles Si-O-Si et des longueurs de liaisons Si-O beaucoup plus large que dans leurs analogues cristallins.

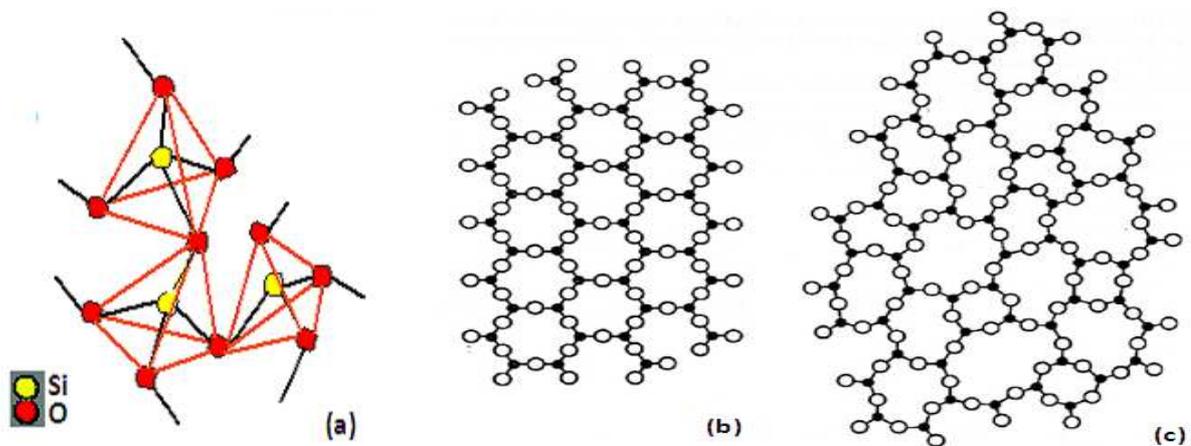
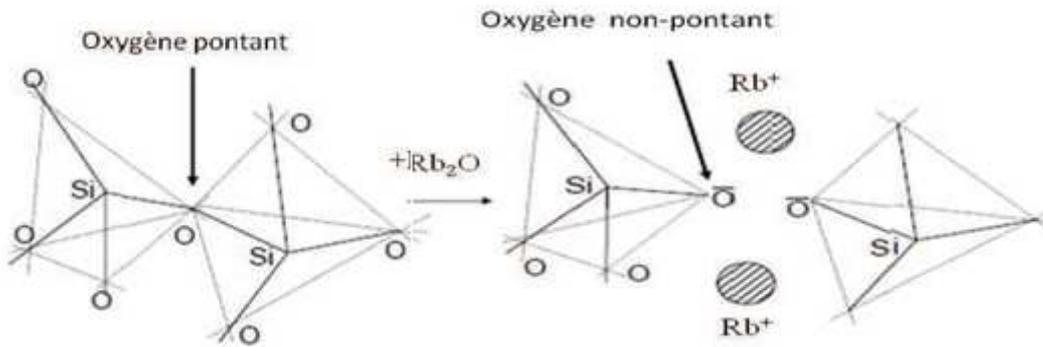


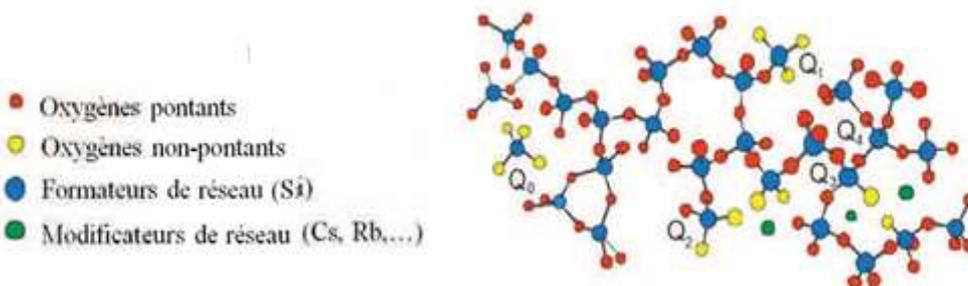
Figure I.7 : a) tétraèdres  $\text{Si}(\text{O}_{1/2})_4$  reliés par des oxygènes pontants. B) Représentation plane d'un réseau désordonné de  $\text{SiO}_2$ . C) Représentation plane d'un réseau ordonné de  $\text{SiO}_2$  (Quartz).

Lorsqu'on ajoute à la silice  $\text{SiO}_2$  un oxyde non formateur tel que par exemple  $\text{Rb}_2\text{O}$ , les oxygènes supplémentaires introduits viennent participer au réseau en provoquant la rupture d'un certain nombre de liaisons (figure I. 8).



**Figure I.8 : Rupture d'un pont Si-O par adjonction d'une molécule de modificateur  $\text{Rb}_2\text{O}$**

Au cours de la fusion qui aboutit à la formation du verre, le réseau primitif de  $\text{SiO}_2$  se trouve donc progressivement dépolymérisé, et pour des raisons électrostatiques évidentes les cations se logent au voisinage des liaisons rompues. Nous sommes alors en présence de deux types d'oxygènes : les uns liés à deux Si sont dits *oxygènes pontants*, les autres liés à un seul Si sont dits *oxygènes non pontants* (*NBO pour Non-Bridging Oxygens* dans la nomenclature internationale).



**Figure I.9 : Schéma d'un verre de silicate ou les différents types d'arrangements tétraédriques ( $Q_0$ ,  $Q_1$ ,  $Q_2$ ,  $Q_3$  et  $Q_4$ ) sont montrés.**

Généralement, la communauté des spectroscopistes utilise pour décrire de tels réseaux la notation «  $Q_n$  ». Une entité  $Q_n$  représente un tétraèdre ( $SiO_4$ ) qui possède  $n$  oxygènes pontants et  $4-n$  oxygènes non-pontants (figure I.9).

#### I.4 Composition et applications de quelques verres d'oxydes :

Les verres de silice sont les plus importants ; ils constituent la majorité des verres pour les applications usuelles (bâtiment, transports, éclairage...). Le tableau I.3, contient les compositions moyennes de quelques types de verres courants,

Les verres à base de borates ont un intérêt théorique : ils ont fait l'objet de très nombreux travaux à cause de leur température d'élaboration moins élevée que celle des silicates, ce qui les rend plus accessibles à de nombreuses techniques expérimentales.

	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	BaO	MgO	PbO	ZnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
- Verre plat: à glace et à vitre	72,5		1,5		13	0,3	9,3		3			0,1
- Verre à bouteilles	73		1		15		10					
- Verre pour ampoules électriques	73		1		16	0,6	5,2		3,6			0,05
- Borosilicate (Pyrex)	80,6	12,6	2,2		4,2		0,1		0,05			0,05
- Aluminosilicate (fibres)	54,6	8,0	14,8		0,6	0,6	17,4		4,5			
- Verre «cristal»	55,5					11,0				33		
- Verre d'optique (flint lourd)	28				1	1				70		
- Verre pour lampes à sodium		36	27					27	10			
-Verre protection contre radiations	29							9		62		
- Verre résistant à HF			18	72							10	

**Tableau I.3 : Composition (en % pondéral) de quelques verres industriels**

Les verres de borosilicates du système  $SiO_2$ - $B_2O_3$ - $Na_2O$  sont employés principalement en chimie et pour un usage domestique (Pyrex, Vycor) à cause de leur bonne résistance chimique et de leur faible coefficient de dilatation (résistance au choc thermique).

Les boroaluminates du système  $CaO$ - $B_2O_3$ - $Al_2O_3$  verres « Cabal » sans ions alcalins possèdent une résistivité élevées et trouvent des applications en électrotechnique.

Les verres à base de phosphates seuls, n'ont pas d'application pratique mais ont été très étudiés par chromatographie, cette technique permettant la séparation et l'analyse des divers anions constituant le réseau.

Les verres de germanates sont utilisés pour la transmission dans l'infra rouge moyen, mais, du fait de leur coût, présentent surtout un intérêt théorique. Ils ont une structure similaire à celle des silicates et sont étudiés parallèlement.

Les verres de vanadates ont des propriétés semi-conductrices. Les verres de titanates, molybdates ont un intérêt académique.

Les verres tellurates et les verres d'aluminates ont des propriétés de transmission dans l'IR intéressantes.

La structure de ces différents verres est inconnue dans le détail, les diverses méthodes d'analyse connues ne permettent qu'une vue fragmentaire. L'association de plusieurs techniques est nécessaire pour faire une approche structurale et identifier les groupements chimiques présents.

La distribution des cations modificateurs dans les interstices du réseau formateur n'est pas bien connue. Cependant des renseignements indiquent qu'elle n'est pas aléatoire. Des études par diverses méthodes employant des sondes permettent de déterminer la coordinence des cations.

### **I.5 Relations propriétés- composition :**

Du fait de leur structure non cristalline, les verres possèdent un certain nombre de propriétés caractéristiques.

La dépendance de la température est typique, ils ne possèdent pas de point de fusion net, mais par élévation de la température ils se ramollissent progressivement en donnant naissance à un liquide de moins en moins visqueux. Les caractéristiques mécaniques changent progressivement et l'on passe sans discontinuité d'un solide élastique à un liquide visqueux.

Ce sont des solides hors équilibre, ils possèdent un excédent énergétique variable, d'où l'importance de l'histoire thermique et des conditions de stabilisation dans la définition précise de certaines propriétés.

Les propriétés sont de deux types :

- Celles qui sont liées à la structure et aux impuretés telles que les propriétés de transport (conductivité électrique, conductivité thermique) et les différentes « pertes » (diélectriques, viscoélastiques).
- Celles qui dépendent seulement de la composition c.-à-d, en premier lieu de la nature des atomes et des interactions avec les premiers voisins : par exemple la densité, les constantes élastiques, la chaleur spécifique, la permittivité diélectrique, etc. Ces propriétés sont souvent peu sensibles à l'ordre à longue distance et restent voisines de celles des cristaux de composition analogue.

Pour des propriétés insensibles à la structure, des relations d'additivité ont été proposées. Ces relations traitent le verre comme un mélange de composants qui contribuent indépendamment à la propriété. Cette pratique est courante dans le cas des verres d'oxydes ou pour des raisons pratiques on cherche souvent à prévoir par le calcul les propriétés d'un verre complexe à partir de sa composition :

Une propriété X est exprimée par exemple sous la forme :  $X = \sum C_i X_i$

$C_i$  : coefficient de pondération qui déterminent la proportion de chaque composant.

$X_i$  : facteurs représentant la contribution d'un composant donné à la propriété X.

On utilise souvent les formules du type  $X = A + \sum C_i X_i$

On utilise aussi des expressions plus compliquées (logarithmiques, etc.,...).

Le verre ne doit pas être considéré comme un agrégat de ces différents oxydes qui perdent leur individualité lors de la formation du verre mais comme une solution solide complexe.

En réalité de telles expressions ne sont que des formules d'interpolation, les coefficients  $X_i$  étant établis à partir de séries importantes de verres. Souvent d'ailleurs la validité des coefficients  $X_i$  est limitée à des intervalles bien déterminés ou bien subordonnée à une classe de verres déterminée (par exemple les borosilicates ou les verres contenant PbO, etc.,...).

Oxyde	Volume spécifique : $v$ $10^6(\text{m}^3\text{kg}^{-1})$	Coefficient de dilatation linéaire $\alpha$ $10^8(\text{K}^{-1})$	Module d'Young $E$ $10^{-8}(\text{Nm}^2)$	Capacité calorifique $C_p(\text{J kg}^{-1}\text{K}^{-1})$	Conductivité thermique $K_T$ $10^3(\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1})$
SiO <sub>2</sub>	4,35	2,67	7,0	8,00	12,85
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,26	0,33	-	9,51	6,66
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3,92	6,67	-	7,96	-
Li <sub>2</sub> O	-	6,67	-	-	-
Na <sub>2</sub> O	3,85	33,3	6,1	11,2	5,40
K <sub>2</sub> O	3,57	28,33	4,0	7,78	2,44
MgO	2,63	0,33	4,0	10,21	24,79
CaO	3,03	16,67	7,0	7,96	13,27
BaO	1,43	10,0	7,0	2,81	1,93
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,44	16,67	18,0	8,68	15,57
TiO <sub>2</sub>	-	13,67	-	-	-
ZnO	1,69	6,00	5,2	5,22	8,46
PbO	1,04	13,0	4,6	2,14	3,18

**Tableau I.4 : Exemple de facteurs  $X_i$  pour le calcul des propriétés**

**de verres d'oxydes à partir de la composition**

**Bibliographies**

- [1] [htt : www.prisme verre.com/dégnition.htm](http://www.prisme-verre.com/dégnition.htm)
- [2] J. Zarzycki, « les verres et l'état vitreux », ed. Masson (1982).
- [3] J.M. Saiter, A. Assou, J. Grenet et C. Vautier, *Quantification of relaxation processes in amorphous materials*. Phil. Mag., **64** (1991), 13.
- [4] P.T. Sarjeant & R. Roy, “*Reactivity of Solids* », Edition J.W. Mitchell (Wiley) (New-York), (1969) 725-733.
- [5] L.E. Topol & A. J. Happer, J. Non. Cryst.Solids, 15, (1974) 116.
- [6] Pol. Duwez, R.H.Willems & W. J. Klement, J. Appl. Phys, 31 (1960) 1136.
- [7] P. Pietrokowsky, “*Novel mechanical device for producing rapidly cooled metals and alloys of uniform thickness*”, Rev. Scient. Instrum, 34, (1963) 445-446.
- [8] P.T. Sarjeant & R. Roy , J.Am. Cer,Soc, 50 (1967) 500.
- [9] T. Suzuki & A. Anthony, Mat, Res, Bull,,9 (1974),745.
- [10] J. Coutures, F. Sidieude, A. Rouanet, M. Foex, Revcoleuschia & R. Collongues, Rev. Int Hautes Temp. et Refr, 11 (1974) 263.
- [11] J. J. Ebelmen, Séance de l'académie des sciences du 25-08-1845.
- [12] C. J. Brinker & G.W. Scherer, Sol-Gel Science Academic Press, New-York, 1990.
- [13] M. Prassas, J. Phalippou & J. Zarzycki, “*Synthesis of monolithic silica gels by hypercritical solvent evacuation*”, J, Mater Sci, 19 (1984) 1656.
- [14] T. Woigner, J. Phalippou & M. Prassas. Glasses from aerogels. Part 2 : “*The aerogel-glass transformation*”, J, Mater Sci, 25(1990) 3111.
- [15] J. Frenkel, “*Viscous flow of crystalline bodies under the action on surface tension*”, J. Phys,(Moscow) 9(5), (1945) 385-391.
- [16] G.W. Scherer, “*Sintering of low-density glasses*”, J. Am. Ceram, Soc, 60(5-6), (1977) 236-246.

- [17] C. Sanchez & F. Babonneau, « *Matériaux hybrides* », Masson. Paris (1996).
- [18] J. Livage, « *Les procédés Sol-gel* », Verre 6 (5), (2000) 12-16.
- [19] L. Holland, “*Vacuum deposition of thin film*”, Wiley, (N,Y,) (1956).
- [20] N.S. Platakis & H.C.Gatos, J. Electrochem.Soc, 123, (1976) 1409.
- [21] G.S. Andertson, W.N. Mayer & G.K. Wehner, J. Appl. Phys, 33 (1962) 2991.
- [22] P.D. Davidse & I, Maissell, J. Appl. Phys,37 (166) 574.
- [23] Y. Wada & M. Ashikawa, Jap. J. Appl,Phys,, 15 (1976) 1725.
- [24] W. Kern, “*Chemical vapor deposition systems for glass passivation of integrated circuits*”,*Solid, State, Technol,*, 18 (12), (1975) 25-33.
- [25] W. Kern, G. L. Schnable & A. W.Fischer. RCA Review, 37 (1976) 3.
- [26] W. Kern & R,S, Rosler, J. Vac. Sc, Technol, 14 (1977) 1082.
- [27] D.R. Secrist & J.D. Mackenzie, Ceramic Bull, 45 (1966) 784.
- [28] G.W. Scherer, J. Am. Cer, Soc, 60 (1977) 236.
- [29] R.H.Dalton & M.E. Nordberg, U.S. Patent, 2, 239, 551, (1941).
- [30] C. Mazières, « *Les solides non cristallins* », Presses Universitaires de France (1978).
- [31] W. J. Primak, J.Phys. Chem. Soc, 13 (1960) 276.
- [32] R. Roy, J. Classification of non crystalline solids, J. Non-Cryst. Solids 3 (1970) 33-40.
- [33] P.S. De Carli & J.C. Jamieson, “*Formation of an amorphous form of quartz under shock conditions*”, *J, Chem, Phys,*, 31, (1959) 1675-1676.
- [34] D. Stoffler, Fortschr. Mineral, 51 (1974) 256.
- [35] D. Stoffler, in: *Natural Glasses*, L.D Pye,, J.G. O’Keef & V.D. Frechette (Eds), North-Holland, Amsterdam (1984) 465-502.
- [36] Shelby, J.E. "Introduction to Glass Science and Technology", Ed. Royal Society of Chemistry, (1997).
- [37] Warren, B.E. J. of Applied Physics. **13**, 602, (1942).

- [38] Smekal, A. J. Soc. Glass Technol, **35**, 411, (1951).
- [39] Zachariasen, W. H. Journal of Am. Chem. Soc. **54**, 3841 (1932). SCHOLZE, H. **Le verre**, Institut du Verre, Paris, 1969, (a) p, 8, (b) p, 94, (c) p, 78, (d) p, 186 SCHOLZE, H., **Le verre** : nature, structure et propriétés, Institut du Verre, Paris 1969, ZARZYCKI, J., Les verres et l'état vitreux, Masson, Paris, 1982.
- [40] W.H. Zachariasen, J. Am. Chem. Soc. **54** (1932), 3841-3851.
- [41] C. Huang et A.N. Cormack, *The structure of sodium silicate glass*, J. Chem. Phys, **93**(1990), 8180-8186.
- [42] B. Vessal, G.N. Greaves, P.T. Marten, A.V. Chadwick, R. Mole et S.N. Houde-Walter, ed, Nature **356**, (1992), 504.
- [43] G.N. Greaves, A. Fontaine, P. Lagarde, D. Raoux et S.G. Gurman. ed. Nature **293** (1981). 611.
- [44] R. Dupree et D. Holland, "*Glasses and Glass Ceramics*", Chapman and Hall, ed, M.H. Lewis **1**, (1989), New York.
- [45] G.N. Greaves, *EXAFS and the structure of glass*, J. Non-Cryst. Solids, **71** (1985), 203-217.
- [46] R. Maurer, D. Beck & P. Schultz, "*Optical wave guide fibers*", US Patent N° 3 711 262 (1970).
- [47] R.L. Mozzi & B. E. Warren, "*The structure of vitreous boron oxide*", J, Appl, Cryst, **3** (1970) 251-257.
- [48] J. Krogh-Moe, "*The structure of vitreous and liquid boron oxide*", J. Non-Cryst, Solids **1**(1969) 269-284.
- [49] A.J. Leadbetter, A.C. Wright, A.J. Apling: "*Neutron scattering in amorphous solids*", In: [188], 423-441.
- [50] A.G. Pincus, "*Glass compositions and methods of making same*", US Patent N°2 359 789 (1964).
- [51] H. Scholze, « *le verre: nature, structure et propriétés* », (1980), Paris : Institut du verre.

*Chapitre II*  
*Techniques Expérimentales*

## II.1 Introduction :

Ce chapitre est consacré essentiellement à la description de différentes techniques mises en œuvre pour caractériser les systèmes vitreux. Dans une première partie nous détaillerons les techniques de caractérisation thermiques que nous avons utilisées : DSC, TMA, MEB, EDS ..... la seconde partie de ce chapitre sera consacrée aux mesures mécaniques : la dureté Vickers, les modules élastiques, la densité. La troisième partie décrira les techniques de caractérisation optique

## II.2 Analyse thermique :

Le terme général d'analyse thermique désigne un ensemble de techniques qui permettent la mesure, en fonction de la température, de grandeurs caractéristiques d'une propriété physique quelconque d'un échantillon. Ces techniques présentent souvent un caractère dynamique, c'est-à-dire que les mesures s'effectuent pendant l'échauffement ou le refroidissement progressif de l'échantillon, généralement placé dans une enceinte dont le programme de température est contrôlé. Elles sont aussi appliquées d'une manière statique en régime isotherme ou isobare, pour réaliser les conditions les plus favorables à l'établissement de l'équilibre thermodynamique.

L'analyse thermique et la calorimétrie regroupent différentes techniques qui sont généralement classées en quatre grandes familles :

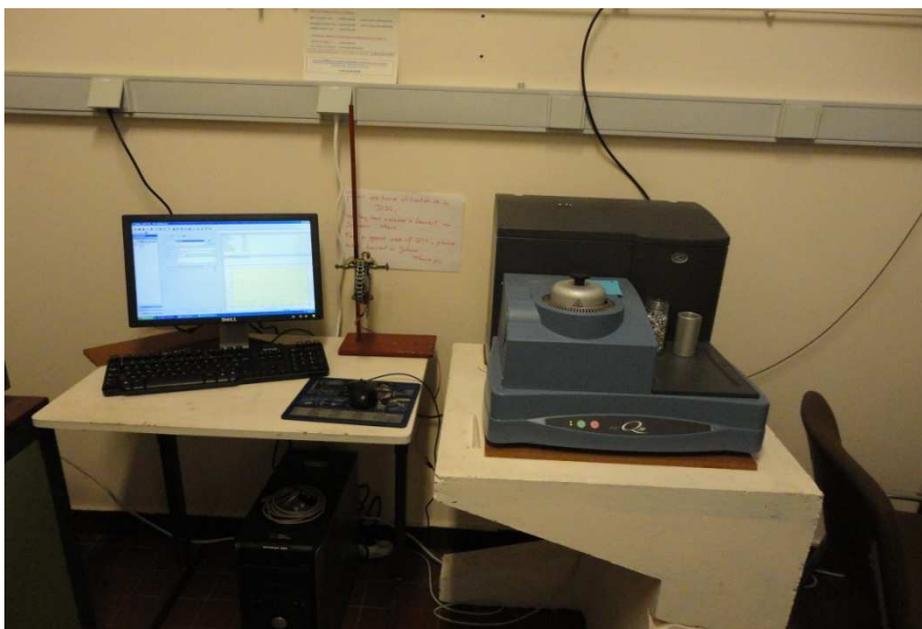
- L'analyse thermique différentielle (ATD) ;
- La calorimétrie, avec en particulier la calorimétrie différentielle programmée (DSC) ;
- La thermogravimétrie (ATG) ;
- L'analyse thermomécanique (TMA) avec en particulier la dilatométrie.

La température constitue un paramètre essentiel pour chacune des méthodes. Le comportement du matériau est analysé au chauffage ou au refroidissement. Les mesures thermiques utilisées dans ce travail sont basées sur l'Analyse Enthalpique Différentielle ou la Calorimétrie Différentielle à balayage (DSC) ainsi que l'Analyse Dilatométrique. Le principe en est détaillé ci-après.

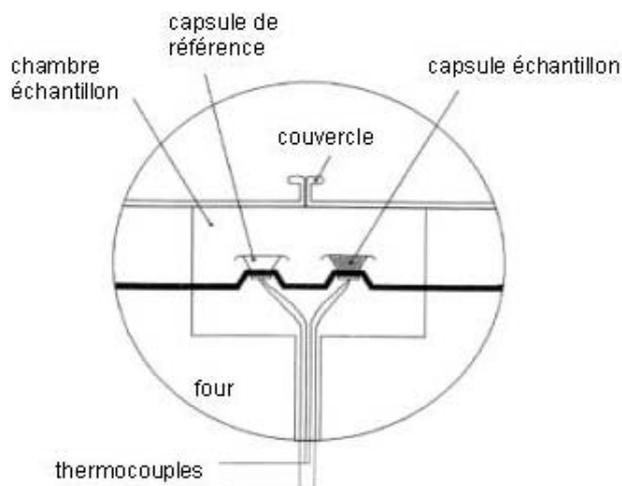
### II.2.1 Analyse Enthalpique Différentielle (DSC) :

Les calorimètres différentiels à balayage permettent de déterminer les enthalpies des processus de changement d'état, en mesurant le flux de chaleur différentiel nécessaire pour maintenir à la même température l'échantillon à étudier et une référence inerte : c'est l'analyse enthalpie différentielle (DSC).

Nous pouvons aussi déterminer, à l'aide de la DSC, la capacité calorifique, la pureté d'un échantillon. Par ailleurs cette technique peut fournir des informations concernant les diagrammes de phase et des paramètres cinétiques.



*Figure II.1 : DSC TA Instrument INC*



*Figure II.2 : Schéma simplifié d'une cellule DSC*

➤ **Principe d'analyse de la DSC :**

Les analyses thermiques effectuées dans ce travail de thèse ont été obtenus d'un DSC TA Instruments, (voir figure II.1). L'appareil a été préalablement calibré en utilisant des matériaux standards dont les températures de fusion sont connues. L'échantillon est pesé (environ 10mg) et introduit dans une capsule en aluminium (pouvant résister à une température de 600°C) scellée afin d'éviter tout risque de contamination de la cellule du four par des décompositions ou des dégagements gazeux. Une autre capsule vide de même nature est prise comme référence. Les deux capsules sont placées dans l'enceinte du four sur les contacts hautement sensibles (thermocouples) (voir figure II.2). Les mesures sont effectuées en mode dynamique à une température de chauffe de 10°C/min sous atmosphère inerte (N<sub>2</sub>) entre 100 et 550°C. L'erreur estimée est de ±2°C pour T<sub>g</sub> et T<sub>x</sub> et T<sub>p</sub>. L'écart de chaleur détecté entre la référence et l'échantillon représente l'enthalpie associée à un changement physique ou chimique (accident thermique) que subit l'échantillon. Un flux thermique se traduisant par un dégagement ou une absorption de chaleur correspond respectivement à un phénomène exothermique ou endothermique (voir figure II.3).

Au début du chauffage, l'échantillon et la référence ne subissent aucune transformation et absorbent la chaleur du four d'une manière continue (en fonction de son Cp). Comme il n'y a aucun flux thermique, le thermogramme présente un palier appelé ligne de base.

A une certaine température, on remarque une déviation de la ligne de base qui s'étale sur une plage de température. Cette déviation qui traduit un changement de capacité calorifique (passage du  $C_p$  du solide au  $C_p$  du liquide) correspond à la « transition vitreuse ». Le matériau devient mou et sa viscosité, quasi infinie dans l'état solide, décroît rapidement à mesure que la température augmente. La mobilité ionique est alors notable. De ce fait, différents éléments pourront migrer à l'intérieur de cette phase liquide pour donner naissance à une ou plusieurs phases cristallisées plus stables ; un réarrangement de la structure est alors possible. La recristallisation du verre est un phénomène exothermique qui se traduit par un pic sur la courbe d'analyse calorimétrique. On repère habituellement la température de début de cristallisation  $T_x$  (onset) et la température du sommet du pic de cristallisation  $T_p$ . Après le pic de cristallisation, la matière se trouve de nouveau à l'état solide et le thermogramme présente un palier correspondant au  $C_p$  de l'état cristallisé. A une température plus élevée, les phases cristallisées fondent à leur tour et le thermogramme présente alors un pic endothermique car cette fusion nécessite une absorption de chaleur. On note  $T_f$  la température de fusion au début de ce pic de fusion. Ces trois phénomènes peuvent être observés sur la figure II.3 ci dessous.

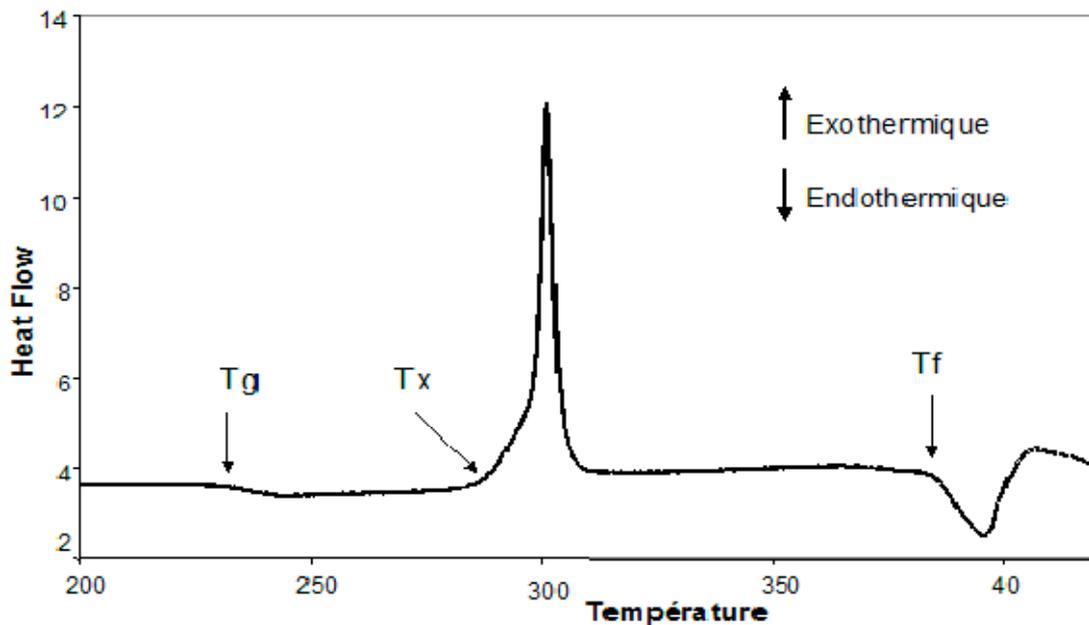


Figure II.3 : Présentation d'une courbe DSC caractéristique d'un verre

La détermination des températures caractéristiques  $T_g$ ,  $T_x$ ,  $T_f$  (quand la fusion apparaît sur le thermogramme) se fait à partir de l'intersection de la ligne de base avec la tangente au point d'inflexion de la courbe.

La stabilité thermique d'un verre vis-à-vis de la cristallisation peut être évaluée par différents paramètres numériques basés sur les températures caractéristiques. Le premier d'entre eux, dit critère de Hruby, est calculé à partir de la formule suivante [1]

$$H_r = \frac{T_x - T_g}{T_f - T_x} \quad \text{II.1}$$

Le facteur S, introduit plus tard [2] est donné par la relation suivante :

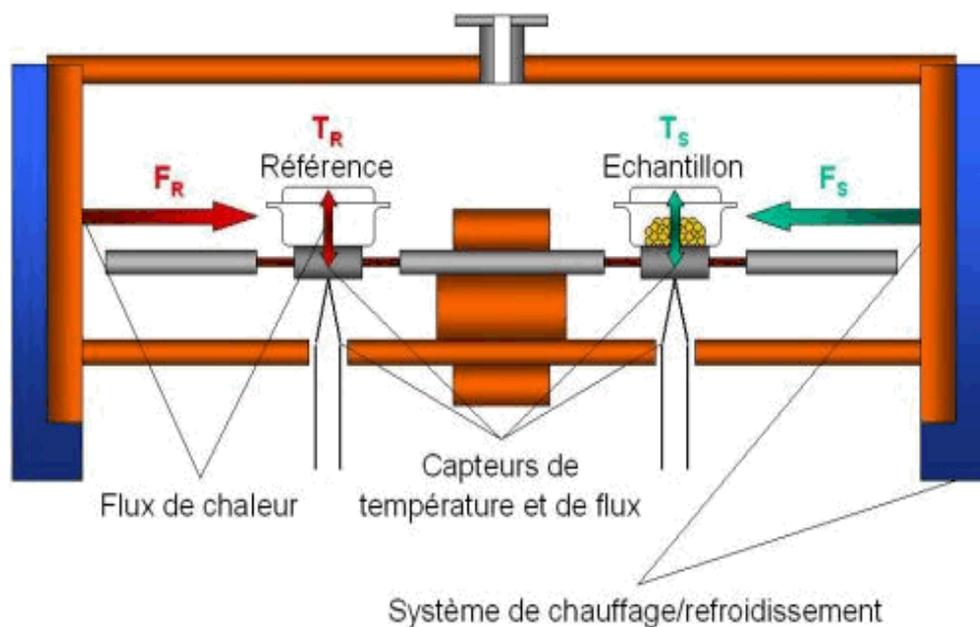
$$S = \frac{(T_p - T_x)(T_x - T_g)}{T_g} \quad \text{II.2}$$

Ce critère tient compte de la différence de température entre la transition vitreuse et le début de cristallisation. Plus cette différence est grande, plus le verre sera stable. L'allure du pic de cristallisation est prise en compte également. Plus le pic est large c'est-à-dire  $(T_c - T_x)$  grand, plus le verre sera stable vis-à-vis de la dévitrification.

Souvent, pour des raisons pratiques, on n'arrive pas à avoir les quatre températures caractéristiques. Un moyen plus simple pour estimer la stabilité du verre [3] consiste à prendre le domaine de stabilité thermique :

$$\Delta T = (T_x - T_g) \quad \text{II.3}$$

Pour cette différence et grande et plus le verre est stable lorsqu'il est chauffé au dessus de la  $T_g$ . La stabilité des verres est un aspect d'une grande importance pour certaines opérations telles que le recuit ou le fibrage.



**Figure II.4 : Schéma du principe de la DSC**

$T_R$  : Température de l'échantillon de référence

$T_F$  : Température de l'échantillon

$F_R$  : Flux de chaleur

La différence de flux de chaleur, requise pour maintenir les températures de l'échantillon ( $T_F$ ) et de référence ( $T_R$ ) identiques, est mesurée et est proportionnelle à la quantité de chaleur absorbée ou dégagée par unité de temps par l'échantillon.

Les données une fois recueillies représentent l'évolution du flux de chaleur intervenant dans la réaction en fonction du temps ou de la température.

Les tests sont réalisés sous atmosphère inerte (azote ou argon).

### II.2.2 Analyse Thermomécanique (Thermo Mechanical Analysis):

La dilatation thermique des matériaux est une conséquence directe de l'allongement des liaisons interatomiques provoqué par l'augmentation de l'agitation thermique avec la température. Dans le cas particulier des verres, l'étude de la dilatation thermique est intéressante pour deux raisons principales. Tout d'abord pour l'élaboration des fibres optiques, il est nécessaire d'accorder les verres de cœur et de gaine pour que leurs dilatations soient les plus proches possibles. En effet, si ces verres se dilatent trop différemment, des contraintes mécaniques importantes vont apparaître à l'interface cœur/gaine et engendrer des fissures voire des ruptures à cette interface. D'autre part, l'étude de la dilatation au voisinage de la transition vitreuse permet d'étudier le phénomène de relaxation structurale du verre. On observe, juste avant la  $T_g$ , une diminution apparente de la dilatation qui correspond à une relaxation structurale du verre qui conduit à une compensation de la dilatation. Il est donc important de bien connaître la dilatation des verres, autant pour la recherche fondamentale que pour sa mise en œuvre industrielle. On caractérise la dilatation thermique par le coefficient de dilatation linéaire  $\alpha$ . Expérimentalement, la détermination de  $\alpha$  repose sur la mesure de la variation de la longueur de l'échantillon en fonction de la température suivant la relation :

$$\alpha = \frac{L - L_0}{L_0 \Delta T} \quad \text{II.4}$$

Avec

$L$  : longueur de l'échantillon à la température  $T$

$L_0$  : longueur de l'échantillon à la température ambiante

$\Delta T$  : différence de température entre  $T$  et température ambiante.

La connaissance de ce paramètre physique se relève importante. En effet, il détermine d'une part la résistance du verre aux chocs thermiques, d'autre part il influe sur la valeur du coefficient  $dn/dT$  qui mesure la variation de l'indice de réfraction avec la température. Il faut noter que le coefficient de dilatation d'un verre est faible, plus sa résistance aux chocs thermique n'est grande.

Les mesures du coefficient de dilatation ont été effectuées à l'aide d'un analyseur thermomécanique TMA 2940 (TA Instruments) qui mesure l'allongement en fonction de la température. (Voir la figure II.4)



*Figure II.4 : Analyseur thermomécanique TMA 2940(TA Instruments*

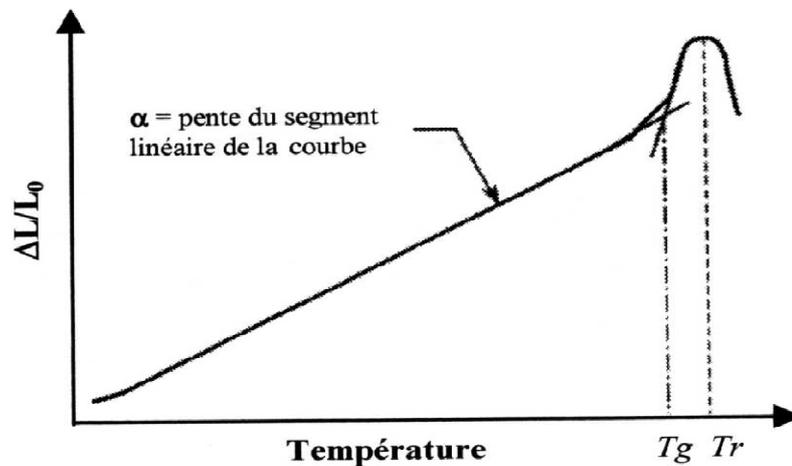
➤ **Principe de TMA :**

Un soin particulier doit être apporté à la préparation des échantillons qui doivent présenter deux faces parfaitement parallèles et polie. Les échantillons sont mis sous forme de disques d'épaisseurs comprises entre 4 et 6 mm et d'un diamètre de 5 à 10 mm. L'échantillon est placé sur une plateforme et son épaisseur initiale est mesurée à l'aide de la sonde (en silice). L'ensemble sonde-échantillon est chauffé graduellement à une vitesse constante de  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$  qui permet d'obtenir des résultats fiables. Le chauffage est effectué sous atmosphère neutre d'argon (Ar) entre l'ambiante et une température  $T_g - 20^{\circ}\text{C}$ , (avant ramollissement de l'échantillon) puisque notre but n'est pas de déterminer les températures de transition et de ramollissement dilatométriques, mais seulement les coefficients de dilatation thermique.

En fonction du chauffage, on suit le déplacement de la sonde qui reste en contact permanent avec la surface de l'échantillon. Ce déplacement correspond à l'allongement de

l'échantillon sous influence du chauffage. Les résultats sont exprimés tels que le coefficient de dilatation thermique représente la pente moyennée de la section linéaire de la courbe enregistrée correspondant à la variation du couple dimension-température ( $\Delta L/L_0=f(T)$ ) et cela avec une erreur d'environ  $\pm 2 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$ .

La figure II.5 présente l'allure typique de l'élongation d'un verre fonction de la température. Cette dernière n'est pas totalement linéaire, c'est pourquoi nous calculons le coefficient  $\alpha$  pour un intervalle de température déterminé. En plus du coefficient, on peut déterminer la température de transition vitreuse dilatométrique  $T_g$  et la température de ramollissement dilatométrique  $T_r$ .



**Figure II.5 : Courbe dilatométrique d'un matériau vitreux avec ses températures Caractéristiques**

### II.2.3 Microanalyse et imagerie :

Le Microscope Electronique à Balayage (MEB) est un outil qui permet d'analyser la matière à l'échelle microscopique. Cet outil joue le rôle d'une loupe offrant un grossissement des objets observés allant d'une vingtaine de fois à plusieurs centaines milliers de fois. Son pouvoir de résolution est actuellement de l'ordre du nanomètre ( $1\text{nm}=0.000000001\text{m}$ ).

Au delà de son aptitude à offrir une image agrandie d'un objet de taille nanométrique, la microscopie à balayage, muni d'un dispositif approprié, permet également d'identifier et de quantifier les éléments chimiques présents dans la matière analysée.

Cette loupe, offrant une résolution micrométrique ( $1\mu\text{m}=0.000001\text{m}$ ), n'utilise pas la lumière pour voir la matière mais les électrons. Dans un MEB, l'objet est bombardé par un faisceau d'électrons très fin et non pas par un faisceau lumineux. L'interaction entre ces électrons et les atomes de la matière entraîne alors une émission d'électrons secondaires. Ces électrons sont alors analysés dans un détecteur. On obtient ainsi des informations sur la morphologie et la composition chimique de la matière analysée.

Le MEB est un outil d'investigation de la matière indispensable à un grand nombre d'activité de recherche (Science de la matière, de la vie et de la terre...). La compréhension des phénomènes nécessite l'observation de la matière à une échelle de plus en plus petite. C'est le cas, par exemple en microélectronique ou la caractérisation de motifs de très faibles dimensions.



*Figure II.6 : Microscope Electronique à Balayage (JEOL JSM 6400)*

➤ **Principe de fonctionnement :**

La microanalyse électronique est effectuée grâce à un microscope électronique à balayage par le Service Central d'Analyse du CNRS de l'université de Rennes1 (voir figure 6). Cette technique consiste à bombarder un échantillon par un faisceau d'électrons.

L'impact provoque l'émission de rayons X caractéristiques des éléments constituant l'échantillon. Le rapport de l'intensité d'un pic d'émission de l'échantillon à celle d'un étalon donne la concentration pondérale de cet élément dans l'échantillon.

Le Microscope Electronique à Balayage (MEB) de marque JEOL JSM 840 fonctionne sous 35 kV avec une résolution de 5 nm, et peut être couplé à un microanalyseur x KEVEX série Delta.

Ce microscope « JEOL » utilisé possède 3 détecteurs : un d'électrons secondaires, un d'électrons rétrodiffusés et un de photons "X". Les émissions non détectées se dissipent en chaleur dans les parois de la chambre de l'échantillon ou sont mises à la terre.

Le fonctionnement du microscope électronique à balayage est basé sur l'interaction d'un faisceau d'électrons (énergie de l'ordre de quelques eV) avec l'échantillon à analyser et la détection de signaux provenant de cette interaction.

Les électrons du faisceau qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume d'interaction électrons-échantillon appelé « poire de diffusion ». Le volume de cette poire dépend essentiellement du numéro atomique moyen de l'élément en question et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction, les électrons vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant plusieurs phénomènes secondaires parmi lesquelles nous citons la réémission d'électrons et de photons :

L'émission d'un photon X permet à un atome ionisé sous l'impact du faisceau d'électrons, de revenir à l'état fondamental (désexcitation). Quand un électron d'une couche interne d'un atome a été éjecté, un électron d'une couche plus externe va combler la lacune.

La différence d'énergie entre ces deux couches va provoquer l'émission d'un photon X. Les photons X possèdent une énergie caractéristique propre à chaque élément qui les a émis. Ces photons sont recueillis et classés suivant leur énergie (EDS) ou leur longueur d'onde (WDS) pour donner des informations sur la composition de l'échantillon. Ils sont très pénétrants et sont émis d'une poire d'interaction d'un volume de l'ordre du micron cube.

Dans notre cas, la microanalyse X a permis de vérifier et de comparer les compositions nominales aux compositions obtenues après les synthèses.

### II.3 Analyses mécaniques :

Les propriétés élastiques et mécaniques sont des paramètres importants dans la caractérisation des matériaux. Dans notre cas, la mesure de la dureté a été faite par deux méthodes : la première la microdureté Vickers (sous indentation) pour le système  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO-MnO}$  et la dureté Vickers pour les autres systèmes. Les modules élastiques ont été déterminés par échographie ultrasonore. On a eu également recours à la nano indentation pour évaluer la dureté et le module élastique qui rendent compte des modes de plasticité et d'élasticité du verre, respectivement. Ces essais nous ont permis de mieux comprendre le comportement des verres sous sollicitation. Les différentes techniques utilisées sont détaillées dans ce qui suit.

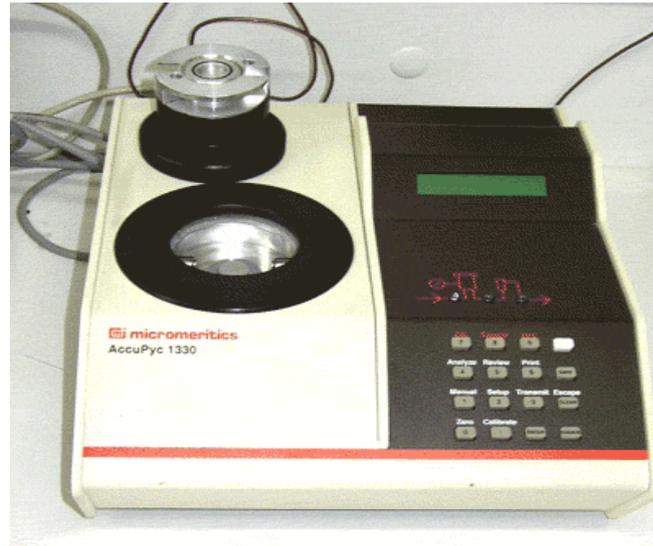
#### II.3.1 Masse volumique :

La masse volumique d'un verre appelée aussi densité représente la masse de ce verre par unité de volume. Cette grandeur est souvent exprimée en  $\text{g/cm}^3$ , d'une manière générale la masse volumique d'un verre est directement influencée par la masse volumique des éléments qui le composent. Par ailleurs elle permet de contrôler de façon simple la constance de la composition d'un verre. Ce dernier contient souvent des défauts intrinsèques, des bulles ou encore des inclusions qui peuvent modifier les valeurs de sa masse volumique. C'est une donnée physique importante et nécessaire pour calculer diverses caractéristiques des matériaux, notamment le module d'élasticité.

Les masse volumique de nos échantillons vitreux on été déterminées par la méthode du pycnomètre à Hélium.

L'appareillage utilisé est un ACCUPYC 1330 (MICROMERITICS à déplacement d'hélium (He)) (voir figure II-7). Cet appareil utilise usuellement trois volumes de chambre (1cc, 3.5cc, 10cc).

Le gaz est introduit avec une pression de 19.5 Psi à la température ambiante. L'échantillon pesé (masse > 1 g) est introduit dans la chambre hermétique ou cellule de mesure, accompagné d'une (ou de deux billes) 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 usuelle de la mesure est de  $\pm 0.001 \text{ cm}^3$ , soit 0.01% du volume maximum de la chambre.



**Figure II.7 : Pycnomètre à hélium modèle ACCUPYC 1330 MICROMERITICS**

### II.3.2 Microdureté :

La dureté est un paramètre qui caractérise la résistance mécanique d'un matériau vis-à-vis d'une sollicitation qui peut être soit une indentation par application d'une charge concentrée via un indenteur (indentation hardness) ou un rayage effectué par une fine pointe suivant une vitesse donnée et pour une charge bien définie (scratch hardness).

D'une manière générale, la dureté d'un matériau se définit comme la pression qu'exerce une charge sur la surface du matériau et se mesure par le rapport de cette charge sur l'aire de contact formée entre l'indenteur et la surface indentée du matériau.

$$H = \frac{P}{A} \quad \text{II.5}$$

$H$  : la dureté du matériau (Pa)

$P$  : la charge appliquée (Newton)

$A$  : l'aire de contact entre l'indenteur et la surface du matériau ( $\text{m}^2$ )

Dans notre cas, la dureté des verres a été évaluée par 2 méthodes distinctes : la microdureté Vickers et l'indentation Vickers. La dureté Vickers notée  $H_V$ , dite microdureté

s'est imposée dans la détermination de la dureté des verres pour sa simplicité d'exécution et la rapidité d'acquisition des résultats. Cette méthode comporte l'application d'une charge  $P$  à l'aide d'un pénétrateur (indenteur) qui consiste en une pointe en diamant sous forme pyramidale à base carré avec un angle au sommet de  $136^\circ$ . Le pénétrateur exerce une pression perpendiculairement à la surface de l'échantillon durant un temps  $t$  (temps de charge) sous l'action de la charge  $P$  en imprimant sur cette surface une empreinte qui demeure après décharge. Les dimensions de l'empreinte caractérisées par les diagonales  $d_1$  et  $d_2$  permettent de déterminer la valeur de la dureté.

Nous avons utilisé la méthode de microdureté Vickers [4] pour la mesure de la dureté de nos échantillons vitreux.

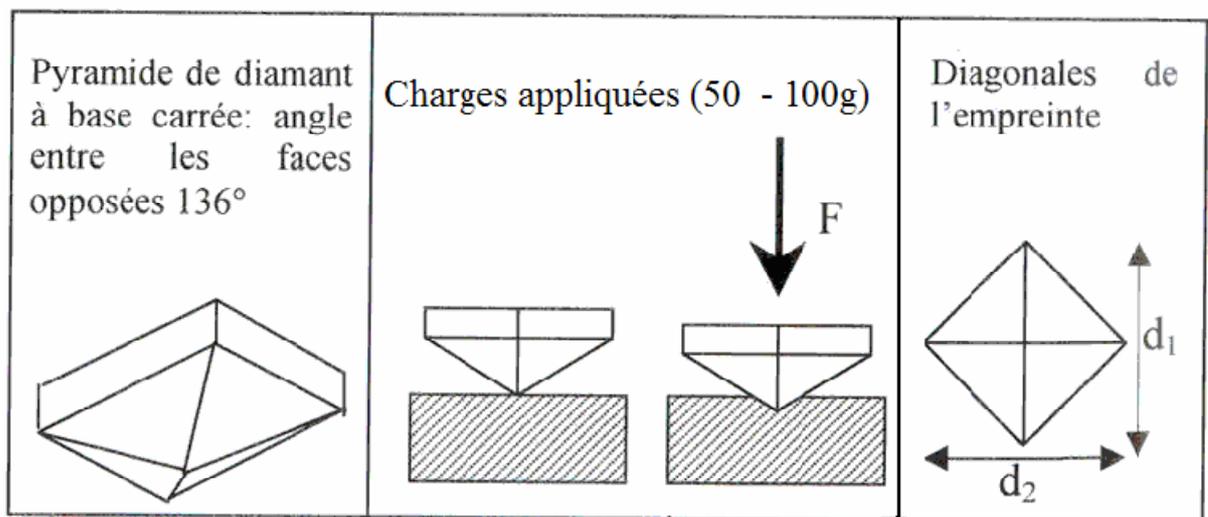
➤ **Principe de fonctionnement :**

Le principe consiste à appliquer sur la surface polie et plane d'un échantillon une force constante pendant un temps  $t$  à l'aide d'un poinçon appelé indenteur. Dans la méthode Vickers que nous avons employée, l'indenteur est une pyramide en diamant à base carrée dont l'angle au sommet entre deux faces triangulaires vaut  $136^\circ$ .

L'appareil utilisé est un microduromètre Matsuzawa MXT à lecture directe. Les essais que nous avons réalisés avec une très faible charge ( $m=50$  et  $100g$ ) sont appelés essais de microdureté. L'empreinte de quelques dizaines de micromètres de côté et fissures obtenues après une mise en charge de durée  $t=10s$  sont mesurées à l'aide du microscope dont est équipé le microduromètre. Cet appareil permet une étude très localisée de la surface (voir figure II.8).



**Figure II.8 : Microduromètre Matsuzawa MXT**



**Figure II.9 : Micrographie d'une déformation sous l'indentation d'un verre**

La mesure de la longueur  $d$  de la diagonale de la base carrée de l'empreinte permet d'accéder à la valeur de la dureté Vickers (Figure II.9). En pratique, la valeur moyenne des longueurs  $d_1$  et  $d_2$  des deux diagonales est mesurée, ce qui permet au duremètre de calculer directement la microdureté Vickers :

$$Hv = P/S = \frac{2P \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)}{d^2} = \frac{1.854P}{d^2} \quad \text{II.6}$$

Dans cette relation,  $P$  est la charge d'indentation (N),  $S$  est la surface de l'empreinte ( $\text{mm}^2$ ),  $d$  est la valeur moyenne arithmétique des diagonales  $d_1$  et  $d_2$  (mm) de la diagonale de l'empreinte,  $\theta$  est la valeur de l'angle au sommet du diamant ( $136^\circ$ ) et  $H_v$  la dureté Vickers exprimée en  $\text{Kg/mm}^2$ .

Plusieurs facteurs (surface mal polie, humidité, température du milieu) peuvent affecter les mesures. Une valeur moyenne a été calculée à partir d'une dizaine de mesures successives réalisées pour chaque échantillon. L'erreur relative sur les valeurs de la microdureté est due principalement à l'erreur sur la lecture des valeurs des diagonales qui est estimée à environ  $\Delta d = \pm 0.5 \mu\text{m}$ .

A titre d'exemple, un verre sodo calcique possède une dureté Vickers d'environ  $550 \text{ Kg/mm}^2$  alors que pour les verres de chalcogénures,  $H_v$  est de l'ordre de 130 à  $200 \text{ Kg/mm}^2$ .

### II.3.3 Echographie ultrasonore :

Tout corps solide se déforme sous l'action d'une contrainte. Si la déformation disparaît après suppression de cette contrainte, on parle alors de déformation élastique, c'est-à-dire complètement réversible. Le corps solide est appelé élastique ou fragile et son comportement mécanique suit la loi de Hooke [5]. Dans ce cas, la déformation notée  $\varepsilon$  est alors proportionnelle à la contrainte  $\sigma$ , le facteur de proportionnalité est dit module élastique.

Selon le type de déformation, il existe différents modules dont les valeurs dépendent de la composition du matériau, c'est-à-dire que ces modules sont des constantes du matériau. Si la contrainte est une traction simple uni axiale, la déformation se produit sous forme d'un allongement caractérisé par le module d'élasticité ou d'allongement ou encore module de Young noté  $E$  et donné par la relation suivante :

$$\sigma = E\varepsilon \quad \text{II.7}$$

Une relation similaire existe en cisaillement avec le module de cisaillement noté  $G$  ou module de glissement ou de torsion, et dans le cas d'une sollicitation hydrostatique (pression exercée sur toutes les faces), on utilise le module de compression  $K$ .

Lors de l'étirement, 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  $\nu$ . Tous ces modules sont reliés deux à deux par les relations suivantes :

$$E/G=2(1+\nu) \quad \text{II.8}$$

$$E/K= 3(1-2\nu) \quad \text{II.9}$$

Les modules d'élasticité et le coefficient de Poisson  $\nu$  ont été mesurés par échographie ultrasonore. 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.

L'onde ultrasonore est une vibration mécanique dont la fréquence peut être comprise entre 10 KHz et quelques centaines de KHz.

Tout matériau peut être schématisé par un réseau de masses élémentaires (atomes) reliées les unes aux autres par des ressorts (forces interatomiques). Si les liaisons sont rigides, le mouvement de l'onde sera transmis d'une manière instantanée et l'ensemble temporel qui augmente avec la distance et fait apparaître une vitesse de propagation de l'onde directement liée à la rigidité des liaisons interatomiques [6].

La technique utilisée est une méthode non destructive. La propagation d'ondes longitudinales (ondes de traction-compression) et transversales (ondes de cisaillement) est mesurée dans le matériau

### ➤ Principe de fonctionnement :

Le principe de la méthode est basé sur la mesure des vitesses de propagation longitudinale  $V_L$  et transversale  $V_T$  de l'onde ultrasonore générée à partir d'une différence de potentiel dans un transducteur piézoélectrique. Ce dernier qui joue le rôle d'émetteur et de récepteur à la fois, transmet une impulsion mécanique par l'intermédiaire d'une graisse.

L'onde se propage dans le verre et est réfléchi sur la face opposée de l'échantillon en suivant les lois de Snell-Descartes.

La présence de liaisons élastique au sein d'un matériau provoque un retard temporel dans la réponse, qui s'accroît en fonction de la distance parcourue. Ainsi, la vitesse de propagation de l'onde dépend directement de la rigidité des liaisons du matériau [7].

On visualise alors sur l'écran de l'oscilloscope, un signal constitué d'une séquence d'échos d'amplitudes décroissantes correspondant aux réflexions successives de l'onde ultrasonore, sur la face de l'échantillon opposée à celle en contact avec le transducteur (figure II-10).

L'intervalle de temps entre deux échos successifs est mesuré et nous permet de calculer la vitesse de propagation des ondes longitudinales et transversales (figure II-11).

Connaissant l'épaisseur  $e$  de l'échantillon, on mesure le retard temporel  $\tau$  (temps mis par l'onde pour effectuer un aller-retour) entre deux échos successifs. La vitesse de propagation de l'onde est alors déduite de la relation suivante :

$$V_{\text{onde}} = \frac{2e}{\tau} \quad \text{II.10}$$

Dans un matériau isotrope tel que le verre, nous pouvons calculer le module élastique  $E$ , le module de cisaillement  $G$ , le module de compression  $K$ , le coefficient de Poisson  $\nu$  à partir de la vitesse de propagation des ondes selon :

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

$$G = \rho V_T^2 \quad \text{II.12}$$

$$K = \rho \frac{3V_L^2 - 4V_T^2}{3} \quad \text{II-13}$$

$$\nu = \rho \frac{V_L^2 - 2V_T^2}{2(V_L^2 - V_T^2)} \quad \text{II-14}$$

Avec,

$\rho$  : Masse volumique du matériau ( $\text{kg/m}^3$ )

$V_L, V_T$  : Vitesses de propagation des ondes longitudinales et transversales (m/s)

$E$  : Module d'Young (Pa)

$G$  : Module de cisaillement (Pa)

$K$  : Module de compression

$\nu$  : Coefficient de Poisson (sans dimension)

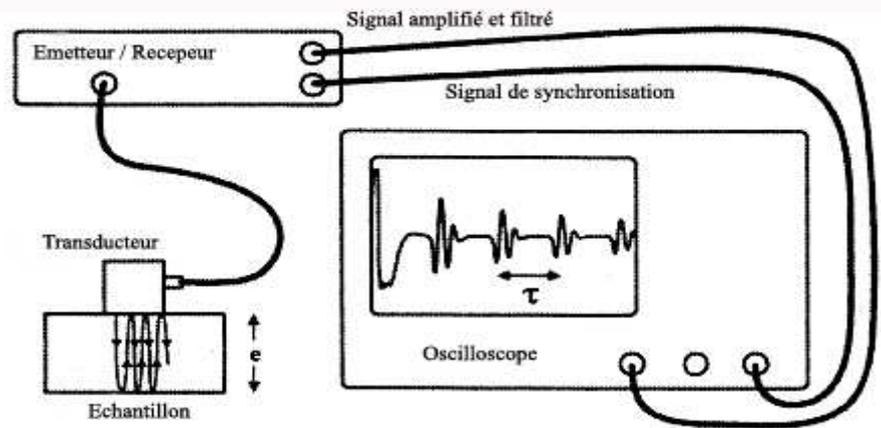


Figure II.10 : Représentation schématique simplifiée du montage expérimental utilisant la méthode par réflexion

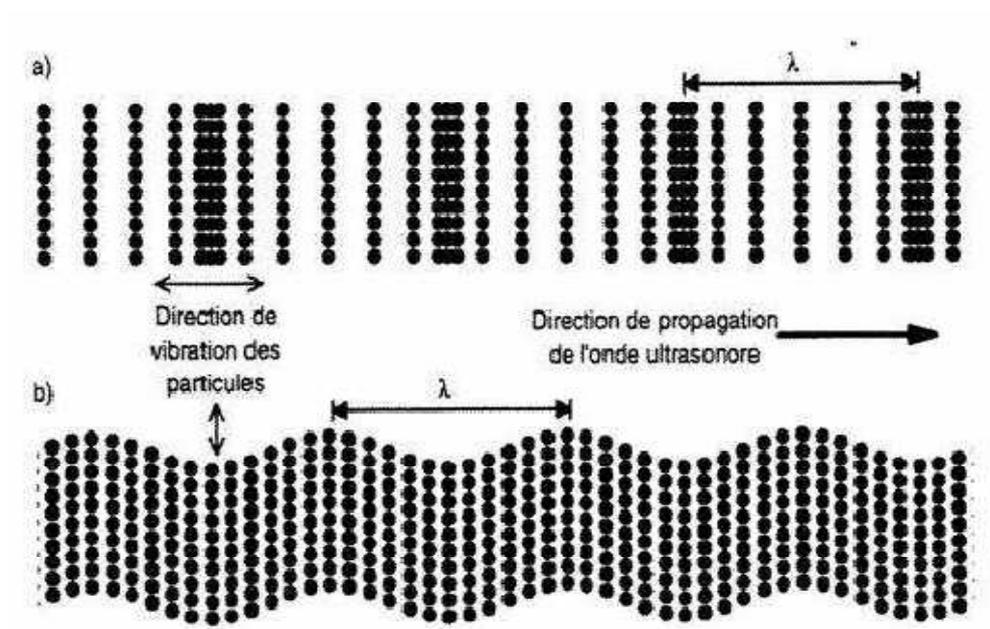


Figure II.11 : Différents types de propagation d'une onde dans un milieu homogène et infini : (a) onde longitudinales, (b) ondes transversales

## II.4 Analyse optique :

### II.4.1 Mesure de l'indice linéaire de réfraction par la technique M-Line :

De par sa structure continue, un verre est un matériau transparent en dehors des bandes d'absorption. Cette propriété est habituellement perçue comme la qualité la plus importante que possède un verre. Ceci signifie qu'un verre parfaitement pur et homogène est capable de transmettre des radiations dans le domaine du visible.

Pour quantifier la manière dont la lumière se propage dans le verre et son comportement à l'interface entre deux milieux différents, on fait souvent appel à une grandeur importante en optique qui est l'indice de réfraction.

L'indice de réfraction est une grandeur importante et la première propriété optique mesurée dans la science des verres. C'est un paramètre qui détermine la propagation de la lumière dans un milieu quelconque et qui dépend directement de la vitesse de la lumière dans ce milieu par rapport au vide. Il est défini comme le rapport de la vélocité de la lumière (vitesse de la lumière dans le vide) sur la vitesse de la lumière dans le milieu.

$$n(\lambda) = \frac{c}{v} \quad \text{II.15}$$

n : Indice de réfraction du milieu

c : Vitesse de la lumière dans le vide

v : Vitesse de propagation de la lumière dans le milieu d'indice n

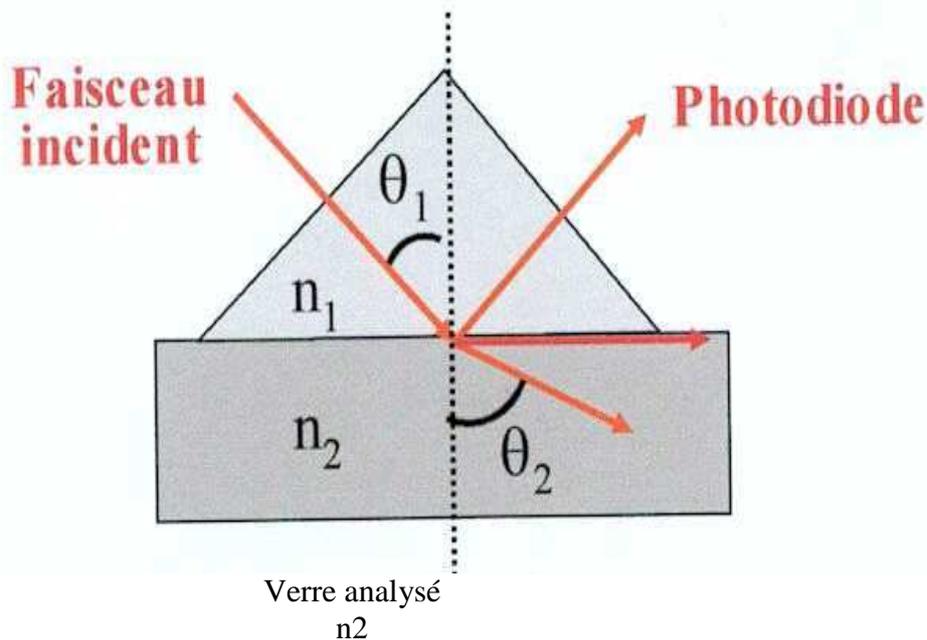
L'indice de réfraction n'est pas une constante mais il dépend de la longueur d'onde de la lumière incidente à la laquelle s'effectue la mesure. Usuellement, l'indice linéaire de réfraction d'un matériau est noté  $n_D$  et correspond à la raie jaune du sodium ( $\lambda=589.3nm$ ). On peut également mesurer ce paramètre à la raie jaune d'émission de l'hélium (He) ( $\lambda=587.6 nm$ ) qui donne une valeur sensiblement proche de celle obtenue à la raie jaune d'émission du sodium [8]. La méthode de détermination la plus précise de l'indice de réfraction est celle de la mesure de la déviation d'un rayon lumineux incident dans un prisme dont l'angle au sommet est de  $60^\circ$  [5]. Néanmoins, il est difficile de façonner des échantillons vitreux ayant la forme de prisme.

Dans notre travail, la méthode utilisée pour mesurer les indices linéaires de réfraction des échantillons vitreux étudiés est la technique M-Line. La spectroscopie M-Line permet une mesure fiable de l'indice de réfraction mais également de l'épaisseur d'une couche mince ainsi que l'identification des différents canaux de transmission de cette couche mince en fonction de l'angle d'incidence.

### ➤ Principe de fonctionnement

Cette technique se base sur le couplage d'un prisme avec la surface du matériau que l'on veut analyser. Il faut impérativement que la surface de l'échantillon soit parfaitement plane pour assurer un contact total avec la surface du prisme.

L'interface prisme-échantillon est le dioptre séparant les deux milieux réfringents. La photodiode sert à mesurer l'intensité du rayon réfléchi. L'ensemble prisme-échantillon peut effectuer des rotations d'un angle  $\theta$  pour modifier l'angle d'incidence  $\theta_1$  (voir figure II-12).



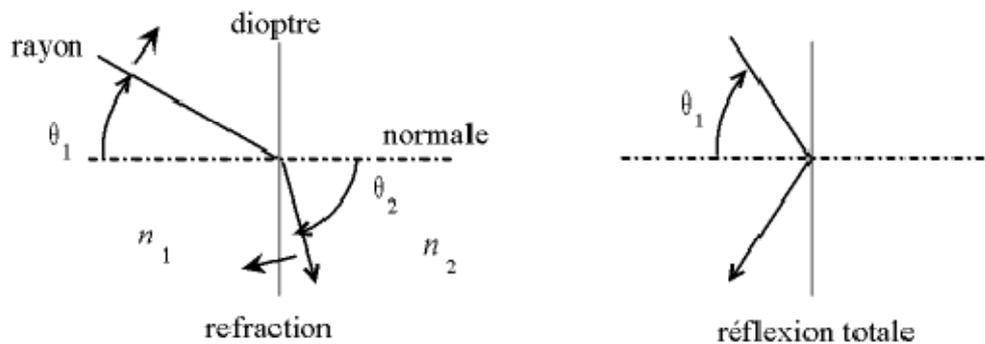
**Figure. II. 12 Montage expérimental d'un spectroscopie M-Line :**

Les angles  $\theta_1$  et  $\theta_2$  sont respectivement formés entre le rayon incident et la normale au dioptre séparant l'échantillon à mesurer du prisme, et entre le rayon réfracté et cette même normale.

Les indices  $n_1$  et  $n_2$  sont respectivement les indices de réfraction du prisme (connu) et de l'échantillon (valeur à mesurer). Les angles incident et réfracté vérifient la loi de Snell-Descartes :

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2 \quad \text{II.16}$$

Suivant la valeur de l'angle d'incidence  $\theta_1$  et des valeurs des indices de réfraction  $n_1$  et  $n_2$ , il se produit soit une réflexion totale, soit une réfraction (voir figure II-13).



**Figure II.13 : Schématisation des phénomènes de réfraction et de réflexion totale selon la loi de Snell-Descartes**

Si l'on se déplace d'un milieu moins réfringent à un milieu plus réfringent ( $n_1 < n_2$ ), l'angle de réfraction est toujours inférieur à l'angle d'incidence, on a un phénomène de réfraction pour lequel on définit un angle critique de réfraction :

$$0 < \theta_2 < \arcsin\left(\frac{n_1}{n_2}\right) < \theta_1 < \pi/2 \quad \text{II.17}$$

Par contre, si l'on se déplace d'un milieu plus réfringent à un milieu moins réfringent, alors l'angle de réfraction sera supérieur à l'angle d'incidence et on a un phénomène de réflexion totale dont l'intensité est mesurée par la photodiode.

Dans le cas particulier où l'angle de réfraction  $\theta_2 < \pi/2$  alors la loi de Snell-Descartes s'écrit :

$$n_2 \sin \theta_2 = n_1 \sin \theta_1 \quad \text{II.18}$$

À partir de l'équation II. 14, on peut déduire la valeur de  $n_2$  connaissant l'angle d'incidence  $\theta_1$  et l'indice du prisme  $n_1$ .

#### II.4.2 Transmission optique :

La transmission optique est aussi l'une des propriétés essentielles des verres. Elle dépend entièrement de la composition chimique et des éléments présents dans le verre.

Le domaine de transmission d'un matériau est limité aux courtes longueurs d'onde par la barrière ultraviolet-visible et aux grandes longueurs d'onde par la barrière infrarouge. Entre les deux on peut observer une absorption d'intensité variable et qui provient d'impuretés telles que l'eau (OH-) ou des ions paramagnétiques : Fe, Co, Ni, Cu, Cr dont l'étude optique présente par ailleurs quelques intérêts.

Dans les verres de silicates ou d'oxydes, la limite d'absorption en ultraviolet dépend généralement de l'état de liaison des ions oxygènes. Si les verres renferment des éléments de transition, on remarque alors des bandes d'absorption dans le visible du spectre se traduisant par une coloration de ces verres qui demeurent transparents.

La silice est un des meilleurs matériaux pour la transmission UV. Elle transmet également bien dans l'infrarouge moyen, jusqu'à une longueur d'onde de 4 à 5  $\mu\text{m}$ . Les verres d'oxydes lourds ont une transparence dans l'infrarouge qui s'étend jusqu'à 5-6  $\mu\text{m}$  sous une épaisseur de quelques millimètres. La frontière d'absorption infrarouge est repoussée à 7-8  $\mu\text{m}$  pour les verres fluorés et jusqu'à 20-25  $\mu\text{m}$  pour certains verres de chalcogénures.

Les spectres de transmission des échantillons vitreux étudiés dans ce travail de thèse, ont été enregistrés dans un domaine de longueur d'onde entre 200-800 nm dans l'ultraviolet-visible-proche infrarouge et jusqu'à de 25  $\mu\text{m}$  dans le moyen infrarouge. Nous avons utilisés pour cela, les spectrophotomètres VARIAN CARY 5 opérant entre 200-2000 nm (UV-Vis-NIR) et BOMEM FTIR MICHELSON (MIR) pour la transmission en UV-Visible-NIR (ultraviolet-visible-proche infrarouge) et la transmission en infrarouge moyen respectivement. Les échantillons vitreux ont nécessité un polissage « miroir » et ont des épaisseurs moyennes d'environ 2 mm. Ces techniques d'analyse sont rapides et peu contraignantes. Elles se caractérisent par une précision de l'ordre de 1%.

Ces spectrophotomètres permettent un enregistrement immédiat et direct de la transmission (ou de l'absorption) en fonction de la longueur d'onde du faisceau incident.

**Bibliographies**

- [1] A. Dietzel, *Glastech. Ber.*, 22(7), 41 (1968).
- [2] M. Saad, M. Poulain, *Mat. Sci. Forum* 19-20,11 (1987)
- [3] A. Dietzel, *Glastech. Ber.* 22, 41 (1968).
- [4] H. Scholze, “*Le verre nature, structure et propriétés*”, Institut du Verre (Paris), page 245 (1974).
- [5] H. Scholze, “*Le verre nature, structure et propriétés*”, Institut du Verre (Paris), (1974) page 119.
- [6] L. Landau & E. Lifchitz, “*Physique théorique*”, Tome 7, *Théorie de l'élasticité, Chap.III*, Edition Librairie du globe, (1990).
- [7] S. Dariano, Thèse de l'université de Rennes I, 44, (2003).
- [8] J.E. Shelby, « *Introduction to glass science and technology* », The Royal Society of Chemistry Paperbacks (Cambridge, United Kingdom), (1997) p 196.

## *Chapitre III*

### *Systèmes vitreux à base d'oxyde d'antimoine*

**III.1 Introduction :**

L'objectif de ce travail est d'élaborer de nouveaux verres à base d'antimoine et de les caractériser. Cet oxyde a toujours été ajouté dans des matrices vitreuses auparavant comme agent d'affinage, pour éliminer les bulles de gaz. Mais, ainsi que l'a signalé Zachariassen [1], cet oxyde est un oxyde formateur, qui peut exister seul sous forme vitreuse [2, 3, 4], et il peut donner des verres binaires ou multi composants en lui adjoignant des oxydes alcalins [5, 6]. A la suite des travaux pionniers de Portier et Dubois [7, 8], différents verres oxyhalogénés à base de  $Sb_2O_3$  ont été étudiés [9,10] ; ces verres sont souvent appelés verres d'antimoniate, alors que cette appellation doit concerner beaucoup plus les composants basés sur l'antimoine (V) sous forme d'oxyde  $Sb_2O_5$ . Récemment, les mesures d'optique non linéaire menées avec un laser pulsé à 80 ps à 532 nm montrent un large coefficient d'absorption non linéaire supérieur à 20 cm/GW. Ce qui indique la possibilité d'utiliser ces verres d'antimonite, spécialement les verres oxyhalogénés de plomb, comme limiteurs optiques [11].

Notre but étant de synthétiser de nouvelles matrices vitreuses à base d'oxyde d'antimoine, nous avons choisi pour cela d'y associer des oxydes modificateurs tels que l'oxyde de manganèse MnO, l'oxyde de plomb PbO, l'oxyde de zinc ZnO, celui d'oxyde de cadmium CdO, et l'oxyde de baryum alcalino-terreux BaO.

Nous avons, en un premier temps, combiné l'oxyde d'antimoine avec l'oxyde de plomb, et l'on a rencontré des difficultés pour obtenir un verre stable parce que cette composition cristallise facilement, ce qui ne permet pas d'aboutir à des échantillons massifs. C'est pourquoi on a aussi ajouté divers oxydes : l'oxyde de manganèse, l'oxyde de zinc, puis un autre oxyde de métal de transition CdO de masse atomique plus élevée. Un domaine vitreux a été déterminé dans des systèmes ternaires basés sur le binaire  $Sb_2O_3$ -BaO avec les autres oxydes de métaux de transition, ce qui nous a permis de faire une comparaison, puisque les cations de ces derniers appartiennent à la même colonne IIB du tableau de Mendeleïev. Certaines compositions du ternaires  $Sb_2O_3$ -PbO-MnO ont été choisies pour des caractérisations mécaniques, thermiques, optiques et structurales.

Tous les échantillons obtenus, que ce soit dans le système binaire ou ternaire, ont fait l'objet d'une analyse thermique. L'objectif de l'analyse thermique est double : déterminer les températures caractéristiques des échantillons vitreux et évaluer la stabilité vis-à-vis de la dévitrification. La densité de ces verres a également été mesurée en fonction de la

concentration en  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  pour le binaire et en fonction de la concentration en métaux de transitions pour les ternaires.

Plusieurs paramètres importants doivent être pris en considération avant de passer à l'étape de l'élaboration d'un verre : le type de verre que nous souhaitons obtenir, le choix des produits de départ et leur pureté, le creuset approprié.

Dans ce chapitre, les domaines vitreux de nouveaux verres à base d'oxyde d'antimoine sont présentés. Quelques propriétés thermiques et mécaniques de ces verres sont également rapportées.

### **III.2 Généralités sur l'oxyde d'antimoine ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) :**

L'antimoine possède un teint gris argenté d'un éclat métallique. Il fut découvert probablement par l'alchimiste allemand Basil Valentine en 1450. On le trouve à l'état naturel sous forme de minerai, la stibine  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  et sous forme d'oxyde  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Au moyen âge, l'antimoine était apprécié comme remède miracle. Une série de techniques de préparations de l'antimoine et de ses composés est décrit dans « *Currus triumphalis antimonii* » (le triomphe de l'antimoine) un manuel publié vers 1470 par ce même Basil Valentine.

Cet élément, relativement peu connu, est principalement utilisé en alliage avec le plomb et l'étain. Pour la soudure, on utilise des alliages contenant de 75 à 84% de plomb, de 14 à 20% d'antimoine et de 2 à 5% d'étain. L'addition d'antimoine augmente la dureté tandis que le point de fusion reste suffisamment bas. De même, au plomb des plaques d'accumulateurs, on ajoute de l'antimoine en une quantité d'environ 4% pour augmenter la dureté et la résistance à la corrosion. L'antimoine rentre aussi dans la composition de différents semi-conducteurs. Les semi-conducteurs d'antimoine de galium et d'indium ( $\text{GaSb}$ ,  $\text{InSb}$ ), sensibles à la lumière sont utilisés comme détecteurs infrarouges. Certains composés organiques de l'antimoine sont des antiparasitaires. Le plus ancien est l'émétique, préparé par dissolution du trioxyde d'antimoine dans du tartrate de potassium, qui est également un dépresseur du système nerveux central. Finalement, on trouve aussi des applications de l'antimoine dans les peintures et la fabrication de matériaux ignifugés.

Le tableau III.1 résume les principales caractéristiques de l'antimoine.

Antimoine	Sb
Numéro atomique	51
Masse atomique	121.75 u.a. ( $2,02 \cdot 10^{-25}$ Kg)
Densité	6,692 g.cm <sup>-3</sup>
Température de fusion	830.74°C
Structure électronique	(Kr) 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>3</sup>

**Tableau III.1 : Principales caractéristiques de l'antimoine.**

### III.2.1 Historique :

En 1923, l'oxyde d'antimoine était encore utilisé pour la coloration des verres de silice et des borosilicates en l'introduisant à hauteur de 10 à 30% et comme opacifiant pour les émaux sur porcelaine et sur verre [12]. Ce n'est qu'en 1951 que Koster *et al* font une étude sur le système Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> et découvrent que ce système forme un eutectique et près de ce dernier se forme un verre solide de couleur rouge [13]. A partir de cette découverte des verres transmetteurs dans l'infrarouge ont été synthétisés par King *et al* en 1958 avec le système ternaire K<sub>2</sub>O-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [14]. Dans la même année, d'autres verres composés de Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comme formateur sont développés par la même équipe. Ont été préparés d'autres verres transmetteurs en IR à une température de fusion 2500°C avec de l'oxyde d'antimoine (52 ÷ 80%) et l'oxyde de l'aluminium (7 ÷ 22%) et des alcalins tels que Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et KNO<sub>3</sub> [15]. Ces verres formés contiennent Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à une hauteur supérieure à 78% en masse. La transmission infrarouge atteint des longueurs d'ondes supérieures à 6,2 μm [16].

En 1960, Hedden *et al* [17] développèrent des verres d'antimonites contenant du MnO<sub>2</sub>, CO<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour l'utilisation comme dosimètre avec intégration de haut dosage de radiation γ. L'année suivante, ce furent Nielson *et al* qui étudient les verres transmetteurs dans le système GeO<sub>2</sub>-PbO-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [18]. L'oxyde d'antimoine a été ajouté comme additif à des verres d'oxydes pour améliorer la transparence dans l'infrarouge [19] et aussi comme formateur pour des verres de types (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-M<sub>m</sub>O<sub>n</sub>) [20, 7, 21]. Les travaux de Hasegawa *et al* [20] et de Cody [21, 23] concluent que la préparation de Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vitreux -seul sans ajout- est impossible, alors que Bednarik *et al* [24] ou Miller [22] prétendent le contraire.

En 1984, Dubois *et al* [25] furent les premiers à déposer un brevet [26] sur les verres oxyhalogénés à base de  $Sb_2O_3$ . Ils remarquent que ces verres présentent des performances supérieures par rapport aux verres d'oxydes lourds : leur coupure infrarouge intervient à une longueur d'onde légèrement supérieure, et leur température de fusion plus faible mène à une élaboration et une mise en forme plus aisée en fibre. Ces fibres optiques opèrent entre 2,5 et 3  $\mu m$  ou l'atténuation théorique est de l'ordre de  $10^{-1} dB / Km$ .

### III.2.2 Caractéristiques générales de $Sb_2O_3$ :

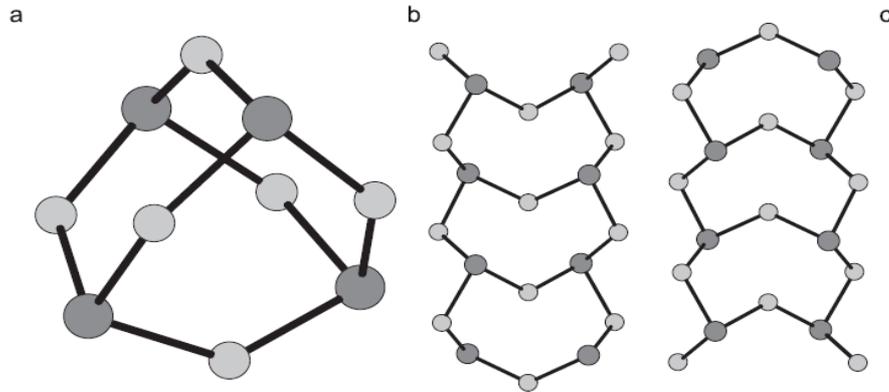
L'oxyde d'antimoine peut exister sous la forme de  $Sb_2O_3$  ou  $Sb_2O_5$ . Il est de couleur blanche, il est largement utilisé comme retardateur synergique de flamme pour les produits d'usage courants, comme agent de finition dans les usines de verres et comme catalyseur dans les usines des différents types de polymères et plastiques. Un autre intérêt est qu'il permet de solubiliser les oxydes de terres rares dans les verres [27]. Le tableau 3 présente les variétés d'oxyde d'antimoine avec leurs caractéristiques physiques [28]. Le sesquioxyde d'antimoine  $Sb_2O_3$ -improprement nommé trioxyde- est un oxyde très stable, il est insoluble dans l'eau, dans les acides nitrique et sulfurique [28].

Nom	Formule	Masse Molaire	Propriétés de la forme cristalline et index de réfraction	Densité ( $g/cm^3$ )	$T_f$ ( $^{\circ}C$ )	$T_e$ ( $^{\circ}C$ )
tétra oxyde	Cervantite, nat $Sb_2O_4$ ( $Sb_2O_3 \cdot Sb_2O_5$ )	307,5	Poudre blanche, 2,00	5,82	-0,930 ????	-
trioxyde	Sénarmontite, nat $Sb_2O_3$ (ou $Sb_4O_6$ )	291,5	Poudre blanche, 2,087	5,2	656	1550 subl
trioxyde	Valentinite, nat $Sb_2O_3$ (ou $Sb_4O_6$ )	291,5	Coloré ; 2,18, 2,35, 2,35	5,67	656	1550

**Tableau III.2 : Constantes physiques des constituants inorganiques.**

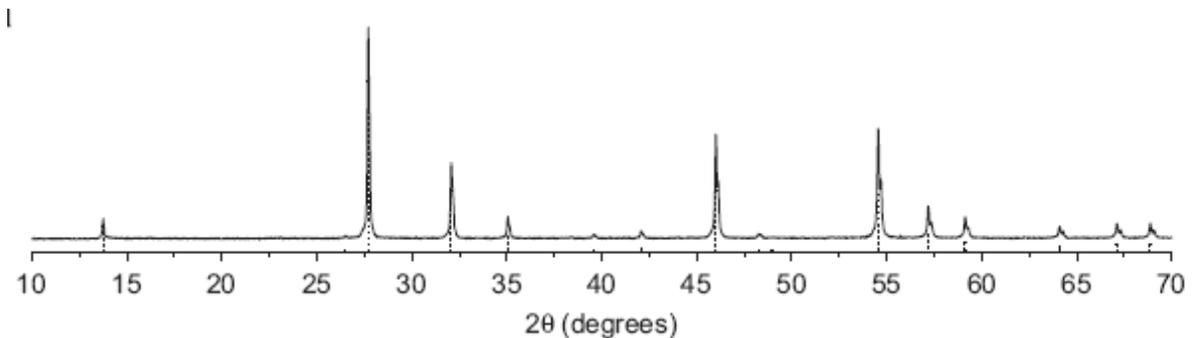
L'oxyde d'antimoine III existe sous deux formes cristallines polymorphes : la sénarmontite est de forme cubique, qui consiste aux molécules de  $Sb_4O_6$  à une basse

température et la valentinite de structure orthorhombique, qui est composée de chaînes de pyramides trigonales de  $[\text{SbO}_3]$ . Au chauffage, la structure sénarmontite montrée sur la figure 9(a) [29] présente une transition de phase solide-solide à une température élevée pour donner la forme valentinite stable figure 9(b) [30].



**Figure III.1 :** Les structures de : (a)  $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$ , sénarmontite [29], (b)  $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$ , valentinite [30], et (c)  $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ , cervantite [31].

Le produit industriel d'oxyde d'antimoine utilisée pour notre travail au laboratoire est la forme cristalline orthorhombique (valentinite) ; sa courbe de diffraction rapportée à la figure III.2, telle que recueillie dans la littérature [32] est la suivante :



**Figure III.2 :** Courbe DRX de l'oxyde d'antimoine industriel

Le  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  participe dans le réseau verre avec l'unité structurale  $\text{SbO}_3$  qui peut être considérée comme un tétraèdre à trois oxygènes aux angles et une paire d'électrons d'antimoine  $s^2$  ( $\text{Sb}^{3+}$ ) dans le quatrième angle, localisée dans la troisième direction équatoriale de l'atome Sb. La déformation de cette paire sous l'action d'un champ électrique peut amener

probablement des verres basés sur cet oxyde à présenter une susceptibilité optique non linéaire [33].

### III.3 Procédure expérimentale :

#### III.3.1 Produit de départ :

Les oxydes utilisés dans la synthèse des verres étudiés sont des produits chimiques commerciaux ; ils sont livrés sous forme de poudre cristallisée, et ils proviennent de diverses origines. Ils sont présentés dans le tableau III.3.

Produit	Origine	Qualité
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Across organics	99.6%
MnO	Alfa Aesar	99%
PbO	Alfa Aesar	97-99%
CdO	Merck	99%
ZnO	Merck	99%
BaO	Alfa Aesar	99%
WO <sub>3</sub>	Alfa Aesar	99.8%

*Tableau III.3: Origine et pureté des produits de départ.*

#### III.3.2 : Choix du creuset :

Etant donné la nature des produits de départ (antimoine, plomb, baryum, manganèse, zinc, cadmium), le creuset utilisé doit avoir une tenue chimique satisfaisante. L'or et le platine sont facilement endommagés en présence de métal (Sb, Pb, Cd), ce qui peut survenir à la suite de processus oxydo-réducteurs incontrôlés. En conséquence, la synthèse des verres d'oxyde d'antimoine est effectuée dans deux types de creusets :

**Tubes de verre soda calcique** : Ces creusets sont utilisés généralement dans l'étape d'exploration de nouveaux domaines vitreux. Si la fusion du mélange n'est pas atteinte on aura recours aux creusets de silice, qui peuvent résister à des températures de fusion supérieures à 1200°C, température que ne pourra atteindre la flamme du bec Mecker.

**Tubes de silice** : Ces creusets sont utilisés selon la composition du verre à savoir la température de fusion du mélange et le temps de fusion.

### III.3.3 Synthèse des verres :

Les produits de départ sont pesés dans les proportions souhaitées et broyés intimement dans un mortier. Le mélange entre 5 et 7 g dans la plupart de synthèse des verres, l'erreur commise sur les pesées étant 1 mg. L'ensemble creuset-mélange est chauffé graduellement jusqu'à fusion à la température 800- 900°C (environ). Le temps de chauffe de 5 minutes est compté dès que la fusion du bain est visible à travers le creuset. Le tableau III.4 présente les températures de fusion des produits chimiques utilisés pour la synthèse.

Produits	Température de fusion (°C)
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	656
BaO	1920
PbO	888
ZnO	1975
CdO	900
MnO	1246

*Tableau III.4: Températures de fusion des produits chimique de départ.*

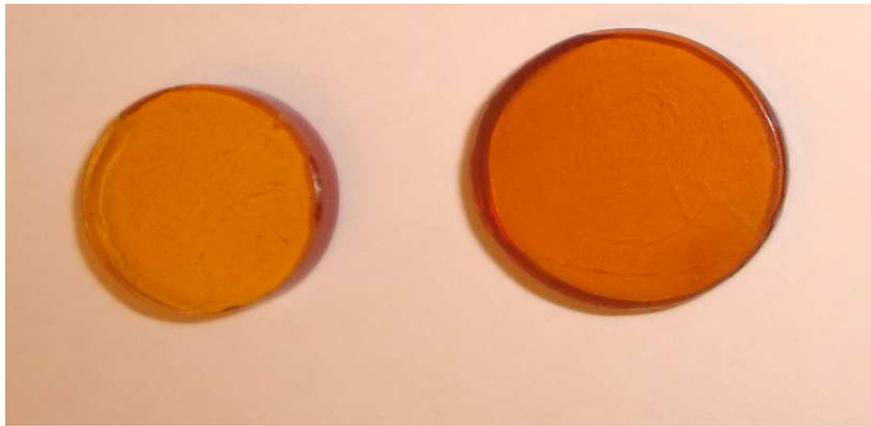
L'homogénéisation du mélange fondu est assurée par une agitation mécanique pendant quelques minutes. Le temps d'homogénéisation doit-être limité pour éviter toute évaporation de l'oxyde d'antimoine et de plomb et aussi pour minimiser l'attaque superficielle des parois du creuset. Le mélange est coulé à la température ambiante sur un moule en laiton sous forme de petites gouttelettes de 2 ou 3mm de diamètre (figure III.3)



*Figure III.3 : Echantillon verre sous forme de gouttelettes.*

Selon la vitesse de trempe requise, la méthode de refroidissement sera différente. Pour des verres à forte tendance à la cristallisation, le bain sera refroidi par trempe rapide entre deux pièces métalliques (en laiton) (quenched glasses) avec des vitesses de trempe de l'ordre de quelques milliers à quelques centaines de °K/s.

Les verres obtenus dans ce cas, se présentent sous forme de lamelles transparentes dont les épaisseurs ne dépassent pas le millimètre. Par contre pour des compositions plus stables, le refroidissement se fait par coulée du bain fondu dans un moule en silice (ou en laiton) chauffé à une température proche de la température de transition vitreuse. Cette méthode conduit à des échantillons massifs (voir figure III. 4).



*Figure III.4 : photographie des échantillons verres polies.*

Ensuite, les échantillons dans leurs moules sont placés dans un four et maintenus à cette température ( $T_g-20$ ) dite « température de recuit » pendant 6 heures.

#### **III.4 Exploration des domaines vitreux :**

La formation de verres à base d'oxyde d'antimoine a été explorée dans plusieurs systèmes binaires et ternaires. Dans tous les cas, les verres sont synthétisés dans des creusets de tube de verre sodo calcique. Le changement de creuset est mentionné selon le besoin.

### III.4.1 Système d'oxyde d'antimoine et les oxyde modificateurs :

#### III.4.1.a $Sb_2O_3$ -MO (M: Ba, Sr):

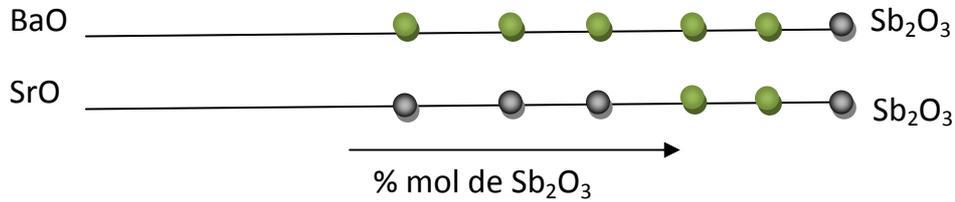


Figure III.5: Domaine vitreux dans les systèmes binaires  $Sb_2O_3$ -MO (M= Ba, Sr).

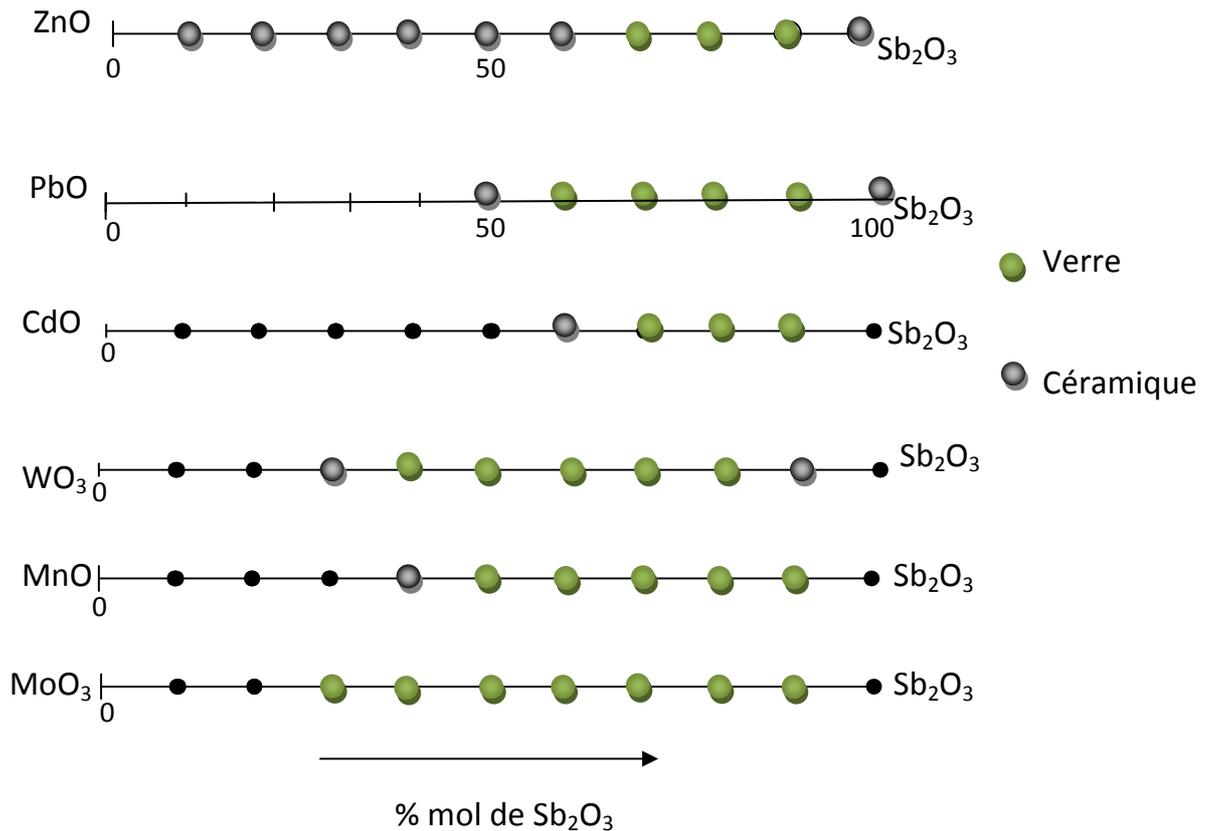
On remarque sur ces diagrammes, que le domaine vitreux s'élargit en descendant le long de la colonne des éléments alcalino terreux. Les ions les plus lourds tendent à bien vitrifier avec l'oxyde d'antimoine. C'est en particulier le cas de l'oxyde BaO qui s'accommode des sites d'accueil du réseau vitreux de l'oxyde d'antimoine. Les échantillons vitreux de ces compositions paraissent jaune orange à la lumière ambiante. On n'observe pas de phénomène d'hygroscopie sur les échantillons élaborés.

#### III.4.1.b Système d'oxyde d'antimoine et d'oxydes intermédiaires :

Une exploration de domaines vitreux binaires a été menée sur des oxydes intermédiaires cités dans la littérature, plus précisément les oxydes suivants : ZnO, CdO, PbO,  $WO_3$ , MnO,  $MoO_3$ . L'étude a été faite en utilisant le mode préparatoire précédent, et la synthèse est pratiquée dans les tubes sodo calciques si la fusion des composants est atteinte facilement ; sinon on aura recours aux tubes de silice. Les systèmes binaires possibles sont schématisés sur la figure III.6.

Les verres contenant  $MoO_3$  sont d'une couleur rouge très sombre. La transmission de la lumière s'affaiblit en allant vers les fortes proportions de  $MoO_3$ . Par contre, les verres contenant MnO paraissent plus transparents à la lumière puisque leur couleur passe de l'orange au rouge sombre. La formation du verre survient lorsque 10% en mole de MnO est ajouté à l'oxyde d'antimoine, alors que 20% sont nécessaires pour la formation d'un verre contenant l'oxyde de tungstène ( $WO_3$ ). En outre,  $MoO_3$  peut être introduit jusqu'à 70%

molaire alors que seulement 50% (mol) d'oxyde de manganèse pourra être introduite dans la matrice vitreuse de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Leur couleur très sombre traduit la limitation de transmission de la lumière dans le visible, ce qui limite leur domaine d'application. L'utilisation d'autres composants sera requise pour les applications dans le visible.



Les oxydes  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$  et  $\text{PbO}$  sont classés comme étant des oxydes intermédiaires [13] puisque ils ne forment pas de verre à eux tous seuls, mais en revanche leur addition à l'oxyde d'antimoine contribue à la formation d'un réseau vitreux. L'incorporation d'oxyde de tungstène  $\text{WO}_3$  dans le réseau d'oxydes formateurs  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{G}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  et  $\text{NaPO}_3$  a été signalée dans la littérature [14]. D'autres travaux ont montrés l'existence de verre  $\text{WO}_3\text{-Pb}_3\text{O}_4$  [15]. Par ailleurs, le système binaire  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$  est étudié par Soltani [34] et l'oxyde de molybdène a souvent été associé aux verres de phosphates ou de borates [16].

Le domaine vitreux dans les binaires  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ -( $\text{WO}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{MoO}_3$ ) est large par rapport aux binaires  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ -( $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$ )  $\text{O}$ . L'incorporation des ions  $\text{W}^{+6}$ ,  $\text{Mo}^{+6}$  et  $\text{Mn}^{+2}$  est plus aisée que celle des ions  $\text{Zn}^{+2}$  et  $\text{Cd}^{+2}$  dans le réseau vitrificateur de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

Les verres binaires  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ - $\text{PbCl}_2$  présentent une bonne résistance à la dévitrification [35], mais peu d'informations semblent être disponibles sur les verres oxygénés  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ - $\text{PbO}$ . L'oxyde de plomb est connu pour améliorer la vitrification et est supposé agir comme un modificateur de réseau, mais il peut aussi entrer dans le réseau vitreux [36].

Le système binaire  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ - $\text{PbO}$  a été étudié par Dubois qui a trouvé que l'addition d'oxyde de plomb à l'oxyde d'antimoine conduit à un verre qui cristallise rapidement. J'ai été amenée à faire les mêmes constatations en voulant faire des échantillons de quelques mm d'épaisseur. La température de la plaque métallique sur laquelle on effectue la coulée doit donc être ajustée avec soin.

Parmi les oxydes de métaux de transitions, le système  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ - $\text{MnO}$  présente le plus grand domaine vitreux, ainsi qu'on peut le voir à la figure III.5 qui représente les résultats dans les binaires  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ - ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{MoO}_3$ ). Les concentrations sont exprimées en pourcentage molaire de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

L'obtention d'échantillons vitreux de plus de 1mm d'épaisseur est très difficile dans le système binaire  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ - $\text{PbO}$ . On peut obtenir du verre dans ce système mais par trempe rapide, ce qui indique que la vitesse de cristallisation est très élevée.

#### III.4.2 Systèmes ternaires à base d'oxyde d'antimoine :

Il est bien connu que l'addition d'un élément ou d'un composé dans un verre de base a pour effet de modifier ses propriétés chimiques, physiques et sa stabilité. Les oxydes  $\text{Na}_2\text{O}$  ou  $\text{K}_2\text{O}$  sont par exemple souvent ajoutés dans les verres de silice pour abaisser leurs températures caractéristiques [37]. Afin d'obtenir des verres suffisamment stables vis-vis de la cristallisation, les verres de fluorures développés pour le fibrage ont toujours des compositions assez complexes [37, 39]. Bien que le verre de chalcogénure le plus connu  $\text{As}_2\text{S}_3$  soit très stable, des adjuvants tels que le tellure, l'iode, ou le germanium y sont associés dans le but d'en faire varier les propriétés [40, 42]. Les verres de chalcogénures ont été développés pour la transmission de faisceaux lasers à  $10.6\mu\text{m}$ , avec des pertes raisonnables (2-3 dB/m). Ces verres multicomposants appartiennent aux systèmes Ge-Se-Te [43] ou Ge-Se-Te-As [8-44].

D'après les résultats observés dans les systèmes binaires, plusieurs combinaisons de systèmes ternaires sont possibles. Le choix s'est porté sur les binaires  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-MO}$  ( $\text{M}=\text{Cd}, \text{Zn}, \text{Mn}, \text{BaO}, \text{PbO}$ ) comme base. Un troisième constituant contribuera certainement à la stabilité vitreuse. Nous rapportons ici des ternaires comportant  $\text{PbO}$  et  $\text{BaO}$ . L'incorporation des métaux de transitions à ces deux systèmes  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-BaO}$  et  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO}$  nous a permis d'obtenir une multitude de compositions vitreuses.

#### III.4.2.a Système ternaire $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-BaO-MO}$ ( $\text{M}=\text{Cd}, \text{Zn}, \text{Mn}$ ) :

On s'est intéressé à l'influence des oxydes de métaux de transition sur le système  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ . Les domaines vitreux des systèmes  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-BaO-CdO}$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-BaO-ZnO}$  et  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-BaO-MnO}$  sont représentés respectivement sur les figures III.6, 7 et 8.

Ces verres sont obtenus par coulée. Notons que dans le système à base de cadmium les vitesses de cristallisation sont très élevées par rapport à celle d'un système ternaire à base de zinc et manganèse.

Généralement, on observe que l'étendue de la zone vitreuse de ces systèmes contenant des métaux de transition augmente avec le rayon ionique des ions  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$ . Cependant, dans le cas de la présente étude, la zone vitreuse du ternaire  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-BaO-MnO}$  est plus large que celle du ternaire  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-BaO-ZnO}$ . On peut donc conclure que dans les verres d'oxyde d'antimoine, le manganèse constitue un élément d'association plus favorable à la vitrification que le zinc.

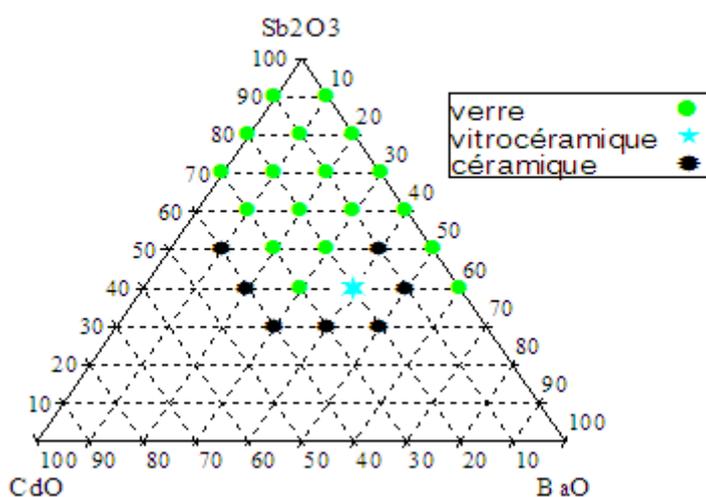


Figure III.7 : Domaine vitreux du système ternaire  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-BaO-CdO}$

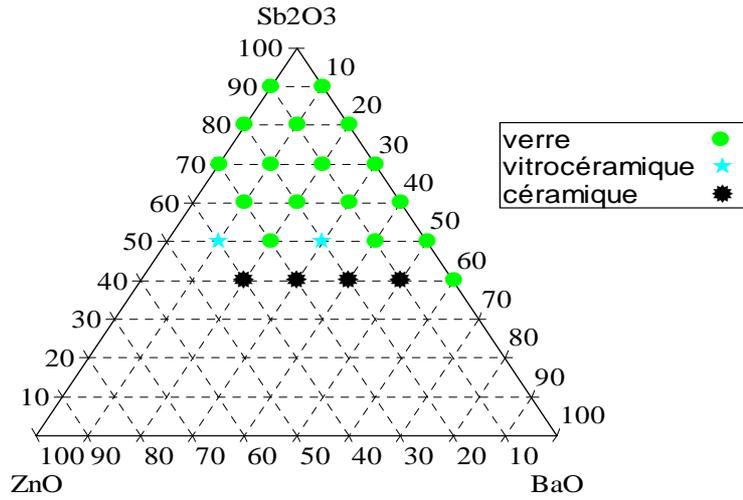


Figure III.8 : Domaine vitreux du système ternaire

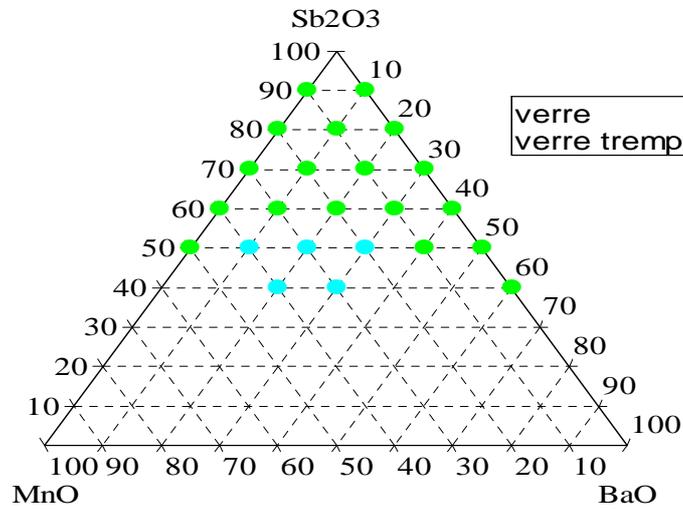


Figure III.9 : Domaine vitreux du système ternaire



### III.4.2.b Système ternaire $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO- M}'\text{O}$ ( $\text{M}' = \text{Cd, Zn, Mn, Ba}$ ):

Dans l'étude précédente on a montré l'existence d'un domaine vitreux pour le système  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ , mais ce verre se révèle peu stable et cristallise rapidement. On peut escompter que l'adjonction d'un troisième élément permettra de le stabiliser. C'est dans ce but que nous avons exploré les systèmes suivants :  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO-CdO}$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO-ZnO}$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO-MnO}$  et  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO-BaO}$ .

Les figures III.10, 11, 12,13 représentent les zones vitreuses pour les quatre systèmes ternaires.

Quand on compare ces quatre systèmes ternaires, on constate que celui du manganèse présente une zone vitreuse beaucoup plus large que dans les autres. Par ailleurs, on remarque que l'incorporation de  $\text{PbO}$  donne lieu à des domaines vitreux assez étendus lorsque le rayon ionique de l'ion de transition est le plus large. Le pourcentage molaire de  $\text{PbO}$  peut atteindre 70% avec  $\text{MnO}$ , tandis que la composition  $60\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-30PbO-10BaO}$  conduit à un verre trempé.

Les vitesses de coulée nécessaires pour la synthèse de ces verres ternaires sont inférieures à celles requises dans le cas des verres précédents. La stabilité des verres dans les systèmes à base de plomb et manganèse paraît supérieure à celle des verres ternaires à base du zinc.

Cette étude nous a permis de mesurer l'influence relative de chacun des oxydes intervenant dans la préparation des verres d'oxyde qui ont été synthétisés.

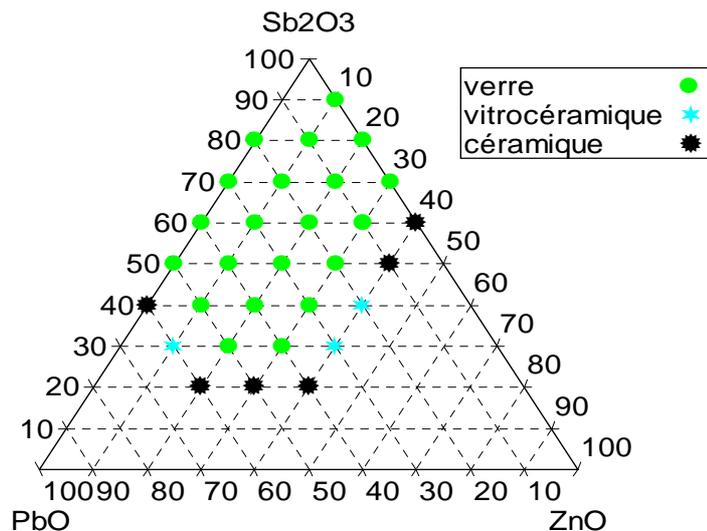


Figure III.10 : Domaine vitreux du système ternaire  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO-ZnO}$

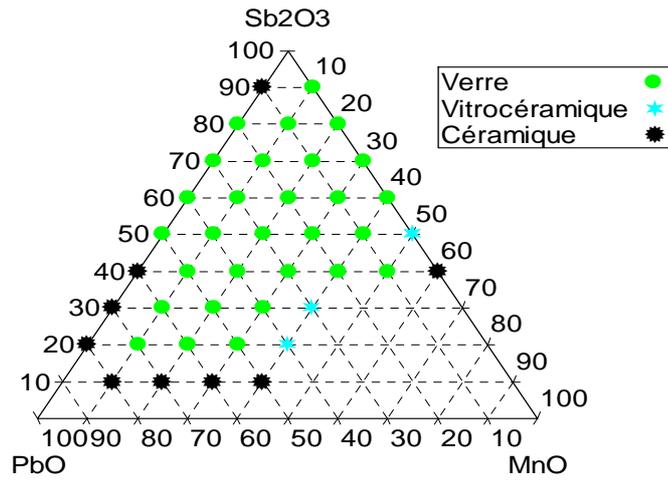


Figure III.11 : Domaine vitreux du système ternaire  $Sb_2O_3$ -PbO-MnO

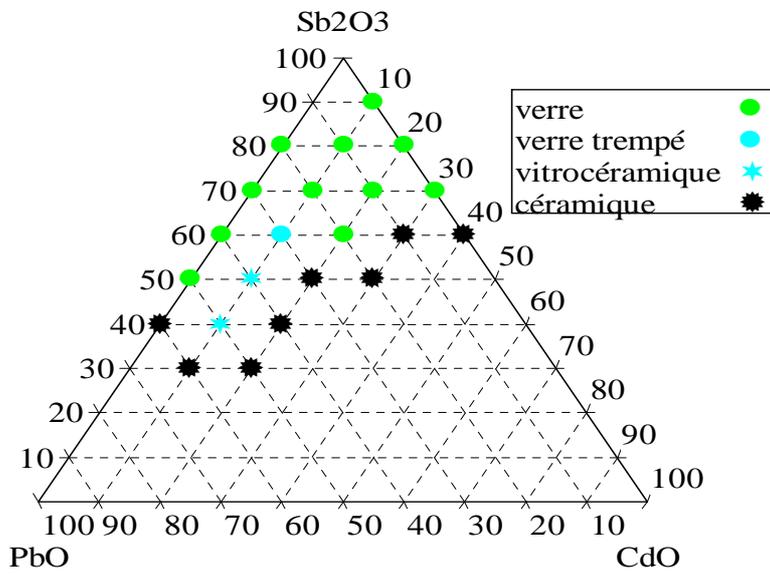


Figure III.12 : Domaine vitreux du système ternaire  $Sb_2O_3$ -PbO-CdO

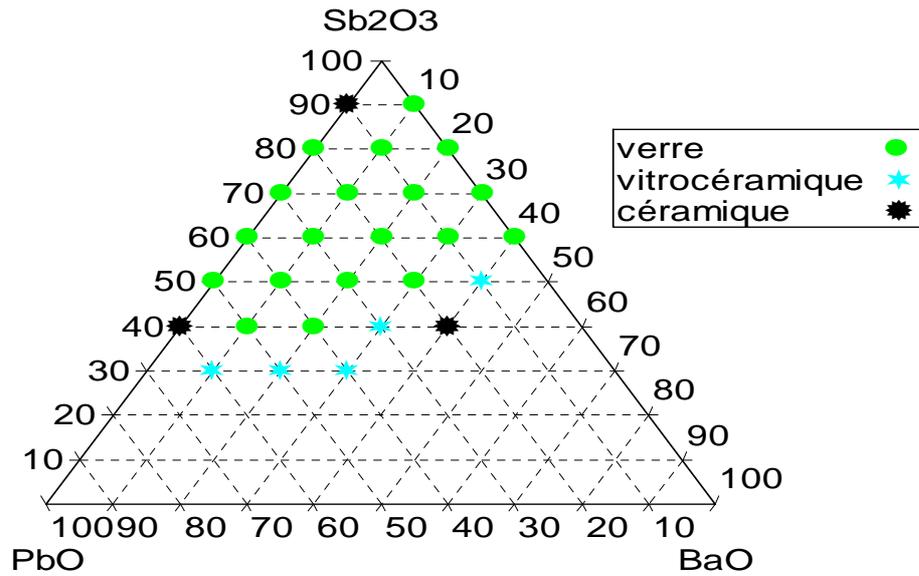


Figure III.13 : Domaine vitreux du système ternaire  $Sb_2O_3$ - $PbO$ - $BaO$

### III.5 Quelques propriétés thermiques et physiques :

Il est bien connu que l'introduction d'un élément dans un verre peut en faire varier les propriétés et parfois même les changer de façon radicale. Afin d'essayer de mieux quantifier l'influence de Baryum et le plomb avec un nombre raisonnable d'expériences, nous avons procédé de façon suivante : en partant d'une composition du système  $Sb_2O_3$ -MO (M= Cd, Zn, Mn), on a ajouté des quantités variables d'oxyde de baryum ou de plomb.

#### III.5.1 Caractéristiques de système ternaire $Sb_2O_3$ - $BaO$ -MO (M= Cd, Zn, Mn) :

##### III.5.1.a Propriétés thermiques :

L'influence de la température sur les verres est quantifiée en pratique par la mesure de leurs températures caractéristiques : température de transition vitreuse  $T_g$ , température de début de cristallisation  $T_x$ , température du sommet du pic de cristallisation  $T_p$ .

Dans les tableaux III. 4. a, b et c, sont rassemblés les  $T_g$ ,  $T_x$ ,  $T_p$ , ainsi que les facteurs de stabilité ( $T_x-T_g$ ), et S des verres  $Sb_2O_3$ - $BaO$ -MO (M= Cd, Zn, Mn).

Les données thermiques des verres ont été obtenues par analyse calorimétrique différentielle (DSC), dont le principe est décrit dans le deuxième chapitre. Pour ces mesures on a utilisé un Calorimètre Différentiel à Balayage : DSC 2010 (TA Instruments).

Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO	CdO	Tg	Tx	Tp	Tx -Tg	S (K)
80	10	10	294	389	414	95	8
70		20	320	356	363	35	1
60		30	366	405	416	39	1
70	20	10	319	351	363	32	1
60		20	353	439	472	86	8
50		30	373	436	462	63	4
60	30	10	364	409	416	45	1
50		20	384	483	/	99	/
40		30	376	395	/	19	/

**Tableau III.5.a : Températures caractéristiques des verres Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -BaO-CdO. Taux de BaO constant**

Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO	ZnO	Tg	Tx	Tp	Tx-Tg	S (K)
90	5	5	268	382	420	114	16
80	10	10	289	432	469	143	18
70		20	308	433	483	126	20
60		30	342	436	/	94	/
70	20	10	327	396	/	69	/
60		20	354	467	/	113	/
50		30	364	468	/	104	/
60	30	10	337	403	/	66	/
50	40	10	382	456	/	74	/

**Tableau III.5.b : Températures caractéristiques des verres Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -BaO-ZnO. Taux de BaO constant**

Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO	MnO	Tg (°C)	Tx (°C)	Tp (°C)	Tx-Tg (°C)	S (K)
80	10	10	309	448	>500	140	/
70		20	334	457	>500	123	/
60		30	347	456	>500	110	/
50		40	385	487	>500	102	/
70	20	10	338	466	>500	128	/
60		20	362	458	>500	96	/
50		30	379	/	/	/	/
40		40	404	/	/	/	/
60	30	10	367	454	>500	87	/
50		20	382	410	>500	28	/
50	40	10	385	486	>500	101	/

**Tableau III.5.c: Températures caractéristiques des verres Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -BaO-MnO.  
Taux de BaO constant**

L'écart entre la température de transition vitreuse Tg et celle du début de cristallisation Tx constitue un moyen simple pour évaluer l'élaboration de la stabilité d'un verre à l'autre.

Parmi les compositions étudiées, la composition qui présente l'écart Tx-Tg le plus élevé (143°C) est la suivante : 80Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10BaO-10ZnO.

La figure III.14 : Représente la courbe DSC pour la composition 80Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10BaO-10ZnO

/

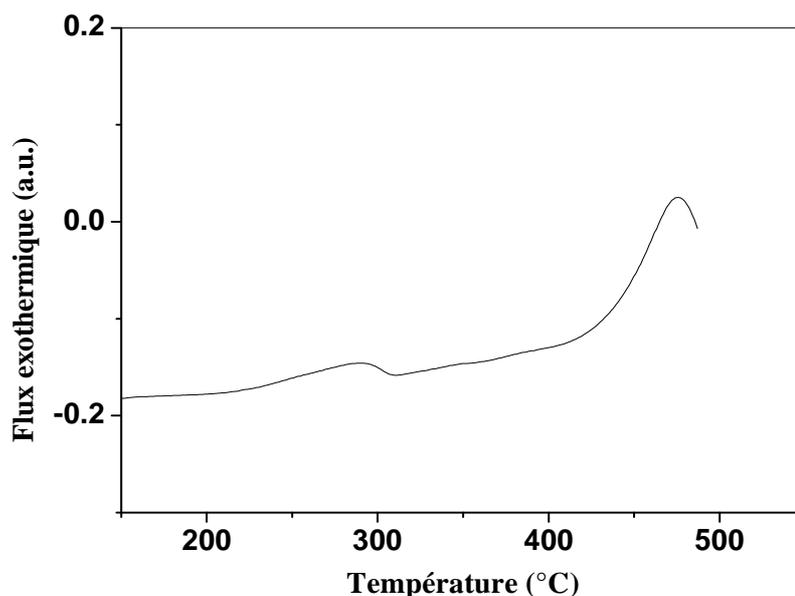


Figure III.14 : Courbe DCS du verre de composition  $80\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}10\text{BaO}\text{-}10\text{ZnO}$

On a aussi pu calculer des facteurs numériques exprimant la stabilité du verre synthétisé, ce sont les facteurs  $\Delta T = T_x - T_g$  et  $S$ .

Les températures sont exprimées en degrés Kelvin. Ceci tient compte de la différence de température entre la transition vitreuse et le début de cristallisation. Plus cette différence sera grande, plus le verre sera stable.

### III.5.1.a.1 Température de transition vitreuse :

La figure III.15 montre l'influence de l'addition des métaux de transition sur la température de transition vitreuse des verres  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-BaO-CdO}$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-BaO-ZnO}$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-BaO-MnO}$ . Ces températures sont obtenues avec une loi de chauffe de  $10^\circ\text{C}/\text{minute}$ . L'introduction des métaux de transitions dans ces verres a pour effet d'augmenter la température de verre de façon quasi-linéaire. Cette augmentation reste légère quand la teneur en métaux de transition augmente. Typiquement, les  $T_g$  des verres  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-BaO-ZnO}$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-BaO-CdO}$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-BaO-MnO}$ , sont respectivement de,  $289^\circ\text{C}$ ,  $294^\circ\text{C}$ ,  $310^\circ\text{C}$ . On peut aussi remarquer que, de façon générale, les verres contenant l'oxyde de manganèse ont une  $T_g$  plus grande que ceux contenant du Zinc.

### III.5.1.a. 2 Influence de la composition sur la température :

Afin de quantifier l'influence de la teneur en Sb, nous avons été amenés à suivre l'évolution de  $T_g$  dans les systèmes ternaires, en maintenant constant le pourcentage molaire en BaO et en réalisant les substitutions suivantes : Cd/Sb, Zn/Sb, Mn/Sb.

On représente graphiquement, sur la figure III.14. La température de transition vitreuse du verre en fonction de la teneur des métaux de transition selon la loi de composition  $(90-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{BaO}-x\text{MO}$  (M= Cd, Zn, Mn).

La température de transition vitreuse marque le passage de l'état solide à l'état liquide c'est -à-dire le début de rupture des liaisons M-O.

L'examen de cette figure ci-dessus montre la croissance régulière de la température de transition vitreuse, dans le cas où l'oxyde d'antimoine substitue CdO, ZnO, MnO.

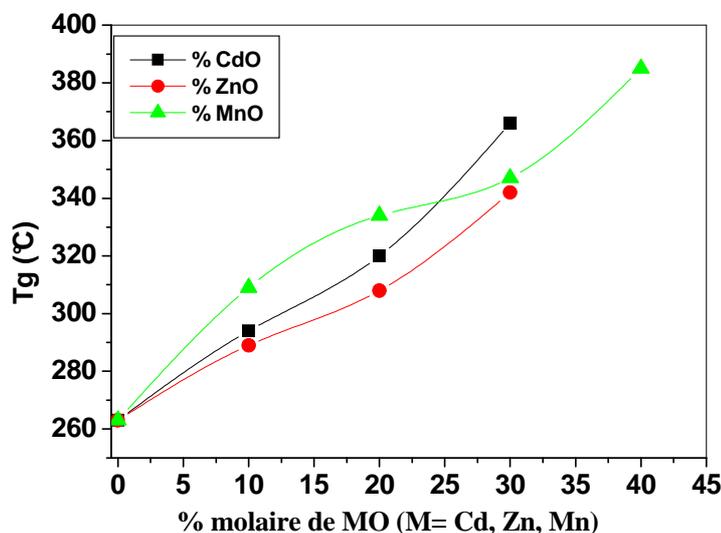


Figure III.15 : Variation de la température de transition vitreuse  $T_g$  dans les systèmes  $(90-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{BaO}-x\text{CdO}$  (ou  $\text{ZnO}$  et  $\text{MnO}$ )

Nous avons aussi suivi la variation du facteur de stabilité  $\Delta T$  ( $T_x - T_g$ ) en fonction du pourcentage d'oxyde de métaux de transition (figure III.16). Il marque une diminution brutale. Les verres les plus stables ne devront pas comporter plus de 10 % MO, puisque au delà de cette teneur les verres ont tendance à dévitrifier. Les verres avec MnO et ZnO paraissent plus faciles à synthétiser comparativement à ceux de CdO. Par contre, dans les systèmes  $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{BaO}-x\text{MO}$  (où  $M=\text{Cd}, \text{Zn}, \text{Mn}$ ) on note une augmentation lorsque le taux d'oxyde MO augmente jusqu'à 20% pour CdO et ZnO, après quoi elle diminue. La situation est différente pour MnO qui conduit à des verres plus stables (voir les tableaux III.5.a, b, c).

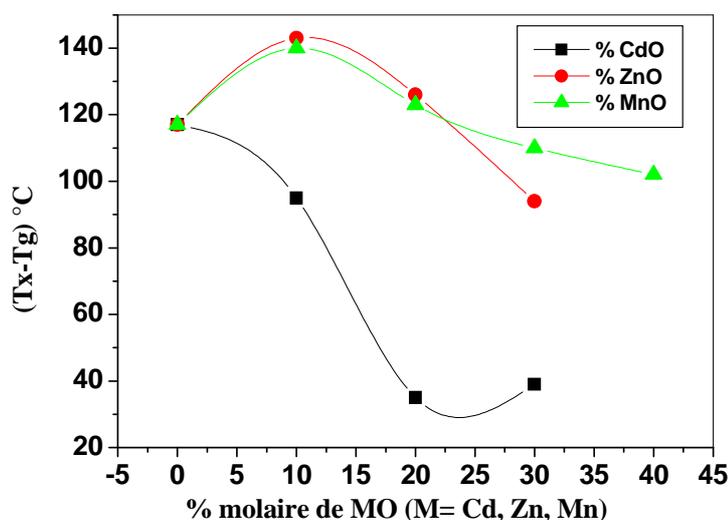


Figure III.16 : Variation des facteurs de stabilité ( $T_x - T_g$ ) dans les systèmes  $(90-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{BaO}-x\text{MO}$  (ou ZnO et MnO)

Comme le montre la figure III.16, les températures caractéristiques varient de façon assez importante avec la composition. L'effet est plus marqué avec le cadmium. Cependant l'évolution n'est pas monotone, et l'on s'écarte de la variation quasi linéaire que l'on observe souvent.

On notera par ailleurs que les différentes températures  $T_g$ ,  $T_x$ , et  $T_p$  semblent assez étroitement corrélées avec la teneur en Ba. Elles croissent régulièrement avec elle.

C'est ce qu'illustre la figure III.17: l'augmentation de la teneur en oxyde de baryum fait s'élever d'une façon notable la température de la transition vitreuse  $T_g$ , puisqu'elle passe de 298 à 380°C d'une façon presque linéaire lorsque le taux de BaO augmente.

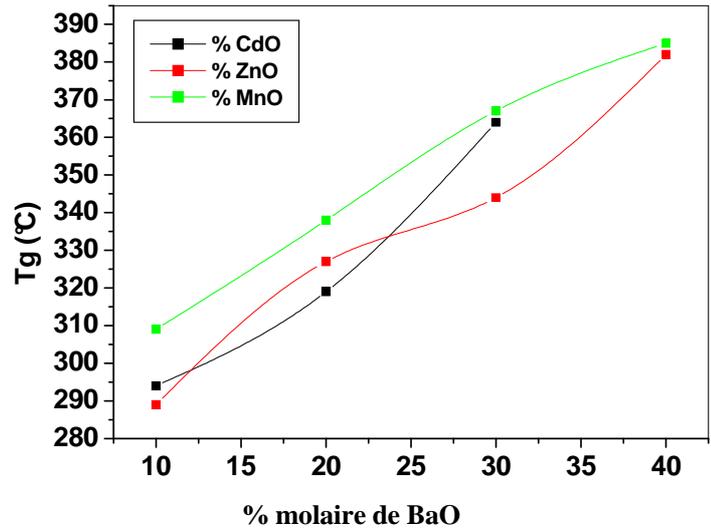


Figure III.17 : Variation de la température de transition vitreuse  $T_g$  dans les systèmes  $(90-x)Sb_2O_3-10MO-x BaO$  (ou  $M= Cd, ZnO$  et  $MnO$ )

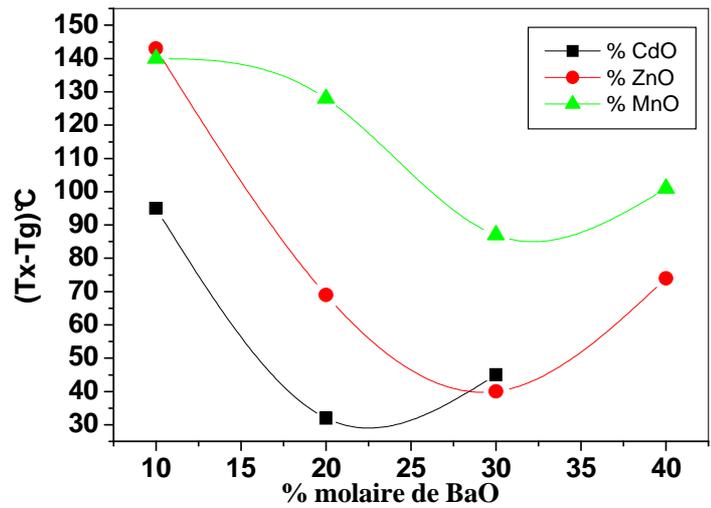


Figure III.18 : Variation des facteurs de stabilité  $(T_x - T_g)$  dans les systèmes  $(90-x)Sb_2O_3-10MO-x BaO$  (ou  $M= Cd, ZnO$  et  $MnO$ )

**III.5.1.b Propriétés physique : la masse volumique et le volume molaire :****III.5.1.b.1 Présentation :**

La masse volumique d'un matériau est directement liée à la compacité de la matière et aux masses atomiques des éléments constituants. Par exemple, l'introduction d'oxyde de métaux de transition ZnO au sein du verre  $Sb_2O_3$ -BaO peut s'effectuer de diverses façons :

1. Le ZnO remplace l'antimoine en s'insérant dans la chaîne d'antimoine.
2. Il peut aussi s'intercaler entre les chaînes en les connectant l'une à l'autre.

D'une façon générale, les deux mécanismes auront des conséquences différentes sur la masse volumique, selon les changements structuraux qu'ils induisent.

Nous avons utilisé la méthode du pycnomètre dont le principe est décrit au chapitre précédent.

**III.5.1.b.2 Résultats :**

Pour les verres préparés sous forme d'échantillons massifs, nous avons étudié l'influence de métaux de transitions sur la masse volumique et le volume molaire (tableau III.6.a, b, c)

$Sb_2O_3$	BaO	CdO	densité	Volume molaire	Nombre de mole par $cm^3$ ( $*10^{-2}$ )
80	10	10	5,228	11,36	8,8
70		20	5,352	11,16	8,96
60		30	5,500	10,94	9,14
70	20	10	5,298	11,39	8,78
60		20	5,339	11,39	8,78
50		30	5,392	11,39	8,78
60	30	10	5,220	11,78	8,49
50		20	5,308	11,70	8,55
40		30	5,290	11,88	8,42

**Tableau III.6.a: Variation de la densité et le volume molaire des verres  $Sb_2O_3$ -BaO-CdO, Taux de BaO constant.**

Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO	ZnO	Densité g/cm <sup>3</sup>	Volume molaire cm <sup>3</sup>	Nombre de mole par cm <sup>3</sup> (*10 <sup>-2</sup> )
80	10	10	4,994	11,68	8,56
70		20	5,241	10,96	9,12
60		30	5,210	10,84	9,22
70	20	10	5,213	11,36	8,80
60		20	5,244	11,13	8,98
50		30	5,150	11,14	8,98
60	30	10	5,137	11,73	8,52
50	40	10	5,078	12,11	8,25

**Tableau III.6.b: Variation de la densité et le volume molaire des verres Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO-ZnO, Taux de BaO constant.**

Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO	MnO	Densité g/cm <sup>3</sup>	Volume molaire cm <sup>3</sup>	Nombre de mole par cm <sup>3</sup> (*10 <sup>-2</sup> )
80	10	10	4,932	11,78	8,49
70		20	4,951	11,50	8,69
60		30	4,965	11,21	8,92
50		40	5,050	10,72	9,33
70	20	10	4,985	11,83	8,45
60		20	5,093	11,35	8,81
50		30	5,096	11,08	9,02
40		40	5,090	10,78	9,27
60	30	10	5,035	11,91	8,39
50		20	5,144	11,44	8,74
50		40	10	4,704	13,00

**Tableau III.6.c: Variation de la densité et le volume molaire des verres Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO-MnO, Taux de BaO constant.**

Les tableaux III.6.a, b, c montrent bien l'influence de métaux de transition sur la masse volumique et le volume molaire des verres  $Sb_2O_3$ -BaO-MO ( $M = Cd, Zn, Mn$ ). De façon générale, elle augmente quand la teneur en métaux de transition augmente, Corrélativement, on remarque une diminution dans le volume molaire avec l'augmentation d'oxyde de métaux de transition selon la relation suivante :

$$d = \frac{M}{V_m} \quad \text{III.1}$$

M : Masse molaire

$V_m$  : Volume molaire

D'après les calculs (voir les tableaux III.6.a, b, c), l'augmentation du nombre de mole par  $cm^3$  compense à peu près la diminution du nombre de Sb et Ba.

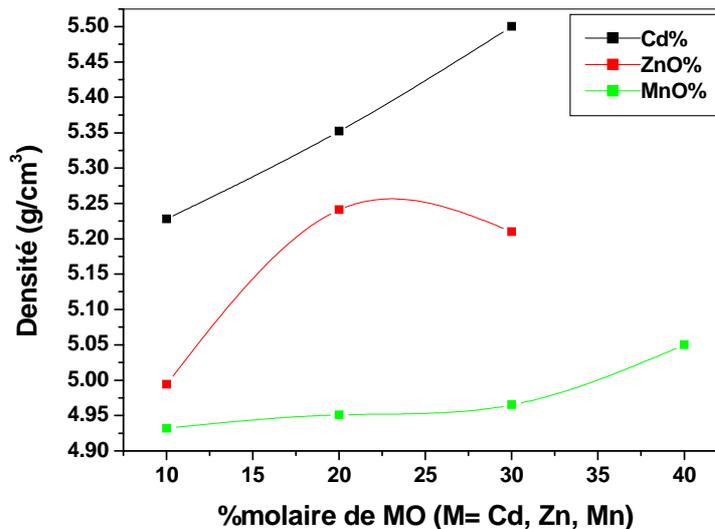


Figure III.19 : Variation de la masse molaire en fonction de la concentration molaire de MO dans le système  $(90-x)Sb_2O_3-10BaO-xMO$  ( $M = Cd, Zn, Mn$ ).

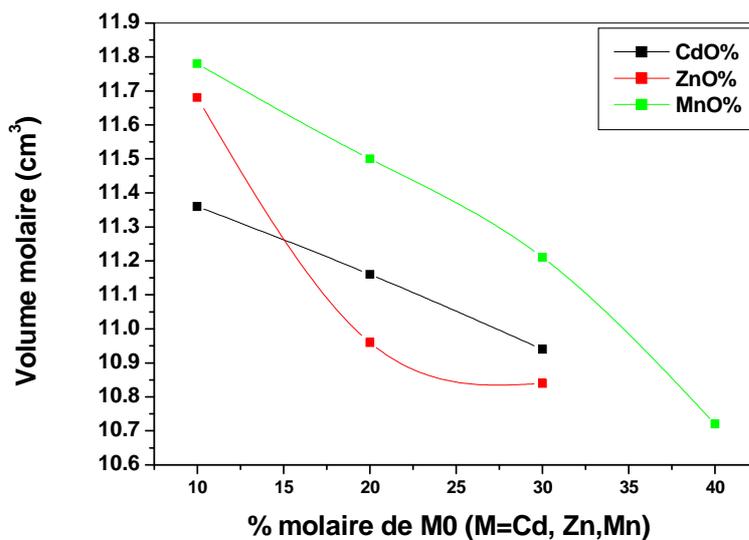


Figure III.20 : Variation de volume molaire en fonction de la concentration molaire de MO dans le système  $(90-x)Sb_2O_3-10BaO-xMO$  ( $M= Cd, Zn, Mn$ ).

Lorsque l'on maintient le taux des métaux de transition constant et que l'on varie la teneur en oxyde de Baryum on obtient les tableaux suivantes :

Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO	CdO	Densité g/cm <sup>3</sup>	Volume molaire cm <sup>3</sup>	Nombre de mole par cm <sup>3</sup> (*10 <sup>-2</sup> )
80	10	10	5,228	11,36	8,80
70	20		5,298	11,39	8,78
60	30		5,220	11,78	8,48
70	10	20	5,352	11,16	8,96
60	20		5,339	11,39	8,78
50	30		5,308	11,39	8,78
60	10	30	5,500	10,94	9,14
50	20		5,392	11,70	8,55
40	30		5,290	11,88	8,42

Tableau III.7.a: Variation de la densité et le volume molaire des verres  $Sb_2O_3-BaO-CdO$ , Taux de CdO constant

Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO	ZnO	Densité g/cm <sup>3</sup>	Volume molaire cm <sup>3</sup>	Nombre de mole par cm <sup>3</sup> (*10 <sup>-2</sup> )
80	10	10	4,994	11,68	8,56
70	20		5,213	11,36	8,80
60	30		5,137	11,73	8,52
50	40		5,078	12,11	8,26
70	10	20	5,241	10,96	9,12
60	20		5,244	11,13	8,98
60	10	30	5,210	10,84	9,22
50	20		5,150	11,14	8,98

**Tableau III.7.b: Variation de la densité et le volume molaire des verres Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO-CdO, Taux de ZnO constant**

Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO	MnO	Densité g/cm <sup>3</sup>	Volume molaire cm <sup>3</sup>	Nombre de mole par cm <sup>3</sup> (*10 <sup>-2</sup> )
80	10	10	4,932	11,78	8,48
70	20		4,985	11,83	8,45
60	30		5,035	11,91	8,39
50	40		4,704	13,00	7,69
70	10	20	4,951	11,50	8,69
60	20		5,093	11,35	8,81
50	30		5,144	11,44	8,74
60	10	30	4,965	11,21	8,92
50	20		5,069	11,08	9,02
50	10	40	5,050	10,72	9,33
40	20	40	5,090	10,78	9,27

**Tableau III.7.c: Variation de la densité et le volume molaire des verres Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO-CdO, Taux de MnO constant**

**III.5.1.b.3 Discussion :**

- Pour l'ensemble des systèmes  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-BaO-MO}$  ( $M = \text{Cd, Zn, Mn}$ ) on remarque qu'à taux d'oxyde de baryum constant (par exemple 10%), la masse volumique augmente avec la teneur en métal de transition pour une loi de composition  $(90-x) \text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}10\text{BaO-xMO}$  ( $M = \text{Cd, Zn, Mn}$ ). On observe aussi que la densité des verres du système  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-BaO-CdO}$  est plus grande que celle des verres des systèmes  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-BaO-ZnO}$  et  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-BaO-MnO}$ . Cette constatation est logique dans la mesure où la masse atomique du cadmium est plus grande que celle du zinc et du manganèse.
- Par ailleurs, la masse volumique augmente lors de la substitution de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  par  $\text{CdO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MnO}$ . Cette tendance ne peut s'expliquer par la différence entre les masses atomiques des cations ( $\text{Sb}$  est en effet un cation lourd). Par contre, deux éléments viennent rendre compte de l'augmentation de la densité : d'une part la diminution du rapport anion/cation qui conduit à une plus grande concentration relative en cations ; d'autre part, la concentration en paires libres associées à l'antimoine diminue également. Or on sait qu'une paire libre occupe un volume équivalent à celui d'un anion oxygène pour une masse nulle.
- On a étudié des séries d'échantillons pour lesquels le taux d'oxyde de métal de transition est constant, par exemple 20-30 % en mole, ce qui correspond à la substitution  $\text{Ba/Sb}$ . Pour les deux systèmes  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-BaO-MnO(ZnO)}$  on remarque que la densité augmente avec la concentration en baryum, jusqu'à 30%. Elle diminue ensuite au-delà de cette valeur. Par contre, pour le système  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-BaO-CdO}$ , la densité diminue lorsqu'on augmente le pourcentage du  $\text{BaO}$ .

**III.5.2 Caractéristiques du système ternaire  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO-M'O}$  ( $M' = \text{Cd, Zn, Mn, Ba}$ ) :**

Dans les précédents systèmes on a montré l'existence de domaine vitreux pour le système  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ , Par comparaison il est donc intéressant de déterminer la zone vitreuse du système  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO-MO}$  ( $M = \text{Cd, Zn, Mn}$ ).

Le système contenant du manganèse présente un domaine vitreux plus vaste que les autres. On peut introduire jusqu'à 70% de  $\text{PbO}$  dans ce système, mais l'incorporation d'oxyde de manganèse reste limitée : au delà de 30 à 40% de  $\text{MnO}$  le verre cristallise.

III.5.2.a Système binaire :  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO}$  :

Le tableau III.8 rassemble les températures caractéristiques des verres élaborés dans le système binaire  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ .

$\text{Sb}_2\text{O}_3$	$\text{PbO}$	$T_g$ (°C)	$T_x$ (°C)	$T_p$ (°C)	$T_x-T_g$ (°C)	S (K)
80	20	275	423	460	148	20
70	30	279	427	473	148	24
60	40	287	461	/	174	/
50	50	290	411	443	121	13

Tableau III.8 : Températures caractéristiques des verres  $(100-x)\text{Sb}_2\text{O}_3 -x \text{PbO}$

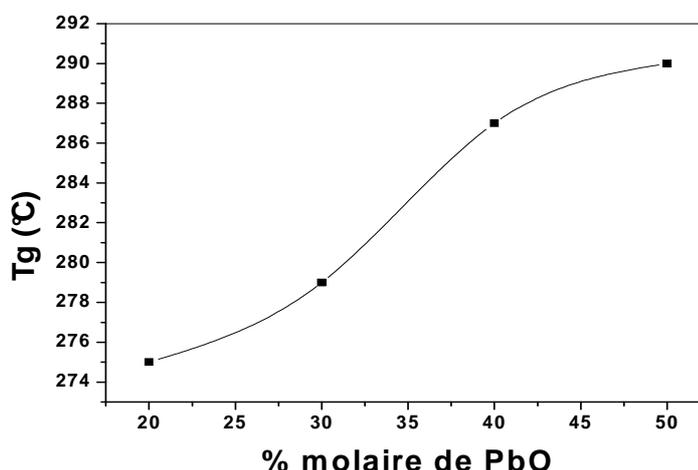


Figure III.21 : Evolution de  $T_g$  en fonction du % mol de  $\text{PbO}$  dans le binaire

$\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO}$

La figure III.21 représente l'évolution de la température de transition vitreuse  $T_g$  en fonction de la teneur de  $\text{PbO}$  (% mol). L'examen de cette figure montre une évolution de la température de transition vitreuse, qui augmente avec le % de  $\text{PbO}$ , elle atteint sa valeur maximale ( $290^\circ\text{C}$ ) à une concentration de 50% de  $\text{PbO}$ . Comme nous l'avons déjà mentionné, on ne peut pas obtenir des pastilles plus de 1mm d'épaisseur pour ce système binaire  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ . Il a donc été nécessaire d'ajouter un troisième élément pour étudier plus précisément les propriétés physiques, aboutissant ainsi à un système ternaire.

III.5.2.b Système ternaire :  $Sb_2O_3$ -PbO- M'O (M'= Cd, Zn, Mn, Ba)

Les tableaux III. 9, 10, 11,12 rassemblent les températures caractéristiques et les valeurs du facteur de stabilité S, calculées en fonction de la composition pour les différents systèmes. L'incertitude sur les valeurs des températures mesurées Tg et Tx, est estimée à 1°C et celle sur ΔT à 2°C.

$Sb_2O_3$	PbO	CdO	Tg (°C)	Tx (°C)	Tp (°C)	Tx-Tg (°C)	S (K)
80	10	10	273	324	336	51	2
70		20	262	319	338	57	4.13
70	20	10	277	318	322	41	0,6
60		20	279	375	472	96	33

**Tableau III.9 : Températures caractéristiques des verres  $Sb_2O_3$  -PbO-CdO  
Taux de PbO constant**

$Sb_2O_3$	PbO	ZnO	Tg	Tx	Tp	Tx-Tg	S (K)
80	10	10	263	358	374	95	6
70		20	282	423	452	141	15
60		30	278	432	492	154	33
70	20	10	273	377	399	104	8
60		20	276	431	492	155	34
50		30	278	428	/	150	/
60	30	10	273	362	375	89	4
50		20	272	404	442	132	18
40		30	282	430	461	148	16
30		40	281	472	/	191	/
50	40	10	274	363	380	89	6
40		20	270	380	399	110	8
30		30	289	476	/	187	/
40	50	10	264	309	342	45	6

**Tableau III.10 : Températures caractéristiques des verres  $Sb_2O_3$  -PbO-ZnO  
Taux de PbO constant**

Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO	MnO	Tg	Tx	Tp	Tx-Tg	S
80	10	10	280	407	440	127	15
70		20	304	470	>500	166	/
60		30	335	449	/	114	/
70	20	10	292	450	482	158	17
60		20	302	492	543	190	32
50		30	320	466	501	146	16
60	30	10	299	425	480	126	23
50		20	302	402	>500	100	/
50	40	10	290	391	441	101	17
40		20	305	487	>500	182	/
40	50	10	288	375	401	87	8
30		20	304	487	510	183	13
20	60	20	309	508	/	199	/

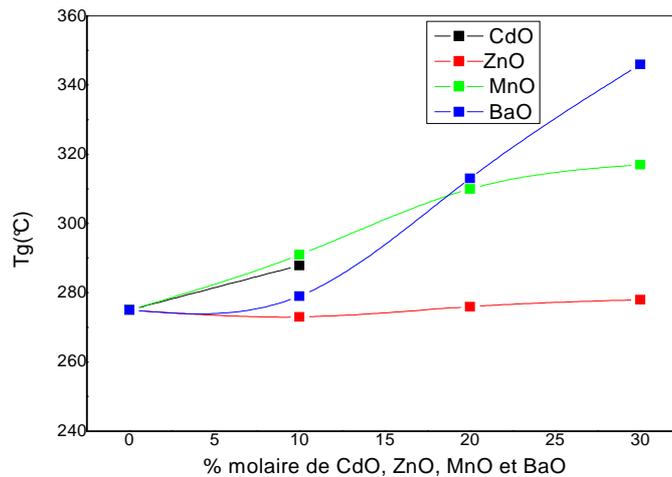
**Tableau III.11** Températures caractéristiques des verres Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -PbO-MnO  
Taux de PbO constant

Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO	PbO	Tg (°C)	Tx (°C)	Tp (°C)	Tx-Tg (°C)	S (K)
80	10	10	279	402	428	123	11
70	20		317	447	/	130	/
60	30		346	484	/	138	/
70	10	20	279	3677	400	88	10
60	20		313	484	/	171	/
50	30		346	443	/	97	/
60	10	30	283	374	414	91	13
50	20		303	378	474	75	24
50	10	40	282	345	372	63	6
40	20		298	365	/	67	/
40	10	50	287	356	390	69	8

**Tableau III.12** Températures caractéristiques des verres Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -PbO-BaO  
Taux de PbO constant

D'une manière générale, on observe d'après les tableaux précédents que la substitution de  $Sb_2O_3$  par CdO, ZnO, MnO, BaO entraîne une augmentation de la température de transition vitreuse.

Pour étudier l'influence de la composition sur la température de transition vitreuse et le facteur de stabilité Tx-Tg, on a choisi la loi de composition  $(90-x)Sb_2O_3-10PbO-x M'O$  (où  $M' = Cd, Zn, Mn, Ba$ ). Les évolutions de la transition vitreuse Tg et du facteur de stabilité thermique Tx-Tg de ces verres sont illustrées dans les figures III.20 et 21. On remarque que l'addition du 3eme élément a pour effet d'augmenter Tg tandis que le facteur de stabilité présente un maximum pour un taux de 20% (mol) de M'O.



**Figure III.20: Variation de la température de transition vitreuse Tg dans les systèmes  $(90-x)Sb_2O_3-10PbO-x MO$  (ou  $M = Cd, ZnO, MnO, BaO$ )**

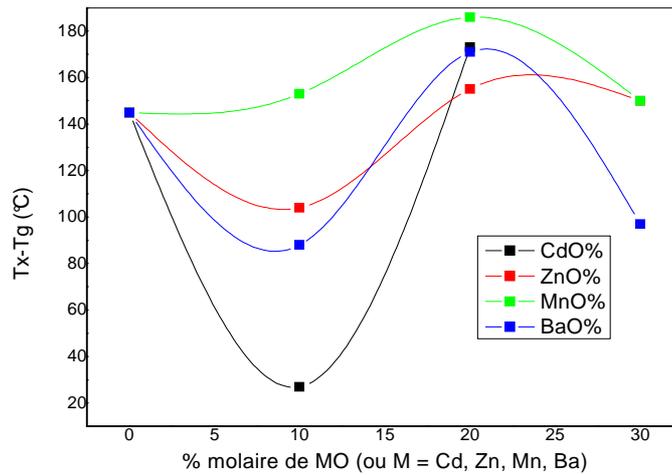


Figure III.21 : Variation des facteurs de stabilité ( $T_x-T_g$ ) dans les systèmes  $(90-x)Sb_2O_3-10PbO-x MO$  (ou  $M= Cd, ZnO, MnO, BaO$ )

III.5.2.c Propriétés physique : masse volumique et volume molaire dans le système  $Sb_2O_3-PbO-M'O$  ( $M'= Cd, Zn, Mn, Ba$ )

III.5.2.c.1 Résultats:

Pour les verres préparés sous forme d'échantillons massifs, nous avons étudié l'influence de l'oxyde de métal de transition sur la masse volumique, le volume molaire et le nombre de moles par unité de volume (tableaux III. 14, 15, 16, 17).

$Sb_2O_3$	PbO	CdO	Densité g/cm <sup>3</sup>	Volume molaire cm <sup>3</sup>	Nombre de mole par cm <sup>3</sup> (*10 <sup>-2</sup> )
80	20	0	5,580	11,94	8,38
80	10	10	5,427	11,23	8,90
70		20	5,674	10,83	9,23
70	20	10	5,646	11,29	8,86
60		20	5,782	11,16	8,96

Tableau III.14 : Variation de la densité, le volume molaire et le nombre molaire des verres  $Sb_2O_3-PbO-CdO$ , Taux de PbO constant

Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO	ZnO	Densité g/cm <sup>3</sup>	Volume molaire cm <sup>3</sup>	Nombre de mole par cm <sup>3</sup> (*10 <sup>-2</sup> )
80	20	00	5,580	11,94	8,38
80	10	10	5,447	11,00	9,09
70		20	5,415	10,93	9,15
60		30	5,305	10,99	9,10
70	20	10	5,654	10,07	9,93
60		20	5,642	11,00	9,09
50		30	5,474	11,21	8,92
60	30	10	5,918	11,11	9,00
50		20	5,972	10,95	9,13
40		30	5,864	11,08	9,02
50	40	10	6,213	11,18	8,94
40		20	6,229	11,14	8,98
30		30	6,239	11,11	9,00
40	50	10	6,510	11,34	8,82

**Tableau III.15 : Variation de la densité, le volume molaire et le nombre molaire des verres Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PbO-ZnO, Taux de PbO constant**

Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO	MnO	Densité g/cm <sup>3</sup>	Volume molaire cm <sup>3</sup>	Nombre de mole par cm <sup>3</sup> (*10 <sup>-2</sup> )
80	20	00	5,580	11,94	8,38
80	10	10	5,395	10,06	9,94
70		20	5,272	11,13	8,98
60		30	5,263	10,92	9,16
70	20	10	5,599	11,14	8,98
60		20	5,600	10,98	9,11
50		30	5,605	10,78	9,27
60	30	10	5,707	11,48	8,71
50		20	5,745	11,28	8,86
40		30	5,894	10,85	9,22
40	40	20	6,051	10,40	9,61
40	50	10	6,392	11,50	8,69
30		20	6,343	11,20	8,93
20	60	20	6,514	10,92	9,16

**Tableau III.16 : Variation de la densité, le volume molaire et le nombre molaire des verres Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.PbO-MnO, Taux de PbO constant**

Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO	BaO	Densité g/cm <sup>3</sup>	Volume molaire cm <sup>3</sup>	Nombre de mole par cm <sup>3</sup> (*10 <sup>-2</sup> )
80	20	00	5,580	11,94	8,38
80	10	10	5,425	11,34	8,82
70		20	5,427	11,55	8,66
60		30	5,343	11,97	8,35
70	20	10	5,634	12,75	7,84
60		20	5,615	11,72	8,53
50		30	5,529	11,42	8,75
60	30	10	5,870	11,52	8,68
50		20	5,787	11,25	8,88
50	40	10	6,114	12,41	8,06
40		20	5,88	11,49	8,70
40	50	10	6,291	12,09	8,27

**Tableau III.17 : Variation de la densité, le volume molaire et le nombre molaire des verres Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.PbO-BaO, Taux de PbO constant**

### III.5.2.c.2 Discussion :

- Pour les systèmes Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PbO- M'O (M' = Cd, Zn, Mn, Ba) on a étudié des échantillons dans lesquels la teneur en oxyde de plomb a été maintenue constante. Les observations suivantes ont été faites :
  - Pour Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PbO-MnO :
    - A 10% en mole de PbO la densité diminue lorsqu'on augmente la teneur en oxyde de manganèse aux dépens de l'oxyde d'antimoine.
    - De 20 à 60% de PbO, la masse volumique augmente avec la concentration de manganèse.
  - Pour Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PbO-ZnO :
    - De 10 à 20% de PbO la densité diminue avec la concentration de ZnO (diminution de Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

- De 20 à 50% de PbO, la densité augmente avec la concentration de ZnO.
- Pour  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO-CdO}$  :
  - La masse volumique augmente avec la concentration d'oxyde de cadmium, mais cette augmentation reste toujours limitée.
- Pour  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO-BaO}$  :
  - La masse volumique diminue avec la concentration d'oxyde de baryum jusqu'à 50% PbO.

### III.6 Conclusion :

Dans cette étude, nous avons exploré les domaines de formation vitreuse de plusieurs systèmes binaires et ternaires. Ce qui nous a permis d'estimer l'influence d'oxydes de métaux de transition sur l'aptitude à la vitrification. Si l'élément vitrificateur majeur reste l'oxyde d'antimoine, le rôle de modifier est assuré, soit par l'oxyde de plomb PbO, soit pas celui de baryum BaO. Les éléments de transition, Mn, Zn, Cd, Mo, W, apparaissent comme intermédiaires. Les propriétés physiques majeures ont été étudiées, et permettent de préciser les relations propriétés/composition.

L'introduction d'alcalino-terreux (baryum) a pour effet d'augmenter la température de transition vitreuse. On a vu que le domaine vitreux avec le manganèse était plus large qu'avec le zinc, ce qui laissait prévoir une plus large stabilité pour les verres contenant du manganèse. En effet, pour une même composition en pourcentage molaire, les verres contenant du manganèse sont plus stables thermiquement que les verres contenant du zinc. Néanmoins, l'introduction de métaux de transition reste limitée.

Le verre à base d'oxyde d'antimoine le plus stable obtenu est le verre suivant  $60\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{PbO}\text{-}20\text{MnO}$ . C'est précisément sur ce système  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO-MnO}$  que nous allons nous concentrer dans le chapitre suivant, afin d'étudier l'évolution des caractéristiques physiques avec la concentration.

**Bibliographies**

- [1] W. H. Zachariasen, J. Amer. Chem. Soc, 54, 3841 (1932).
- [2] J. F. Bednarik, J. A. Neely, Glastech. Ber, **55**(6), 126 (1982).
- [3] E. Kordes, Z. Phys. Chem, **B43**, 173 (1939).
- [4] A. Winter, Verres et Réfract, **9**, 147 (1955).
- [5] A. Winter, Verres Réfract, **36** (2), 353 (1982).
- [6] M. T. Soltani, A. Boutarfaia, R. Makhloufi, M. Poulain, J. Phys. Chem. Solids, **64**(12), 2307 (2003).
- [7] B. Dubois, H. Aomi, J. J. Videau, J. Portier, P. Haggemuller, Mat. Res. Bull, **19**, 1317 (1984).
- [8] B. Dubois, J. J. Videau, M. Couzi, J. Portier, J. Non Cryst. Solids, **88**, 355 (1986).
- [9] M. Nalin, M. J. Poulain, S. Ribeiro, Y. Messaddeq, J. Non Cryst, Solids, 284, 110 (2001).
- [10] M. Legouera, P. Kostka, M. Poulain, J. Chem.Phys. Solids, **65**, 901 (2004).
- [11] R.E. de Araujo, C.B. de Araujo, G. Poirier, M. Poulain, Y, Messaddeq. Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 4694.
- [12] A. E. Pavlish, L. S. O'Bannon, Science, (Washington,DC,US) 118, (1952), 196-200.
- [13] Koster, Werner, Braumann, Franz, "The phase diag  $Sb_2O_3$ - $Sb_2S_3$ ", Zeitschrift fuer Metallkunde 42 (1951), 269-271.
- [14] King, W. Burnham; Kelly, D. George, "Infrared transmitting glasses in the system  $K_2O$ - $Sb_2O_3$ - $Sb_2S_3$ ". J. Am. Ceram. Soc. (1958).
- [15] King, W. Burnham; Hedden. Walter.A (Bradley mining Co). (1959).
- [16] Hedden. Walter.A; King, W. Burnham, J. Am. Ceram. Soc. 39 (1959).218-222.
- [17] W. A. Hedden, J. F. Kircher, B. W. King, J. Am. Ceram. Soc. 43 (1960) 413-415.
- [18] S. Nielson, W.D. Lawson, A.F. Fray, Infrared Physics, V1, Issue 1, March (1961), Page 21-26.
- [19] K. Nassau, D. L. Chadwick, J. Am. Cer. Soc. 66, p.332 (1983).
- [20] H. Hasegawa, M. Sone, M. Imaoka. Phys. Chem. Glasses, 19, 2, P.28 (1978).
- [21] C. A. Cody, L. Di Carlo, R. K. Darlington, Inorg. Chem. 18, p. 1572 (1979).
- [22] I.W. Donald, D.W. Mac Millan, J. Mater. Sci. 13, p. 2301 (1978).
- [23] J. P. Miller, C.A. Cody. Spectrochem, Acta, 38A, p.555 (1982).
- [24] J. K. Bednarik, J.A. Neely, Glastechn, Ber. 6, p. 126 (1982).
- [25] B. Dubois et al. Mat. Res. Bull. Vol ; 19, pp. 1317-1323, 1984.
- [26] B. Dubois et J. Portier, Brevet Français N° 8400724 (1984).

- [27] R.E. Youngman, S. Sen, L.K. Cornelius, A.I.G. Ellison, *Phys. Chem. Glasses* 44.
- [28] F.A. Cotton, G. Wilkinson, C.A. Murillo, M. Bochman, *Advanced Inorganic Chemistry*, J. Wiley Sons, 1999.
- [29] C. Svensson, *Acta Crystallogr. B* 31 (1975) 2016–2018.
- [30] C. Svensson, *Acta Crystallogr. B* 30 (1974) 458–461.
- [31] G. Thornton, *Acta Crystallogr. B* 33 (1977) 1271–1273.
- [32] R.G. Orman, D. Holland, *Journal of Solid State Chemistry* 180 (2007) 2587–2596.
- [33] J. C. Sabaded, P. Armand, D. Cachau-herrailat, P. Baldeck, O. Doclot, A. Ibanez, E. Phillipot, *Journal of Solid State Chemistry* 132 (1997) 411.
- [34] Thèse de Doctorat de M. T. Soltani. Université de Biskra, 2005.
- [35] B. Dubois, H. Aomi, J.J. Videau, J. Portier, P. Haggemuller, *Mater. Res. Bull.* 19 (10) (1984) 1317–1323.
- [36] A. Winter, *J. Am. Ceram. Soc.* 40 (1957) 54–58.
- [37] Zarzycki « les verres et l'état vitreux » (Masson. Paris. 1982).
- [38] D. C. Tran, R.J. Ginther, G.H. Singel- *Mat. Res. Bull.* 17 (1982) 1177-1184.
- [39] Y. Mimura, H. Tokiwa, O. Shinbori-*Electron. Lett.* 20 (1984) 100-101.
- [40] T. Shibata et al. – *Proc.3rd Int. Symp. On Halide Glasses*, Rennes (June 1985).
- [41] S.S. Flaschen, A.D. Pearson, W.R. Northover –*J. Appl. Phys.* 31 (1960) 219.
- [42] J.A. Savage, S. Nielsen- *J. Phys. Chem. Glasses* 7 (1965) 195.
- [43] B. T. Kolomiets- *Phys. Status Solidi* 7 (1964) 713.
- [44] T. Katsuyama, H. Matsumura- *Appl. Phys. Lett.* 49, 1 (1986) 22-23.

## *Chapitre IV*

*Propriétés mécaniques et optiques des  
verres dans le système  $Sb_2O_3$ -PbO-MnO*

#### IV.1 Introduction :

Les verres d'antimonites basés sur  $Sb_2O_3$  ont fait l'objet de diverses études, principalement les antimonites alcalins [1, 9]. Un plus grand nombre de verres d'oxyhalogénures d'antimoine a été rapporté. Tous ces verres présentent d'étroites similarités avec les verres de tellurites qui ont été plus largement étudiés. De façon générale, beaucoup de chlorures ou d'halogénures métalliques peuvent être incorporés dans les verres d'oxydes lourds (HMOG, Heavy Metal Oxide Glasses) pour aboutir à une sous-famille très large [10].

Malheureusement, les verres contenant des halogénures présentent généralement des propriétés mécaniques et une stabilité thermique de plus faible niveau que les verres d'oxyde. Ces derniers présentent donc un avantage réel à cet égard. Mais les verres d'oxydes classiques (borates, silicates, phosphates) ont une énergie de phonon assez grande qui limite les rendements d'émission de certaines transitions de terres rares [11]. C'est ce qui a stimulé les études et le développement de verres d'oxydes lourds dopés avec des terres rares, en particulier les antimonites [12, 15].

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

Les verres binaires  $Sb_2O_3$ -PbCl<sub>2</sub> présentent une bonne résistance à la dévitrification [2], mais peu d'informations semblent disponibles sur l'association  $Sb_2O_3$ -PbO. L'oxyde de plomb est connu pour améliorer la vitrification et est supposé agir comme un modificateur de réseau, mais il peut aussi entrer dans le réseau vitreux [16]. Ce chapitre est centré sur les verres ternaires du système ternaires  $Sb_2O_3$ -PbO-MnO.

On aborde dans ce chapitre les propriétés physiques et mécaniques des échantillons vitreux dans le système  $Sb_2O_3$ -PbO-MnO, avec pour objectif de mettre en évidence l'effet de l'oxyde de manganèse sur les propriétés. A cette effet, deux séries d'échantillon vitreux ont été préparées suivant la formule générale :  $(80-x)Sb_2O_3$ -20PbO-x MnO et  $(70-x)Sb_2O_3$ -(30-x)PbO-2xMnO avec (x=0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40).

Les échantillons seront soumis à des mesures physiques variées. Nous présenterons d'abord l'ensemble des températures caractéristiques qui peuvent nous renseigner sur la stabilité des verres vis-à-vis de la dévitrification. Une analyse chimique de quelques verres a

permis de confirmer la concordance entre la concentration nominale et l'analysée. Nous quantifierons l'influence de la substitution de Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par MnO sur les principales caractéristiques physiques, à savoir la température de transition vitreuse, la masse volumique, le coefficient de dilatation, les modules élastiques et la microdureté Vickers. Des mesures de transmission optique dans les domaines UV-visible et infrarouge ont également été effectuées afin de délimiter le domaine de transparence de ces échantillons vitreux.

## IV.2 Etude expérimentale :

### IV.2.1 Préparation des verres :

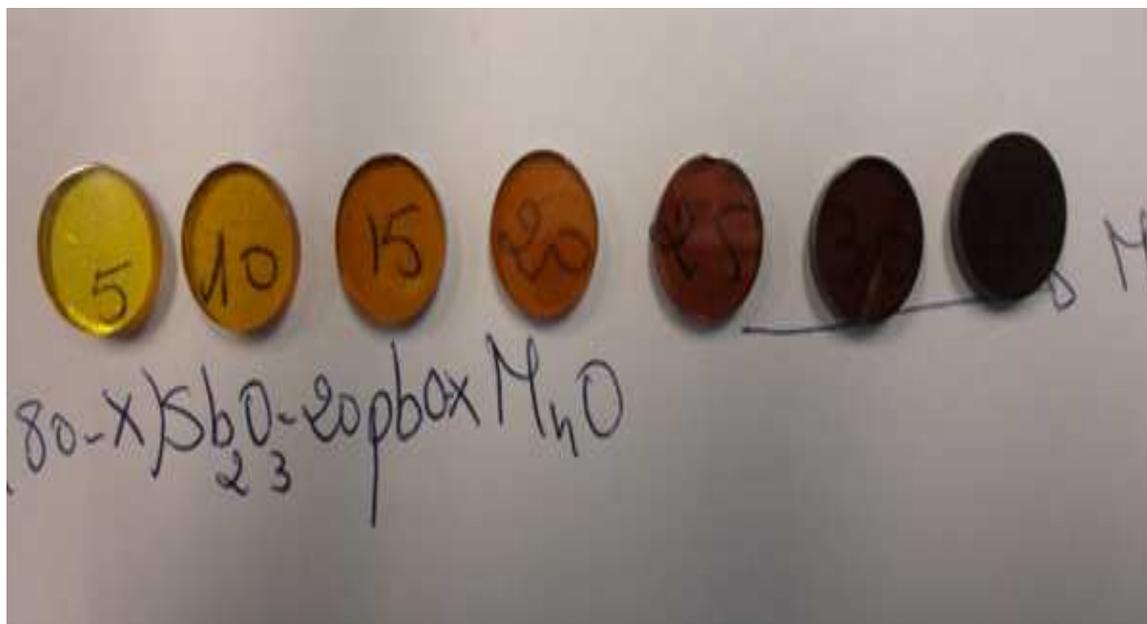
Nom		% molaire en	% molaire en	% molaire en
(1) (80-x) Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20PbO-x MnO		Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	PbO
(2) (70-x) Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -(30-x)PbO-2xMnO				
(1)	SPM00	80	0	20
	SPM05	75	5	20
	SPM10	70	10	20
	SPM15	65	15	20
	SPM20	60	20	20
	SPM25	55	25	20
	SPM30	50	30	20
	SPM35	45	35	20
(2)	SPM00	70	0	30
	SPM10	65	10	25
	SPM20	60	20	20
	SPM30	55	30	15
	SPM40	50	40	10

**Tableau IV.1: Compositions des échantillons analysés**

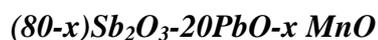
Les verres sont synthétisés par la méthode conventionnelle détaillée dans le chapitre précédent. Les matériaux de départ utilisés sont l'oxyde d'antimoine, l'oxyde de plomb et l'oxyde de manganèse. Les poudres sont mélangées dans des proportions appropriées pour donner une masse de 7g dans un tube de silice. Une fusion rapide a été réalisée par chauffage à la flamme jusqu'à ce qu'un liquide transparent soit obtenu. Suite à cela, la

masse fondue a été coulée sur une plaque de laiton ou aplatie entre deux plaques de métal. Le moule de coulée est habituellement préchauffé au dessous de la température de transition vitreuse ( $T_g - 20^\circ C$ ). Un recuit thermique des échantillons vitreux est réalisé pendant six heures afin d'éliminer les contraintes mécaniques résultants des gradients de températures induits lors de la coulée. Enfin, les verres sont polis à l'eau avec des papiers abrasifs pour les mesures physiques.

Le tableau IV.1 ci-dessous rassemble les compositions molaires et les noms des échantillons étudiés tout au long de notre travail.



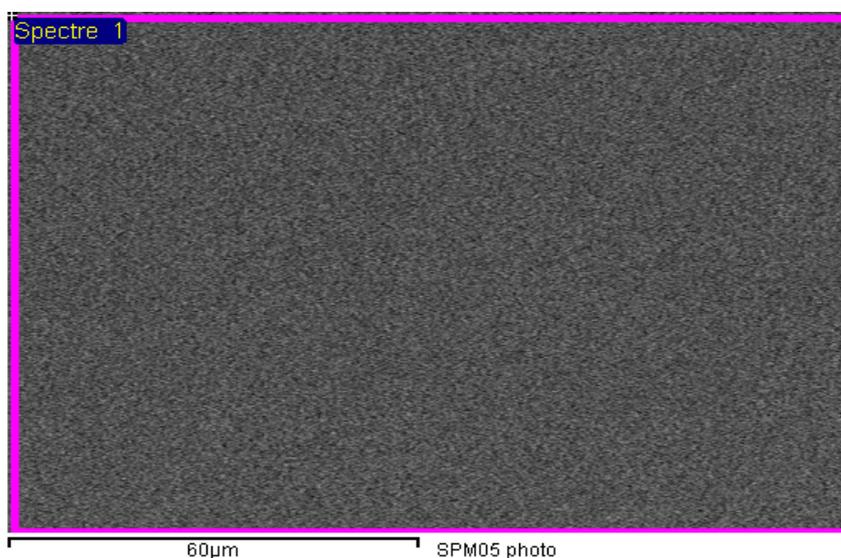
**Figure IV.1: Photographie des échantillons de verres polis du système**



La série des échantillons de verres du système  $(80-x)Sb_2O_3-20PbO-x MnO$  pour lesquels l'oxyde d'antimoine est remplacé par l'oxyde de manganèse apparaît à la figure IV.1. Les échantillons sont partiellement transparents avec une couleur qui change graduellement avec de la quantité de manganèse substitué. Initialement, le verre de base  $80Sb_2O_3-20PbO$  est de couleur jaune, puis donne une couleur orange puis de plus en plus foncée. Tous ces verres sont stables dans l'atmosphère ambiante, même humide.

#### IV.2.2 Microanalyse chimique :

La microanalyse chimique a été faite par l'équipe C.M.E.B.A (Centre de Microscopie Electronique à Balayage et microanalyse) à l'université de RENNES 1. L'appareil utilisé un microscope électronique à balayage JEOL JSM 840 fonctionnant sous 35kV avec une résolution de 5 nm et qui peut être couplé à un microanalyseur x KEVEX série Delta. Les échantillons de verre ont été rendus conducteurs par un dépôt de carbone. Plusieurs séries de mesures ont été effectuées pour chaque échantillon et dans différents sites (figure IV.2).



**Figure IV.2: Micrographie de l'échantillon verre  $75Sb_2O_3$ - $20PbO$ - $05MnO$**

Nous avons voulu comparer la composition chimique théorique de quelques échantillons verres de celles issues de la fusion. Seuls les cations ont été pris en considération, puisque la précision sur la concentration de l'oxygène est limitée. En outre, la teneur en oxygène est reliée à la stœchiométrie et peut être déduite de celle des cations.

Sur le tableau IV.2 apparaissent des différences très faibles entre les compositions cationiques théoriques et analysées. Ces résultats d'analyse indiquent que les pertes induites par l'évaporation, au cours de la fusion sont très limitées. Des traces de silicium apparues à moins de 1% sont observées dans tous les échantillons, et sont originaires du creuset.

(80-x)Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20PbO-x MnO	Sb		Pb		Mn	
	Théo %	Ana%	Théo %	Ana%	Thé %	Ana%
5	85,7	87	11,4	10,28	2,86	2,7
10	82,35	83,68	11,76	10,37	5,88	5,90
15	78,78	80,15	12,12	10,80	9,09	9,08
20	75	76,6	12,5	11,21	12,5	12,18
25	70,96	72,47	11,90	12,20	16,13	15,37
30	66,66,	69,05	13,33	12,8	20	18,11
35	62,07	64,10	13,79	13,21	24,14	22,68

**Tableau IV.2: Compositions théoriques et analysées des échantillons verres du système (80 -x)Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20Pb<sub>2</sub>O- x MnO (x= 5, 10,15, 20, 25, 30 et 35).**

La concentration porte sur les cations, soit trois éléments analysés seulement, L'incertitude relative aux résultats de la microscopie électronique à balayage est de 1%.

➤ **Analyse thermique :**

Les températures caractéristiques des échantillons (la température de transition vitreuse T<sub>g</sub>, la température de cristallisation T<sub>x</sub> et la température de pic de cristallisation T<sub>p</sub>) ont été mesurées par l'analyse calorimétrique différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry), son principe est donnée dans le chapitre précédent II. Les mesures sont réalisées par un appareil DSC 2910 (TA Instruments) entre la température ambiante et 500°C avec une vitesse de montée en température de 10°C/min sous atmosphère neutre d'hélium. L'erreur de mesure est estimée à moins de ±2°C. Les échantillons vitreux sont broyés en poudre, puis introduit dans une capsule en aluminium.

Les résultats obtenus par analyse DSC de nos échantillons sont reportés dans le tableau IV.3, et ils incluent un facteur de stabilité recensé par la littérature [17]. Ce dernier est donné au tableau IV.3 lorsqu'il est calculable :

$$\Delta T = T_x - T_g$$

IV. 1

$$S = (T_x - T_g) (T_p - T_x) / T_g$$

IV.2

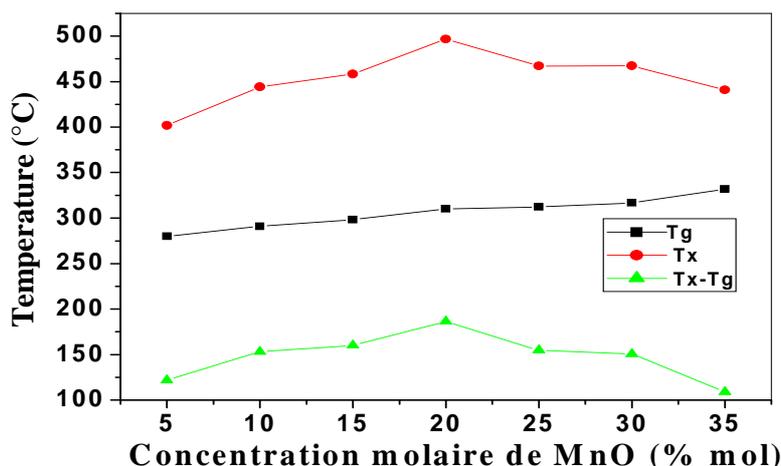
Composition (80-x) $Sb_2O_3$ -20PbO-x MnO	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>x</sub> (°C)	T <sub>p</sub> (°C)	T <sub>x</sub> -T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>p</sub> -T <sub>x</sub> (°C)	S(K)
00	274	424	458	150	34	17
05	280	402	432	122	30	13
10	291	444	484	153	40	21
15	298	458	498	160	40	21
20	310	496	>500	186	44	26
25	312	467	/	155	/	/
30	317	467	>500	150	/	/
35	332	441	/	109	/	/

**Tableau IV.3 : Températures caractéristiques des échantillons vitreux du système**

**(80 -x) $Sb_2O_3$ -20PbO-x MnO (x= 0, 5, 10,15, 20, 25, 30 et 35).**

Le résultat le plus important suggéré par le tableau et qu'on retrouve dans tous les verres ayant la composition (x > 20) est que le pic de cristallisation n'est pas observé, ce qui implique que la cristallisation ne se produit pas à la vitesse de 10°C/min.

En général, on sait que la température de transition vitreuse T<sub>g</sub> dépend de la composition chimique. Un premier ensemble de mesures a été effectué en augmentant la concentration x de l'oxyde de manganèse. La tendance générale est la croissance de la transition vitreuse avec l'incorporation de la quantité de MnO, de 280°C (x=5) à 332°C (x=35). Curieusement l'évolution de la température de transition vitreuse suivant la composition n'est pas monotone. La température de transition vitreuse est plus basse que prévu pour x=0 et plus grande pour x= 35. Les valeurs expérimentales sont confirmées par des mesures additionnelles, et des compositions intermédiaires sont caractérisées [18, 24]. Comme on peut le voir sur la figure IV.3 qui illustre l'évolution de la température de transition vitreuse en fonction de la composition, cette dernière augmente pour une concentration en manganèse 0 < x < 35% molaire.



**Figure IV.3 : Evolution des températures caractéristiques en fonction de la concentration molaire de MnO  $(80-x)Sb_2O_3-20PbO-x MnO$**

La stabilité d'un verre peut être appréciée par la différence  $(T_x - T_g)$  ou avec le facteur de stabilité  $S$ , une valeur élevée correspondant à une bonne stabilité. La figure IV.3 met en évidence les compositions les plus stables, à savoir celles dont la teneur en MnO est comprise entre 5 et 35%. La stabilité maximale,  $S$ , est observée pour une teneur de 20% MnO, elle correspond à un maximum aussi bien pour le facteur  $S$  que pour  $\Delta T$ . Le maximum des deux valeurs définit la composition la plus stable.

#### ➤ Coefficient de dilatation thermique

En général, le verre, comme tous les matériaux solides, subit une dilatation lorsque la température augmente. On caractérise la dilatation thermique par le coefficient de dilatation cubique ou volumique  $\beta$  ou encore par le coefficient de dilatation linéaire  $\alpha$ . C'est à ce dernier que nous nous intéressons. Il est défini comme suit :

$$\alpha = \frac{(l - l_0)}{l_0 \Delta T} \quad \text{IV.3}$$

Avec

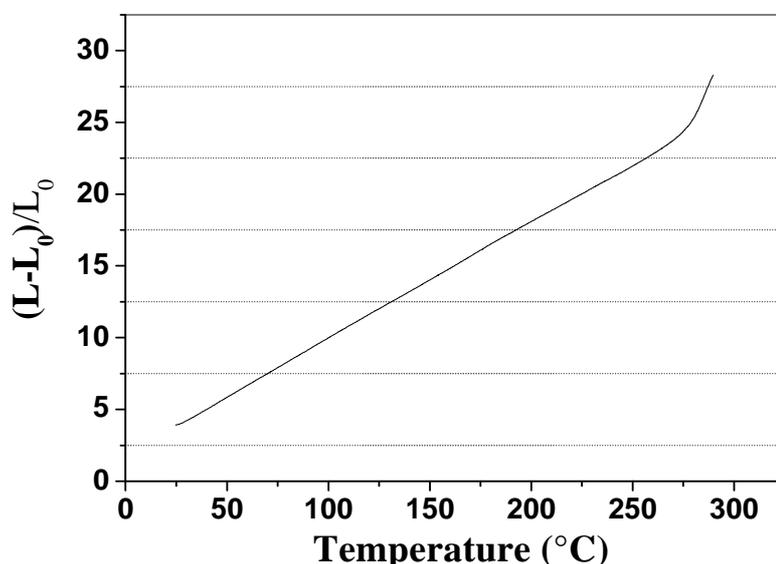
$l$  : longueur de l'échantillon à la température  $T$

$l_0$  : longueur de l'échantillon à l'ambiante

$\Delta T$ : différence de température entre  $T$  et l'ambiante

Le coefficient de dilatation est déterminé par analyse thermomécanique, à l'aide d'un appareil TMA2940 (TA Instruments) mesurant la variation de dimension d'un échantillon, sous une contrainte négligeable, en fonction de la température ou du temps. Nous avons apporté un soin particulier à la préparation des échantillons, leurs faces doivent être parfaitement parallèles et polies car elles sont en contact avec la canne de quartz, le support permettant de mesurer l'élongation. La loi de chauffe régissant la montée en température de l'échantillon est de  $2^\circ K, \text{ min}^{-1}$  jusqu'à une température  $T_g - 20^\circ C$ , sous atmosphère inerte.

Une loi de chauffe plus rapide altérerait les résultats, car la température de l'échantillon ne sera pas homogène.

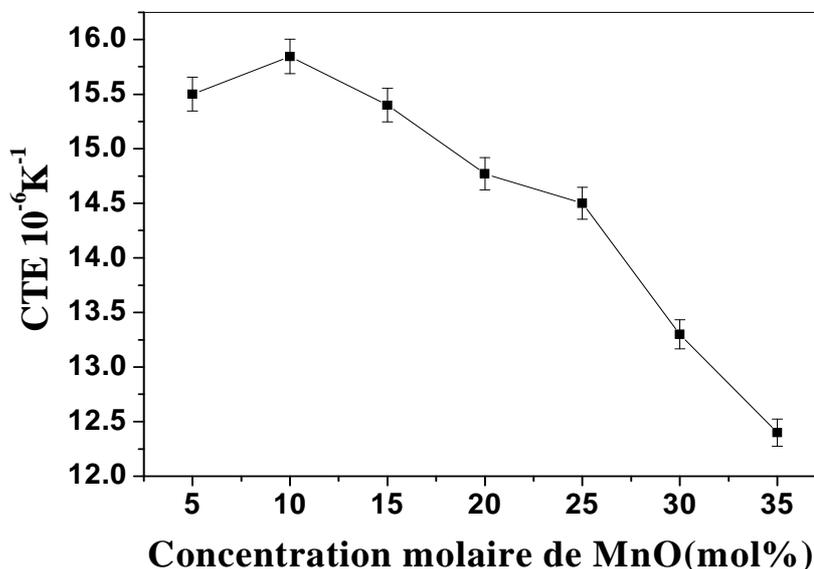


**Figure IV.4 : Courbe TMA d'un verre du système  $Sb_2O_3$ - $PbO$ - $MnO$**

La figure IV.4 montre l'allure générale de l'élongation d'un de nos verres étudiés. Comme l'élongation ne suit pas une loi linéaire en fonction de la température, le coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  est déterminé entre  $100^\circ C$  et  $250^\circ C$  pour la même série d'échantillons. La courbe qui permet de comparer l'influence de la composition sur les paramètres étudiés est présentée sur la figure IV.5.

La mesure du coefficient de dilatation thermique est cohérente avec le comportement du volume molaire en fonction de la concentration  $MnO$ . En effet, comme le montre la figure

IV.5, le coefficient de dilatation augmente pour des concentrations faibles en MnO, puis diminue à mesure que la teneur en MnO augmente.



*Figure IV.5 : Variation du coefficient de dilatation thermique du système  
(80-x)Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20PbO-x MnO*

### IV.3 Résultats d'essais mécaniques et optiques :

Tandis que les composés cristallins ont une structure bien définie avec des positions atomiques définies par le type structural, les systèmes vitreux sont sujets à des modifications de structure lorsque les concentrations molaires changent.

Les propriétés mécaniques du verre dépendent de l'énergie de cohésion, elle-même liée aux forces de liaison chimique. Afin de vérifier l'effet de la concentration molaire de chaque composant du système vitreux sur le comportement mécanique, nous avons réalisé des mesures du module de Young, de la densité, du volume molaire, de la dureté et de la résistance à l'écaillage. Le tableau IV.4 rassemble les propriétés mécaniques correspondant à chacune des compositions utilisées. Deux systèmes vitreux ont été étudiés :

- (80-x)Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20PbO-x MnO (x= concentration molaire en MnO)
- (70-x)Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(30-x)PbO-2xMnO

Composants	densité (g/cm <sup>3</sup> )	masse molaire (g/mole)	dureté Vickers (N/mm <sup>2</sup> )	volume molaire (cm <sup>3</sup> /mol)
PbO	6,64	223,2	60	23,15
MnO	5,37	70,94	530-820	13,21
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,75	291,4	60-100	50,68

*Tableau IV.4 : Caractéristiques des produits de départ*

#### IV.3.1 : Etude du système (80-x)Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20PbO-x MnO

##### ➤ Densité et volume molaire

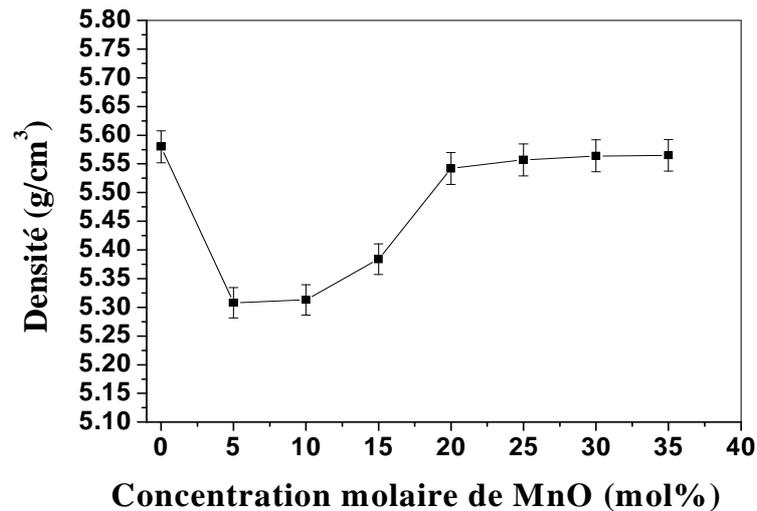
Le tableau IV.5 : regroupe les mesures de la masse volumique et le volume molaire sur les échantillons décrits dans le tableau IV.1.

Echantillons	Densité en g/cm <sup>3</sup>	Volume molaire cm <sup>3</sup> /mol
SPM0	5,580	11,94
SPM5	5,308	11,82
SPM10	5,313	11,74
SPM15	5,384	11,51
SPM20	5,542	11,09
SPM25	5,557	10,97
SPM30	5,564	10,86
SPM35	5,565	10,76

*Tableau IV.5: Valeurs de la densité et volume molaire des échantillons étudiés.*

Les figures IV. 6, 7 donnent la densité et le volume molaire en fonction de la concentration molaire de MnO. La densité a été obtenue en utilisant un pycnomètre à hélium. Le pourcentage molaire de PbO est constant et égal à 20% pour toute concentration molaire de MnO. Quand x augment de 0 à 5%, la densité du système diminue (la densité du Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est

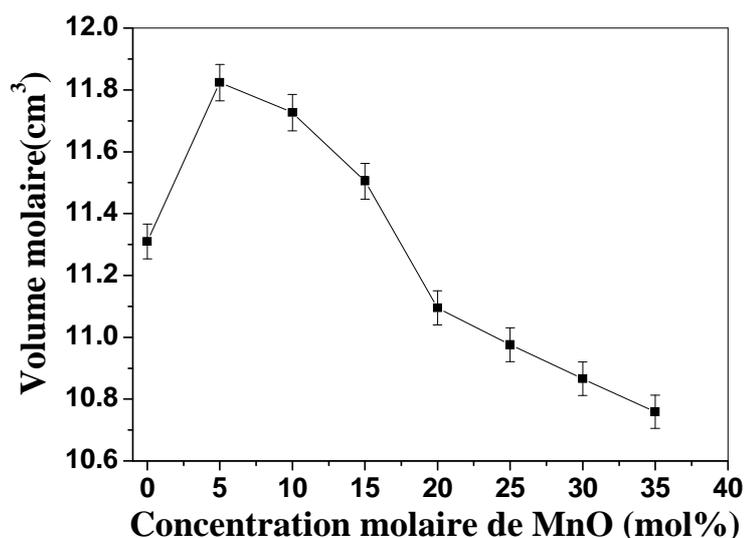
plus élevée que celle de MnO, tableau IV.5). Lorsque la concentration de MnO augmente de 5% (5% <x<40%), la densité augmente. Ceci peut être expliqué comme un processus d'intercalation d'espèces ioniques (Mn<sup>2+</sup> et O<sup>2-</sup>) entre les couches de Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. L'interaction électrostatique entre les anions O<sup>2-</sup> et les cations Mn<sup>2+</sup> augmente la stabilité du système.



**Figure IV.6: Variation de la densité de système ternaire  
(80-x)Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20PbO-x MnO**

Corrélativement, la figure IV.7 trace l'évolution contraire du volume molaire, puisque le volume et la densité varient de façon inverse suivant la relation:

$$\text{Volume molaire} = \frac{\text{masse molaire}}{\text{densité}} \quad \text{IV.4}$$



**Figure IV.7:** Variation de volume molaire de système ternaire  
 $(80-x)Sb_2O_3-20PbO-x MnO$

#### ➤ Microdureté

Le verre possède une dureté d'environ 6 sur l'échelle de dureté de MOHS. Cependant cette méthode de mesure, basée sur le test de rayage [24], est beaucoup trop imprécise. Parmi les nombreuses méthodes proposées, nous avons optés pour la détermination de la dureté par empreinte de diamant ou microdureté avec pyramide VICKERS. Pour caractériser la dureté et le mode de déformation de la surface du verre, la technique d'indentation a été utilisée. Quand un pénétrateur pointu, tel que l'indenteur Vickers, est appliqué sur un matériau, une empreinte résiduelle est observée après le déchargement, et la dureté du matériau peut alors être calculée à partir de la surface projetée de l'empreinte [25]. La déformation de la surface dépend du temps de maintien de l'indenteur Vickers sur la surface du verre, de la température et de la charge appliquée.

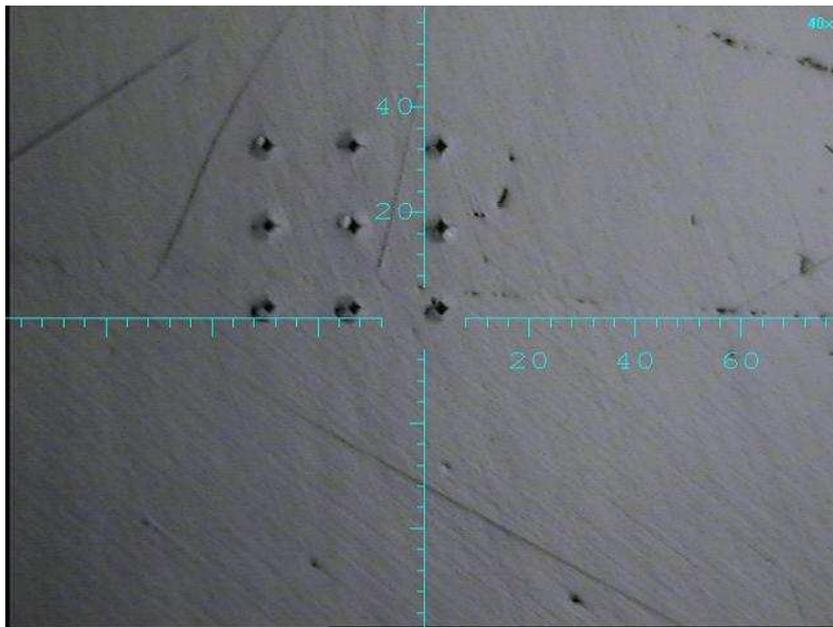
Les essais d'indentation ont été effectués avec un indenteur diamant Vickers à pointe pyramidale. La dureté Vickers a été déterminée en pratique en mesurant la longueur moyenne des deux diagonales de l'empreinte à forme de losange produite par le pénétrateur d'une pyramide à base carrée ayant un angle de  $136^\circ$  entre les faces de la pyramide opposées. La dureté Vickers  $H_V$  est donnée par l'équation :

$$H_v = \frac{0.1891F}{d^2} \text{ (N/mm}^2\text{)} \quad \text{IV.5}$$

F : est la charge appliquée

d : est la longueur moyenne de la diagonale du losange qui est imprimé par l'indenteur.

Bien que la diagonale d, dans l'équation IV.2 ait été mesurée après le retrait de la charge, il s'est avéré que la variation de la géométrie de l'empreinte au moment du déchargement est très faible [26] pour les verres utilisés et que les longueurs des diagonales de l'empreinte restent quasi-constant après déchargement.



**Figure IV.8 : Micrographie d'une déformation d'un verre  
après indentation Vickers.**

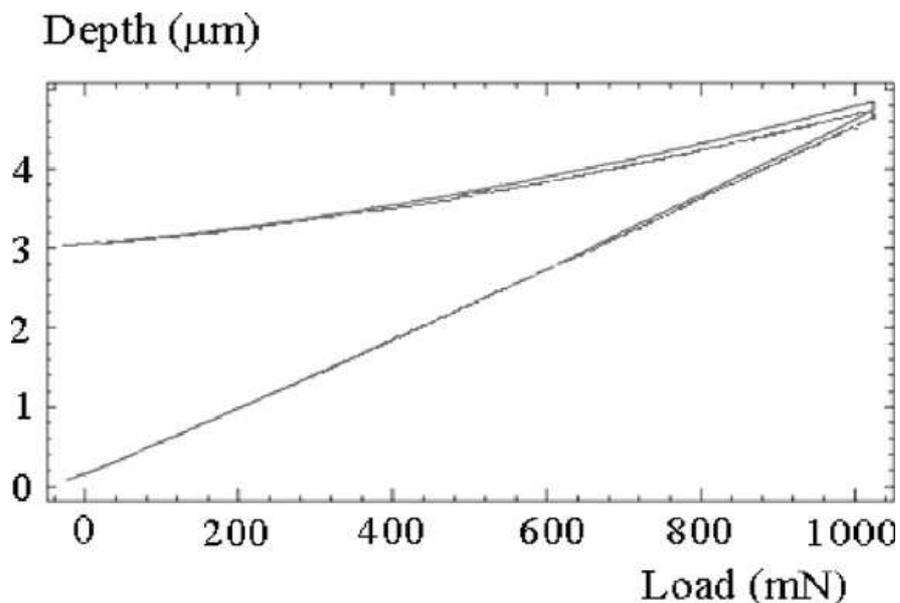
Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un microduromètre Matsuzawa MXT 70. On applique une faible charge de 50 g pendant un temps de cinq secondes, Pour le même échantillon, les valeurs de dureté présentent toujours une certaine dispersion. Il est donc indispensable de prendre la moyenne de la zone résiduelle de 9 empreintes. Le tableau IV.6

suivant rassemble les valeurs de la microdureté  $H_v^{50}$  de la composition. L'incertitude de mesure  $\Delta H_v$  est égale à 1%, (voir figure IV.6).

Echantillons	Micro dureté $H_v$ (N / mm <sup>2</sup> )
SPM0	211
SPM5	208
SPM10	206
SPM15	205
SPM20	194
SPM25	182
SPM30	188
SPM35	202

**Tableau IV.6 : Valeurs de la microdureté des échantillons étudiés,**

D'autre part, l'essai d'indentation est réalisé à deux reprises afin de vérifier la reproductibilité de la courbe de charge (figure IV.9). La tangente à la courbe de décharge au début du déchargement donne la valeur de module de Young. La figure 6 montre que le maximum de la charge appliquée pour les échantillons est d'environ 1N.



**Figure IV.9 : Courbe typique de charge-décharge dans une expérience de nanoindentation**

D'après les résultats du tableau, on peut noter que nos verres sont tendres par rapport à la silice. La figure IV. 10 est relative au changement de la microdureté  $H_v^{50}$  en fonction du pourcentage de MnO substitué. D'une manière générale, la valeur de cette propriété augmente d'abord avec l'élévation de la quantité de MnO, Pour les verres, la microdureté est très sensible aux caractéristiques de la liaison chimique [27], Yamane et Mackenesie [28] ont estimé le nombre de microdureté par la relation suivante :

$$VHN = \sqrt{\alpha\beta G} \quad \text{IV.6}$$

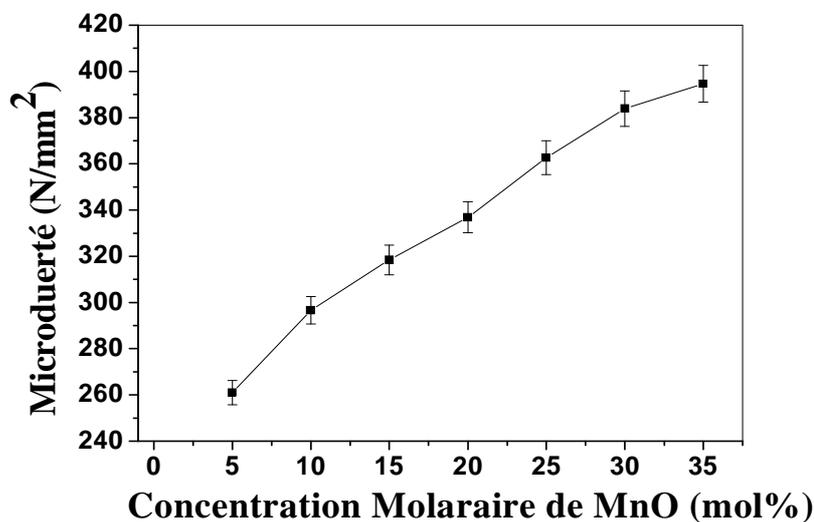
Ou

C : est une constante

$\alpha$  : facteur de résistance de la liaison

$\beta$  : le module volumique

G: le module de cisaillement



**Figure IV.10: Evolution de la dureté Vickers en fonction de la concentration molaire de MnO du système  $(80-x)Sb_2O_3-20PbO-x MnO$**

Les oxydes de manganèse ont un niveau assez élevé de dureté (dureté Vickers comprise entre 530 et 820 MPa, tableau IV.1), ce qui correspond à une dureté de Mohs

comprise entre 5 et 6 (la limite est de 10 pour le diamant). L'augmentation de la concentration en MnO conduit à une augmentation de la microdureté et aussi du module d'Young (figure IV.10 et 11).

➤ **Modules élastiques :**

Le tableau IV.7 montre l'influence de l'incorporation de l'oxyde de manganèse sur les propriétés élastiques de verres (80-x)Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20PbO-x MnO, où E, G, K, et  $\nu$  sont les modules élastiques définis précédemment (chapitre II). L'incertitude sur les valeurs des modules élastiques est  $\pm 0,1$  GPa.

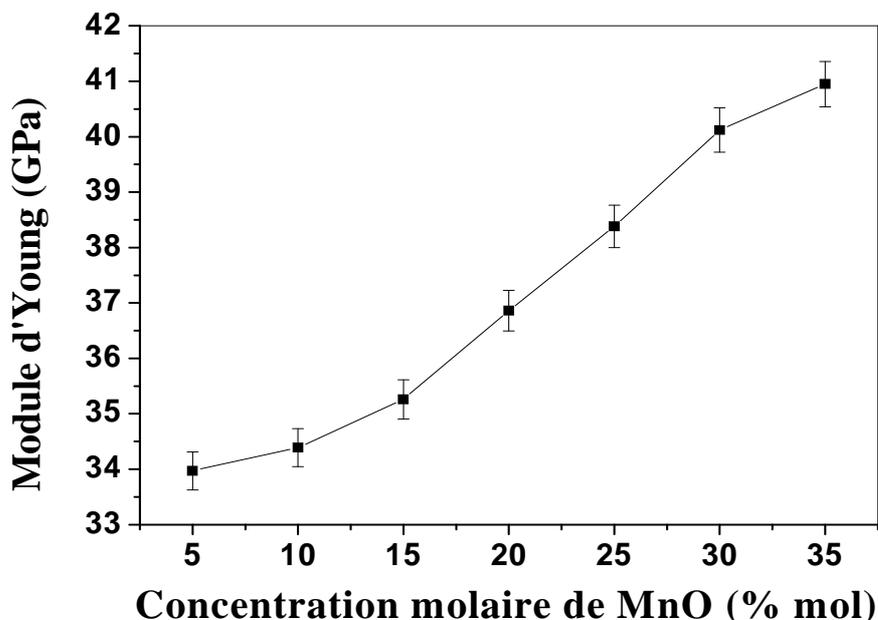
Composition du Verre	L (GPa)	G(GPa)	K(GPa)	E(GPa)	$\beta$ (pPa <sup>-1</sup> )	$\nu$ (Gpa)
75Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20PbO-05MnO	41,77	13,47	23,81	34,00	0,042	0,262
70Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20PbO-10MnO	42,47	13,88	23,27	34,53	0,043	0,266
65Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20PbO-15MnO	41,80	14,06	23,05	35,05	0,043	0,246
60Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20PbO-20MnO	47,60	15,65	26,72	38,75	0,037	0,277
55Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20PbO-25MnO	50,07	15,36	29,58	39,03	0,034	0,255
50Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20PbO-30MnO	49,48	15,52	29,84	39,69	0,033	0,279
45Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20PbO-35MnO	53,81	17,28	30,72	43,79	0,032	0,267

**Tableau IV.7 : Modules élastiques des verres du système (80-x)Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20PbO-x MnO.**

En comparaison avec les constantes d'élasticité de la silice [29] qui sont : E = 72GPa, K = 37GPa, G = 30,5GPa et  $\mu = 0,17$ , les constantes d'élasticité de nos verres représentent des valeurs plus petites, dans un rapport de moins de 1/2 car nos valeurs se situent aux alentours de E = 37 GPa, K = 27GPa, G = 15GPa et  $\mu = 0,26$ . En général, les valeurs faibles sont dues à l'introduction des modificateurs dans le réseau : ils en occupent le volume libre mais l'affaiblissent en réduisant les interconnexions.

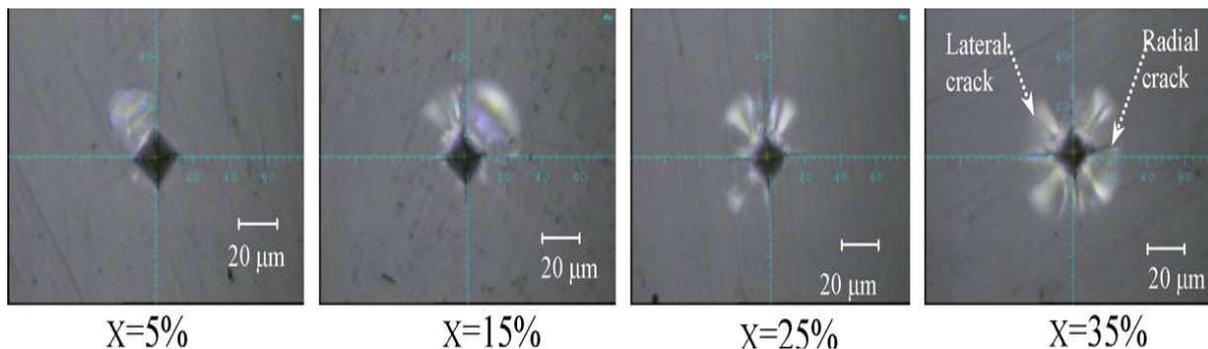
Toutefois, pour ces verres, on observe un comportement similaire à celui d'autres propriétés physiques précédentes comme la micro dureté. Si, par exemple, on considère

l'évolution du module de Young, on aura une augmentation de ce dernier avec l'augmentation de la quantité de MnO. Ce que l'on peut bien observer sur la figure IV.11. L'explication de cette anomalie s'avère délicate, mais on peut l'interpréter comme toutes les autres propriétés en relation avec le changement structural.



*Figure IV.11 : Evolution du module de Young en fonction de la concentration molaire de MnO du système  $(80-x)Sb_2O_3-20PbO-x MnO$*

L'oxyde de manganèse est sans doute le composé le plus courant du manganèse. Il est mécaniquement fragile car il résiste mal aux contraintes de traction. Lorsque la concentration de MnO dans le verre augmente, la fragilité du matériau vitreux augmente aussi, ce qui se traduit par un plus grand nombre de fissures latérales (figure IV.12).



**Figure IV.12 : Micrographie d'une déformation d'un verre du système  
(80-x) $Sb_2O_3$ -20PbO-x MnO après indentation Vickers.**

Une fissure radiale apparaît sur le bord de l'empreinte du pénétrateur et conduit à une fissure latérale sur les cotés de l'empreinte. La figure IV.12 montre une fissure latérale sur un seul bord de l'empreinte pour 5% MnO, tandis qu'on observe des fissures latérales sur tous les bords pour une teneur en MnO de 35%.

L'augmentation de la teneur en MnO ne provoque pas de grandes fissures latérales (toutes les fissures latérales ont une forme circulaire avec un rayon d'environ 30μm) mais produit un plus grand nombre de fissures latérales qui entourent l'empreinte. On peut supposer que la ténacité diminue avec la teneur en MnO, conduisant à des fissures internes, qui peuvent se connecter, et produire ainsi des fissures latérales importantes.

#### ➤ L'indice de réfraction

La mesure de l'indice de réfraction  $n_D$  de chaque échantillon est effectuée à l'aide d'un Metricon model 2010. La longueur d'onde utilisée pour ces mesures est 1551 nm. Les échantillons vitreux à vitreux à caractériser sont soigneusement polis et séchés avant chaque mesure.

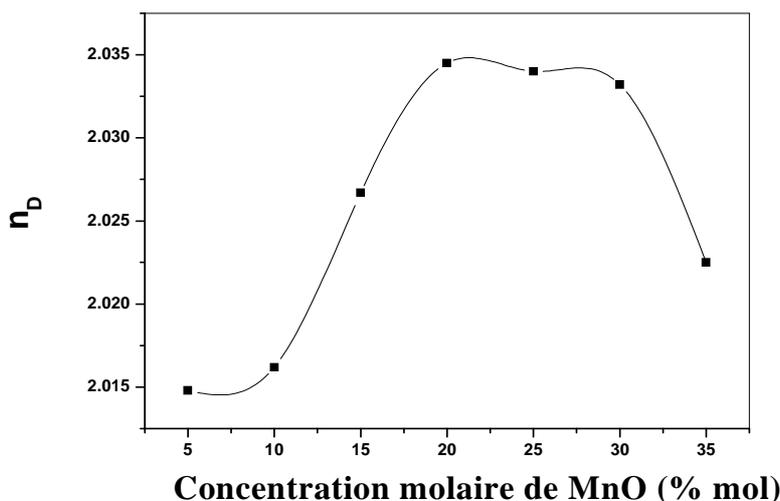
Les valeurs obtenues, rassemblées dans le tableau IV.8, permettent de déterminer l'influence de manganèse sur l'indice de réfraction.

Composition de verre	$n_D$
75Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20PbO-05MnO	2,0148
70Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20PbO-10MnO	2,0162
65Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20PbO-15MnO	2,0267
60Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20PbO-20MnO	2,0345
55Sb <sub>2</sub> O-20PbO-25MnO	2,0330
50Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20PbO-30MnO	2,0332
45Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20PbO-35MnO	2,0225

**Tableau IV.8 : Evolution de l'indice de réfraction  $n_D$  en fonction de la concentration molaire de MnO du système  $(80-x)Sb_2O_3$ -20PbO-x MnO**

Les valeurs de l'indice de réfraction mettent en évidence une augmentation avec la concentration en oxyde de manganèse jusqu'à 20% molaire. Au-delà de cette concentration, on remarque une diminution de l'indice de réfraction.

D'une façon générale, on remarque que les valeurs de l'indice de réfraction des verres d'oxyde d'antimoine dans le système  $(80-x)Sb_2O_3$ -20PbO-x MnO ( $x= 05, 10, 15, 20, 25, 30, 35\%$  molaire) sont comprises entre 2,0148-2,0345. La présence de cations lourds va plutôt avoir tendance à augmenter les valeurs de l'indice de réfraction. Les valeurs de l'indice de nos verres sont bien supérieures aux valeurs des indices de réfraction des verres d'oxydes classiques tels que le verre de silice pur ( $n_D=1,46$ ) ou P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> vitreux ( $n_D=1,49$ ) alors que les verres comportant des concentrations élevées en plomb (Pb<sup>2+</sup>) ou en bismuth (Bi<sup>3+</sup>) possèdent des indices de réfraction de l'ordre de  $n_D = 2,0-2,5$  [30].



**Figure IV.13 :** Evolution de l'indice de réfraction linéaire en fonction de concentration molaire de MnO du système  $(80-x)Sb_2O_3-20PbO-x MnO$

➤ **Domaine de transparence :**

La transparence est une des propriétés les plus importantes du verre. Les verres d'oxydes laissent passer largement les rayonnements, mais souvent, deux mécanismes d'absorption sont rencontrés : les transitions électroniques et les vibrations moléculaires. Les premières limitent la transparence du côté de l'ultra-violet et les secondes du côté de l'infrarouge.

❖ Les transitions électroniques : La limitation de la transparence du côté de l'ultraviolet vient des transitions des électrons de la composition vitreuse et qui peuvent être de nature très différentes : Dans un verre d'oxyde par exemple, les électrons sont liés généralement à leurs atomes. Les électrons des couches internes ont des mouvements extrêmement rapide dont la fréquence est la même que celle des rayonnements X ( $10^{19}$ Hz). Par contre, les électrons de valence absorbent les photons dont l'énergie  $h\nu$  est égale à la différence de niveau entre la bande de valence et l'un des états inoccupé de la bande de conduction. L'absorption dans la silice se fait a des fréquences supérieures à  $1,9 \cdot 10^{15}$  Hz, soit à des longueurs d'onde inférieures à 160 nm, et cette limite varie avec l'intensité du champ du cation. Des transitions électroniques se manifestent aussi, lorsque le verre contient des alcalins dans sa composition, car les électrons des oxygènes non-pontant sont liés moins solidement que ceux des oxygènes pontant. Un verre sodocalcique par exemple absorbe dès 300 nm. Certaines transitions concernent des cations bien spécifiques comme le  $Tl^+$ ,  $Pb^{2+}$ ,

Bi<sup>3+</sup> ; s'ils sont présents dans le verre, ils provoquent l'absorption du rayonnement ultraviolet. Un autre facteur important est qui dépend des propriétés des oxygènes qui entourent le cation, si ces derniers ont tendance à partager leurs électrons avec le cation, donc la fréquence de la bande d'absorption diminue fortement. La basicité optique d'un verre est une notion introduite par Duffy *et al* [31], et qui est proportionnelle au déplacement que subit la fréquence d'absorption dans le verre par rapport à celle de l'ion libre.

La coupure aux courtes longueurs d'onde qui est généralement située dans le domaine UV-Visible est appelée band gap optique. On peut l'estimer par son coefficient d'absorption linéaire  $\alpha$ , et on le détermine par la loi de Beer-Lambert :

$$I = I_0 \exp(-\alpha x) \quad \text{IV.7}$$

Avec  $\alpha$  : coefficient d'absorption linéaire (cm<sup>-1</sup>)

$I_0$  : intensité du rayonnement incident à une longueur d'onde donnée

$I$  : intensité du rayonnement transmis

$x$  : distance parcourue par le rayonnement dans le verre.

Le verre est absorbant s'il contient des colorants, la plupart des colorants sont de nature ionique. Les teintes sont produites aussi par des colloïdes ou par des solutions moléculaires. Le pouvoir d'absorption dans ce cas est défini par la relation suivante :

$$\alpha = \delta c \quad \text{IV.8}$$

Avec  $\delta$  : coefficient d'extinction molaire, (L. mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>).

$c$  : concentration du colorant.

❖ Les vibrations moléculaires : l'absorption du rayonnement infrarouge pour un verre donné est due aux vibrations de groupes moléculaires dipolaires. Dans un verre de silicate, le tétraèdre SiO<sub>4</sub> peut interagir avec le champ électromagnétique, et deux modes principaux de vibration de ce dernier apparaissent, l'un est caractéristique de l'élongation, l'autre de la rotation des liaisons Si-O. Dans les verres, la limite de transmission infrarouge appelée coupure multiphonon est donc due aux vibrations des liaisons chimiques ou à leurs harmoniques, c'est-à-dire à des énergies qui sont des multiples des énergies de vibration fondamentale de ces liaisons.

On peut déplacer la coupure multiphonon vers les grandes longueurs d'ondes, en réduisant la fréquence de vibration des groupes moléculaires. Ceci se produit lorsqu'on remplace l'oxygène d'un verre d'oxyde par des éléments plus lourds tels que : S, Se ou Te (Verres de chalcogénures), on peut aussi diminuer la force de liaison anion-cation, c'est le cas des fluorures.

La silice est un des meilleurs matériaux pour la transmission UV, en deçà même de 200 nm sous faible épaisseur. Dans l'infrarouge une silice ultra pure (faible teneur en OH) peut transmettre jusqu'à 4  $\mu m$ . Pour les verres d'oxydes lourds, la frontière d'absorption se situe vers 5-6  $\mu m$ , ce qui interdit leur utilisation comme fibre au-delà de 3-4  $\mu m$ . Les verres fluorés sont encore transparents vers 7-8  $\mu m$  sous faible épaisseur, et jusqu'à 4,5  $\mu m$  sous forme de fibres. Par contre la frontière d'absorption des verres de chalcogénures (spécialement à base de Se et Te) peut atteindre 20-25  $\mu m$  sous un mm.

#### ❖ Spectre UV- visible :

Les mesures dans le domaine UV-visible ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre variant opérant entre 200 nm et 3000 nm. La figure IV.14 présente la limite de transmission dans ce domaine en fonction de la composition.

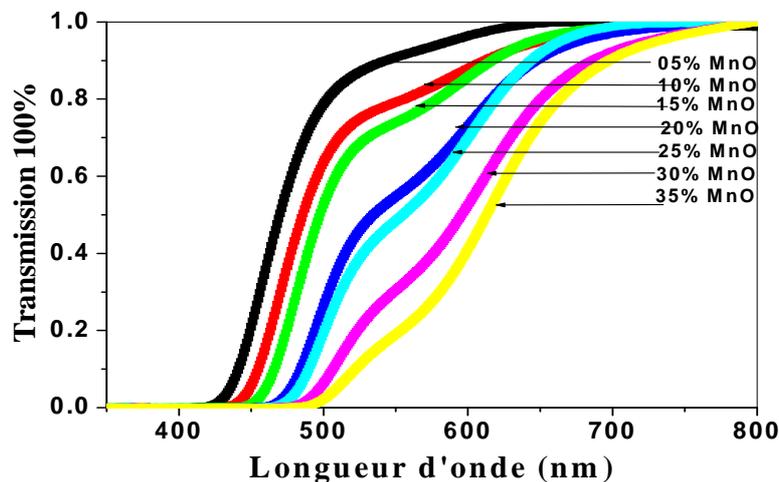
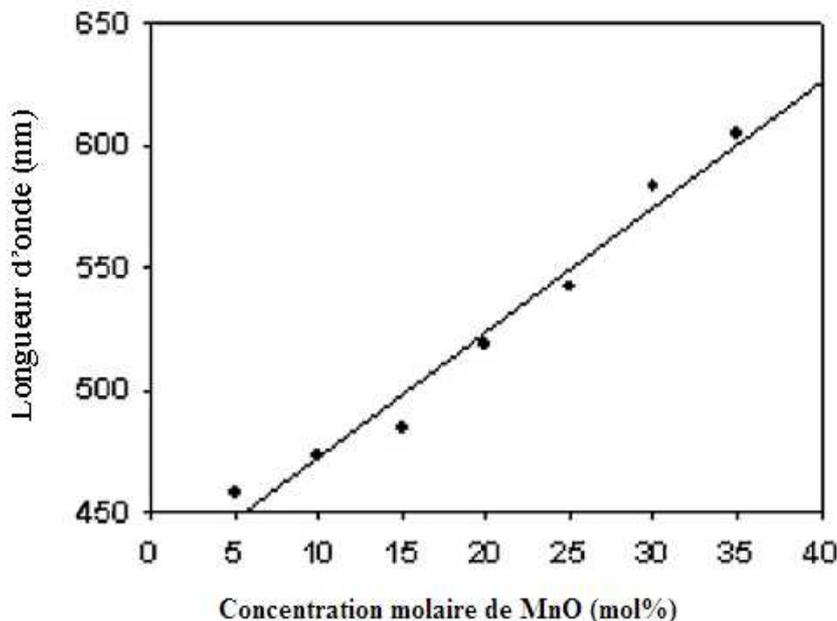


Figure IV.14 : Spectres de transmission UV-visible des échantillons vitreux du système  
 $(80-x) Sb_2O_3-20PbO-x MnO$

A partir des résultats de la figure IV.14 on a pu noter la longueur d'onde pour laquelle la transmission est égale à 50%. Celle-ci semble évoluer linéairement avec la concentration molaire de MnO (figure IV.15).



*Figure IV.15 : Longueur d'onde en fonction de concentration molaire en MnO pour longueur d'onde de suspension UV-visible à 50% de transmission.*

Le spectre UV (figure IV.14.) montre le décalage de la frontière d'UV-visible lorsque la teneur en manganèse augmente. Ceci découle de l'absorption induite par les éléments de transition 3d sous l'effet du champ des ligands. Dans les oxydes, les ions  $Mn^{2+}$  sont classiquement situés dans les sites octaédriques. Le champ local conduit à différents niveaux d'énergie, qui donne lieu à trois bandes d'absorption principales entre 300 nm et 600 nm.

#### ❖ Transmission infrarouge :

La transmission infrarouge est généralement limitée par la coupure multi phonon, qui est principalement due aux vibrations fondamentales des liaisons chimiques ou à des harmoniques de vibrations. La longueur d'onde d'absorption  $\lambda$  de ces énergies s'exprime par la relation suivante :

$$\lambda = 2\pi c \sqrt{\frac{\mu}{K}} \quad \text{IV.9}$$

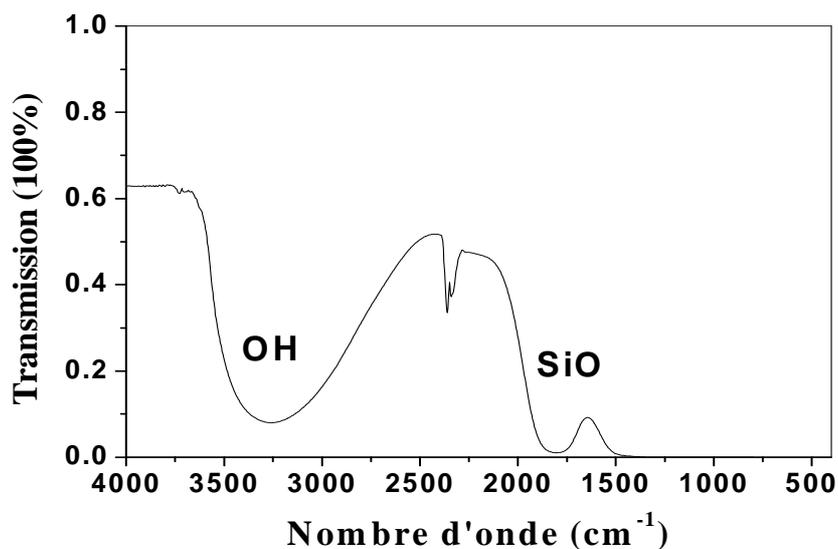
Avec :

$c$  : La vitesse de la lumière dans le vide

$\mu$  : La masse réduite des vibreurs ou des groupements atomiques concernés.

$K$  : la constante de force des liaisons interatomiques.

Les figures IV. 16 donnent la courbe de transmission infrarouge. Pour une concentration molaire de 5% MnO, sur la figure IV, 16 on peut observer les bandes d'absorption extrinsèques dans le spectre infrarouge : OH et SiO. Les conditions de traitement, à savoir l'atmosphère ambiante et le creuset de silice, rendent compte de la présence de ces impuretés. Ce même comportement est observé à toutes les concentrations de MnO.



*Figure IV.16 : Spectres de transmission infrarouge du système  
(75-x)  $Sb_2O_3-20PbO-05MnO$*

#### IV.3.b Etude du système (70-x) $Sb_2O_3-(30-x)PbO-2xMnO$ :

Dans ce système (70-x) $Sb_2O_3-(30-x)PbO-2xMnO$ , l'oxyde de plomb PbO et l'oxyde d'antimoine  $Sb_2O_3$  sont simultanément substitués par l'oxyde MnO.

La densité des verres de ce système diminue quand  $x$  augmente, en raison de la valeur plus élevée de la densité de PbO (tableau IV.1 et figure IV.16).

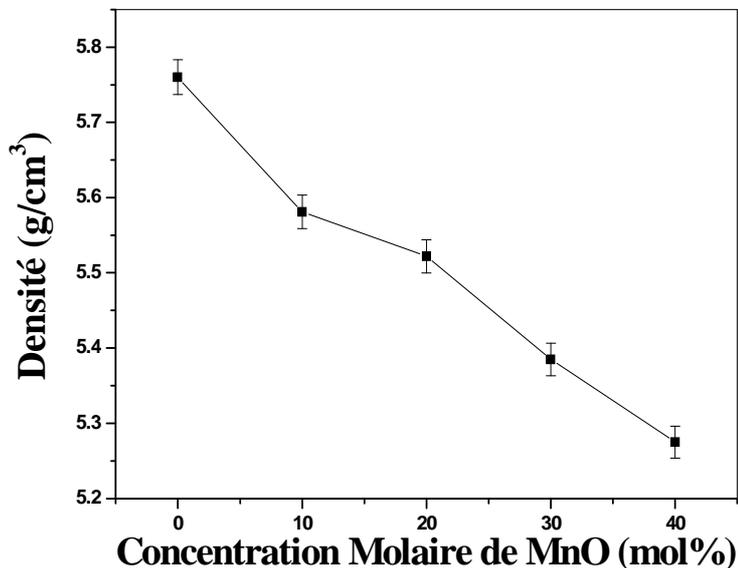


Figure IV.16 : Evolution de la densité du système  $(70-x)Sb_2O_3-(30-x)PbO-2xMnO$  en fonction de la concentration molaire de MnO.

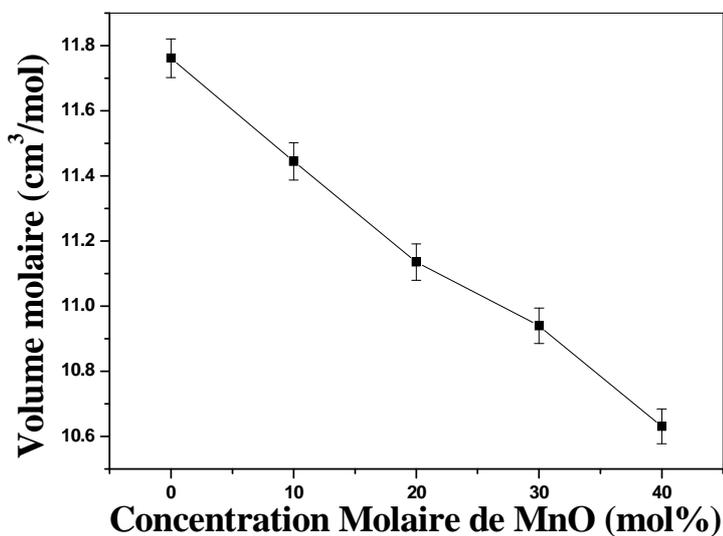
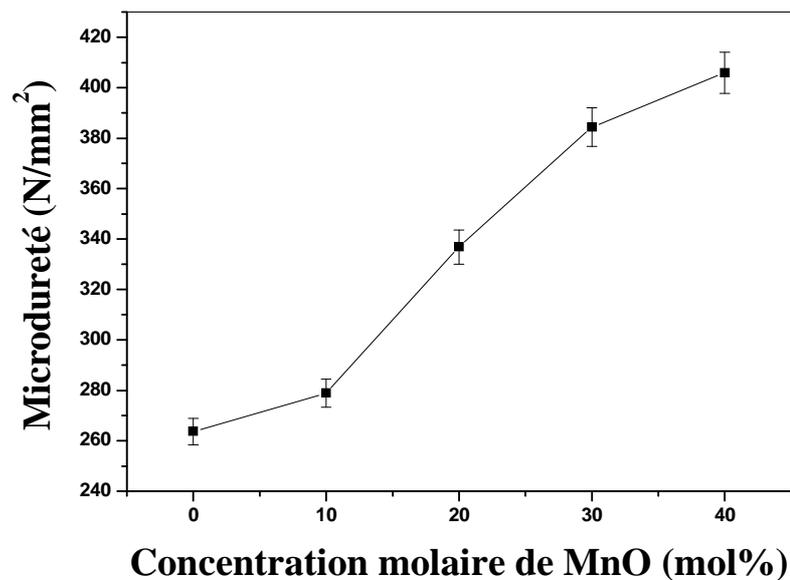
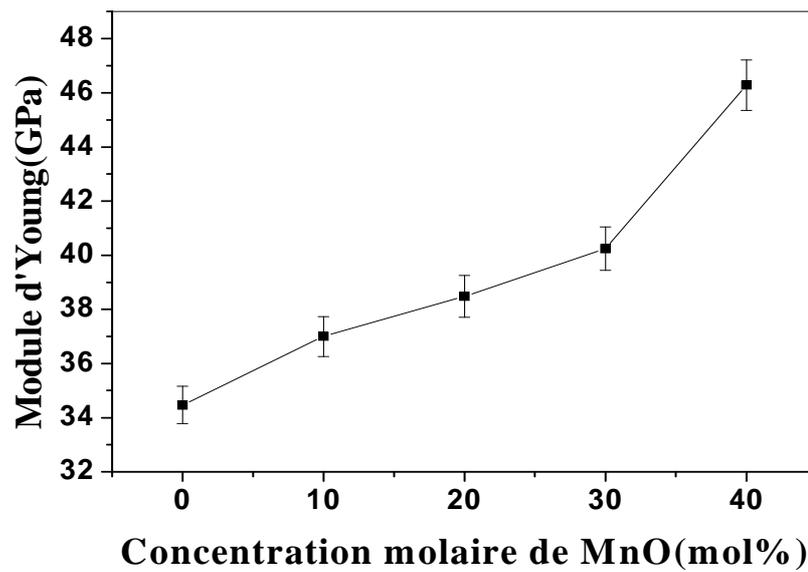


Figure IV.17 : Evolution du volume molaire du système  $(70-x)Sb_2O_3-(30-x)PbO-2xMnO$  en fonction de la concentration molaire de MnO.

En outre, le tableau IV.1 rappelle que  $Sb_2O_3$  et  $PbO$  ont une masse molaire élevée (par rapport à celle de  $MnO$ ). Ainsi, lorsque la teneur en  $MnO$  augmente, cela provoque une réduction sévère de la masse molaire du verre. Au final, c'est une diminution du volume molaire qui est observée (figure IV.17).

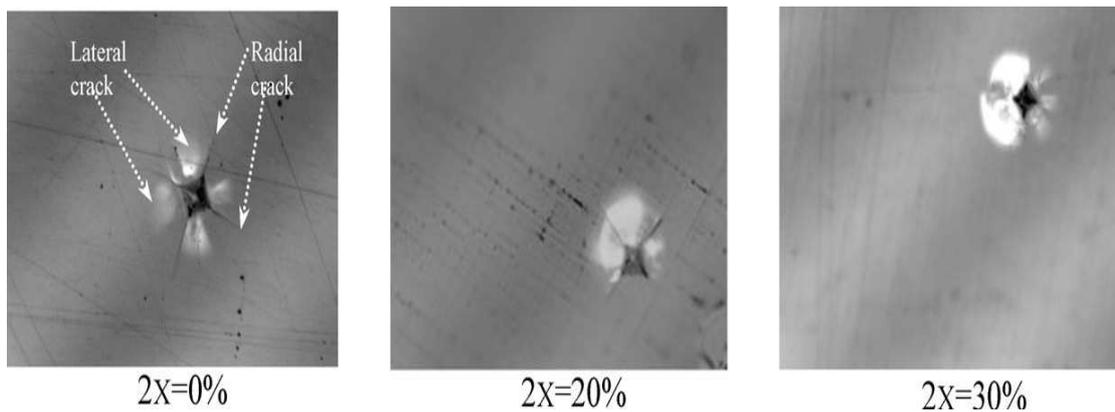
Comme dans le cas du système  $(80-x)Sb_2O_3$ - $20PbO$ - $x MnO$ , la haute valeur de dureté Vickers du  $MnO$  (Tableau IV.1) conduisent à une augmentation de microdureté ainsi que d'une augmentation du module de Young proportionnellement à la concentration molaire de  $MnO$  (figure IV.18 et 19).





**Figure IV.19:** Evolution de module d'Young du système  $(70-x)Sb_2O_3-(30-x)PbO-2xMnO$  en fonction de la concentration molaire de MnO.

La longueur de la fissure radiale diminue lorsque la concentration molaire de PbO diminue, puis ces fissures radiales disparaissent lorsque la concentration molaire de PbO est égale ou inférieure à 15% ( $x=15\%$ ) (figure IV.20).



**Figure IV.20 :** Micrographie d'une déformation d'un verre du système  $(70-x)Sb_2O_3-(30-x)PbO-2xMnO$  après indentation Vickers.

Contrairement au système  $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{PbO}-x \text{ MnO}$  pour lesquels le taux est resté constant en teneur de PbO, pour le système  $(70-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-(30-x)\text{PbO}-2x\text{MnO}$ , la concentration molaire de PbO (et aussi celle de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) diminue lorsque le paramètre  $x$  augmente. L'augmentation de la teneur en MnO correspond à un accroissement de l'énergie moyenne de liaison interatomique, ce qui explique assez bien l'augmentation de la température de transition vitreuse et de la microdureté. On notera que les deux composants  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  et PbO ont un volume molaire plus élevé que celui de MnO (tableau IV.1) qui résulte en partie de la présence de paires libres aussi bien sur le plomb que sur l'antimoine.

**IV.4 Conclusion :**

De nouveaux systèmes vitreux basés sur l'oxyde d'antimoine Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont été étudiés. Des verres binaires sont obtenus à la fois avec l'oxyde de plomb et l'oxyde de manganèse. Les variations des propriétés physiques, notamment mécaniques, ont été étudiées en fonction de la composition dans les séries de verres (80-x)Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20PbO-x MnO et (70-x)Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(30-x)PbO-2xMnO. Le module de Young ainsi que la dureté augmente avec la concentration de MnO.

Pour le système (80-x)Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20PbO-x MnO, la densité varie avec la concentration MnO de façon non monotone. Elle augmente d'abord puis décroît, ce qui pourrait s'expliquer par un processus d'intercalation des espèces ioniques (Mn<sup>2+</sup> et O<sup>2-</sup>) entre les couches Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La température T<sub>g</sub> augmente de façon quasi-linéaire de 270°C à 332°C, c'est-à-dire la transition vitreuse se produit lorsque l'énergie thermique est suffisamment importante pour briser les liaisons chimiques du réseau. Mais la structure globale a un effet significatif : une connectivité élevée donne une grande température de transition vitreuse et une grande microdureté, la force liaison dépend non seulement de la nature des éléments, mais aussi du nombre de coordination (CN).

Ainsi, on peut penser que les changements dans le nombre de coordination et la connectivité expliquent la croissance et la décroissance des paramètres physiques mesurés pour toute la série des compositions.

Une diminution de transmission dans l'UV est observée avec l'augmentation de la concentration en MnO. Les essais d'indentation montrent que le nombre de fissures latérales autour de l'empreinte du pénétrateur augmentent avec la teneur en MnO, tandis que la dureté du verre croît également. Pour le système (70-x)Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(30-x)PbO-2x MnO, on observe une augmentation du nombre de fissures latérales avec la concentration en MnO et aussi de la longueur des microfissures radiales, ce qui traduit une augmentation de la ténacité de verre.

Cette étude montre donc l'intérêt de l'incorporation de MnO dans les verres d'antimonites pour en améliorer la stabilité et la résistance mécanique. Ceci peut conduire à des verres optimisés pour diverses applications

**Bibliographie**

- [1] A. Winter, *Verres Refract.* 36 (1982) 353–356.
- [2] B. Dubois, H. Aomi, J.J. Videau, J. Portier, P. Haggemuller, *Mater. Res. Bull.* 19(10) (1984) 1317–1323.
- [3] M. Nalin, M.J. Poulain, M.A. Poulain, S.J.L. Ribeiro, Y. Messaddeq, *J. Non-cryst Solids* 284 (2001) 110–116.
- [4] G. Poirier, M.A. Poulain, M.J. Poulain, *J. Non-Cryst. Solids* 284 (2001) 117–122.
- [5] B.V. Raghavaiah, N. Veeraiah, *J. Phys. Chem. Solids* 65 (2004) 1153–1164.
- [6] M.T. Soltani, T. Djouama, A. Boutarfaia, M. Poulain, *J. Optoelectron. Adv. Mater. ymp.* 1 (2009) 339–342.
- [7] K. Nassau, D.L. Chadwick, *J. Am. Ceram. Soc.* 65 (1982) 486–491.
- [8] R.E. de Araujo, C.B. de Araujo, G. Poirier, M. Poulain, Y. Messaddeq, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 4694–4696.
- [9] M.T. Soltani, A. Boutarfaia, R. Makhloufi, M. Poulain, *J. Phys. Chem. Solids* 64 (2003) 2307–2312.
- [10] M.A. Poulain, M. Matecki, J.L. Mouric, M.J. Poulain, *Mater. Res. Bull.* 18 (1983) 631–36.
- [11] X. Pan, J. Yu, Y. Liu, S. Yoda, H. Yu, M. Zhang, F. Ai, F. Jin, W. Jin, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 7504–7507.
- [12] J. Jakuti, L. Gomes, C.T. Amancio, L.R.P. Kassab, J.R. Martinelli, N.U. Wetter, *Opt. Mater.* 33 (2010) 107–111.
- [13] K. Li, H. Fan, G. Zhang, G. Bai, S. Fan, J. Zhang, L. Hu, *J. Alloys Compd.* 509(2011) 3070–3073.
- [14] X.P. Jiang, Z.M. Yang, T. Liu, S.H. Xu, *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 103–113.
- [15] R. Xu, Y. Tian, M. Wang, L. Hu, J. Zhang, *Opt. Mater.* 33 (2011) 299–302.
- [16] A. Winter, *J. Am. Ceram. Soc.* 40 (1957) 54–58.

- 
- [17] A. Dietzel, Glasstech. Ber. 22 (1968) 41–50.
- [18] H. Mori, T. Kitami, H. Sakata, J. Non Cryst. Solids, **168** (1-2), 157 (1994).
- [19] C. Narayana Reddy, V. C. Veeranna Gowda, R. P. Sreekanth Chakradhar, J. Non Cryst. Solids, **354** 32 (2007).
- [20] A. Nicula, E. Culea, I. Lupsa, J. Non Cryst. Solids, **79**(3), 325 (1986).
- [21] V. Rajendran, N. Palanivelu, B. K. Chaudhuri, K. Goswami, J. Non Cryst. Solids, **320**, 195 (2003).
- [22] S. Sen A. Ghosh, J. Non Cryst. Solids **258**, 29 (1999)
- [23] M. Amano, K. Suzuki, H. Sakata, J. Mater. Sci., **32**, 4325 (1997).
- [24] C.Kittel, « *Physique de l'état solide* », 7<sup>ème</sup> édition, Dunod, Paris, (1998) 539-540.
- [25] S. Kim, T. Yoko, S. Sakka, J. Am. Ceram. Soc., **76**, 805 (1993).
- [26] M. Petzold, J. Landgraf, M. Fütting, J.M. Olaf, Thin Solid Films 264 (1995) 153–158.
- [27] J. Zarzycki, Materials Science and Technology, Vol.9, Weinheim, New York, 1991.
- [28] M. Yamane, J. D. Mackenzie, J. Non Cryst. Solids, **15**(2), 153 (1974).
- [29] R. Sosman, “*The properties of silica*”, Chemical Catalog Company, Reinhold Publishing Co. New York, 437 p. (1927).
- [30] J.E. Shelby, “*Introduction to glass science and technology*”, The Royal Society of Chemistry Paperbacks (Cambridge, United Kingdom), (1997).
- [31] Duffy J.A., Ingram M.D., “*Establishment of an optical scale for lewis basicity in inorganic oxyacids, molten salts, and glasses*”, J. Am.Chem. Soc. 93(24), 6448-6454(1971).

## ***Conclusion Générale***

## Conclusion générale

Cette thèse a porté sur de nouvelles compositions vitreuses pouvant servir de matrice d'accueil pour des éléments actifs. Pour atteindre cet objectif notre étude a été consacrée à l'obtention de verres à base d'oxyde d'antimoine et de manganèse assez stables vis-à-vis de la dévitrification. En premier lieu on a rappelé des notions de base sur les verres et les verres d'oxyde lourds, les techniques de synthèse et d'analyse chimique, thermique et physique. De plus, l'évolution des propriétés physiques avec la composition a également été étudiée.

A l'issue de ce travail les résultats obtenus pour les matrices vitreuses étudiées peuvent se résumer comme suit :

Nous avons mis en évidence de nouveaux verres à base d'oxyde d'antimoine et on a pu déterminer dans une phase préliminaire leurs propriétés thermiques, leur masse volumique, et leur volume molaire. Plusieurs systèmes ternaires ont été explorés en commençant par les systèmes suivants :  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-BaO-MO}$  avec  $M = \text{Cd, Zn et Mn}$ . Ils présentent une bonne stabilité thermique s'ils contiennent peu de baryum et ils sont d'élaboration facile. Des synthèses ont été effectuées dans des systèmes binaires, et ternaires, en combinant  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO}$  et d'autres oxydes de métaux de transitions. Leurs caractéristiques thermiques traduisent une grande stabilité vis-à-vis de la dévitrification.

D'importantes teneurs en métaux de transition ont pu être incorporées pour des compositions riches en oxyde d'antimoine. En particulier nous nous sommes concentrés sur les séries  $(80-x) \text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{PbO-x MnO}$  et  $(70-x) \text{Sb}_2\text{O}_3\text{-(}30\text{-x)PbO-}2x \text{MnO}$ . Des échantillons massifs ont été obtenus ce qui a constitué un excellent point de départ pour notre recherche. Les résultats ont mis en évidence une évolution non monotone des propriétés physiques en fonction du paramètre de composition, et une première explication était mise sur le compte du changement de coordinence cationique.

Les propriétés thermiques et optiques de système vitreux dépendent fortement de la composition vitreuse et plus particulièrement de la concentration en MnO. L'incorporation du manganèse s'accompagne d'une augmentation des températures de transition vitreuse

( $T_g \sim 333^\circ\text{C}$  pour les échantillons contenant de fortes concentrations en oxyde de manganèse) et d'une diminution de coefficients linéaire de dilatation thermique. Ce comportement traduit une augmentation des énergies de liaison et de leur densité dans le réseau vitreux. De plus, on peut affirmer de par les valeurs de coefficients de dilatation thermique que les verres d'oxydes d'antimoine et de manganèse sont des verres rigides aux fortes concentrations en manganèse. Les analyses thermiques de ces verres montrent l'absence de pic de cristallisation dans les conditions et les intervalles de mesure, ce qui présage d'une bonne stabilité thermique, et d'une grande facilité de mise en forme de ces verres pour des applications futures.

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

Les variations de l'indice de réfraction sont monotones suivant la concentration en MnO. On note une diminution des indices de réfraction, lorsque la concentration en manganèse augmente. D'une manière générale, les verres d'antimoine possèdent des indices linéaires de fraction élevés ( $n \sim 2$ ) par rapport au verre de silice.

Les propriétés mécaniques et élastiques sont fortement corrélées à la composition vitreuse. Les valeurs des modules élastiques de Young et de glissement augmente, lorsque la concentration d'oxyde de manganèse augmente. Comme le module d'Young, les valeurs de la dureté Vickers augmentent avec la teneur en MnO.

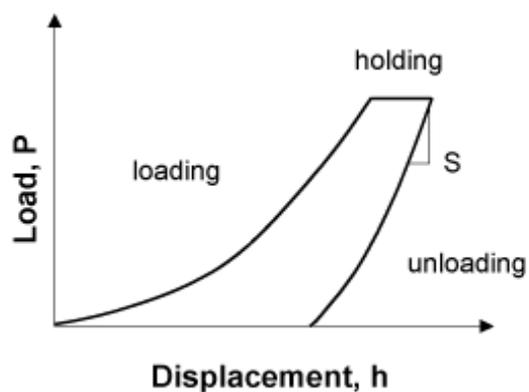
L'ensemble des résultats obtenus dans cette thèse souligne l'intérêt de MnO qui, dans ce type de verre, peut conduire à des verres optimisés pour diverses applications photoniques.

# **Annexes**

## Annexe

### *I. Introduction de la microindentation :*

L'indentation est une méthode assez ancienne et connue qui permet de mesurer les propriétés mécaniques des matériaux. De façon synthétique, il s'agit d'appliquer sur la surface du matériau un cycle complet de charge/décharge localisé et d'observer sa réponse, à la fois plastique et élastique. La transposition de cet essai à l'échelle nanométrique ou submicronique, a donné naissance à la nanoindentation, technique qui permet, grâce à une méthode développée notamment par Oliver et Pharr [1], la mesure à l'échelle locale du module élastique réduit et de la dureté du matériau. En effet, il est possible dans certains systèmes d'avoir recours à des charges de l'ordre du  $\mu$  Newton et d'obtenir en réponse, des enfoncements de l'ordre du nanomètre ou de l'Angstrom pouvant être mesurés avec précision et avec une bonne résolution spatiale. Les tests de nanoindentation ainsi effectués, donnent accès directement aux résultats (dureté, module élastique réduit...) sans avoir à visualiser les empreintes faites par le pénétrateur. L'étude des courbes de charge-pénétration (voir figure 4) enregistrées suite aux tests de nanoindentation, permet d'obtenir un certain nombre de données et de remonter aux résultats afin de comprendre le comportement élasto-plastique du matériau mis sous contrainte.



**Figure 1 : Courbe typique de charge-décharge dans une expérience de nanoindentation**

La nanoindentation qui s'est développée dans la dernière décade, est couramment utilisée dans l'étude des propriétés mécaniques des couches minces déposées sur différents substrats et modifiées ou non par implantation ionique. L'intérêt de cette méthode est

grandissant dans le cas de la caractérisation mécanique des revêtements puisqu'elle permet d'obtenir une réponse locale à une sollicitation mécanique donnée.

Une classification des techniques de nanoindentation a été faite suivant le type du pénétrateur utilisé dans les tests. En général, les formes usuelles de l'indenteur sont de deux types: conique ou sphérique. Le choix du type d'indenteur est déterminant quant au résultat que l'on veut obtenir. La réponse du matériau va également dépendre de la forme de l'indenteur. Les indenteurs coniques sont les plus adaptés pour mesurer le module élastique, la dureté et la ténacité qui sont les trois paramètres décrivant les modes fondamentaux de la déformation dans les solides, à savoir l'élasticité, la plasticité et la rupture, respectivement. Dans le cas de matériaux fragiles (par exemple les verres), la nanoindentation permet d'obtenir une sollicitation mécanique très localisée. De cette manière, en s'affranchissant des phénomènes liés à la rupture (propagation de fissures), il est possible d'accéder à des informations sur le comportement en déformation plastique de ces matériaux. On peut également obtenir une cartographie très fine des propriétés mécaniques de surfaces, encore faut-il que les surfaces indentées soient exemptes de défauts

## II. $\mu$ dureté Vickers :

La dureté est un paramètre qui caractérise la résistance mécanique d'un matériau vis-à-vis d'une sollicitation qui peut être soit une indentation par application d'une charge concentrée via un indenteur (indentation hardness) ou un rayage effectué par une fine pointe suivant une vitesse donnée et pour une charge bien définie (scratch hardness).

D'une manière générale, la dureté d'un matériau se définit comme la pression qu'exerce une charge sur la surface du matériau et se mesure par le rapport de cette charge sur l'aire de contact formée entre l'indenteur et la surface indentée du matériau.

$$H = \frac{P}{A}$$

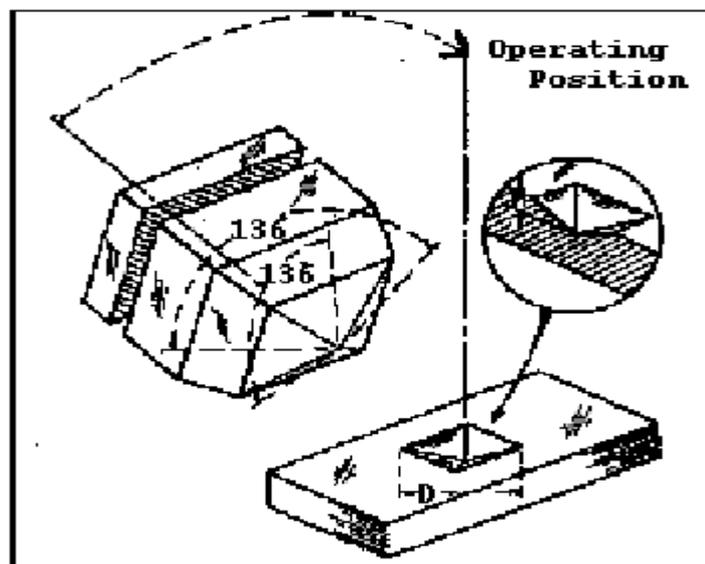
*Equation 1*

$H$  : Dureté du matériau (Pa)

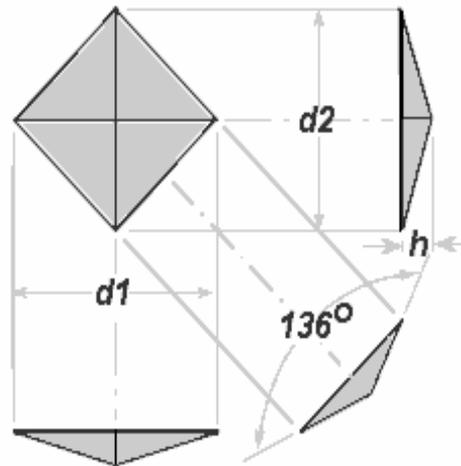
$P$  : Charge appliquée (N)

$A$  : Aire de contact entre l'indenteur et la surface du matériau (m<sup>2</sup>)

Dans notre cas, la dureté des verres a été évaluée par indentation Vickers. La dureté Vickers notée  $H_V$  s'est imposée dans la détermination de la dureté des verres pour sa simplicité d'exécution et la rapidité d'acquisition des résultats. De plus cette méthode est non destructive et n'exige pas l'usinage des éprouvettes. Cette méthode comporte l'application d'une charge  $P$  à l'aide d'un pénétrateur (indenteur) qui consiste en une pointe en diamant sous forme pyramidale à base carrée avec un angle au sommet de  $136^\circ$ . Le pénétrateur exerce une pression perpendiculairement à la surface de l'échantillon durant un temps  $t$  (temps de charge) sous l'action de la charge  $P$  en imprimant sur cette surface une empreinte qui demeure après décharge. Les dimensions de l'empreinte caractérisée par les diagonales  $d_1$  et  $d_2$  permettent de déterminer la valeur de la dureté (voir figure 2 et figure 3). La profondeur de pénétration de l'indenteur dans la surface du matériau est notée  $h$  (voir figure 3). Il faut impérativement mesurer les diagonales immédiatement après décharge car l'empreinte devient plus petite avec le temps, même à température ambiante. Ce phénomène est appelé déformation résiduelle [2].



*Figure 2 : Pénétrateur Vickers utilisé dans la détermination de la microdureté*



*Figure 3 : Dimensions de l'empreinte laissée par un indenteur Vickers sur la surface indentée*

La valeur de la dureté Vickers est déduite de l'expression suivante :

$$H_V = 1,8544 \frac{P}{d^2} \quad \text{Equation 2}$$

$P$  : Charge appliquée (kg)

$d$  : Valeur moyenne arithmétique des diagonales  $d_1$  et  $d_2$  (mm)

$H_V$  : Dureté Vickers en  $\text{kg/mm}^2$

La dureté Vickers peut être également calculée à partir de la relation suivante :

$$H_V = \frac{1,8544 \times 0,102 \times P}{d^2} \times 10^6 \quad \text{Equation 3}$$

Quant à la profondeur de pénétration  $h$ , on peut la déduire de l'expression suivante :

$$h = d/7$$

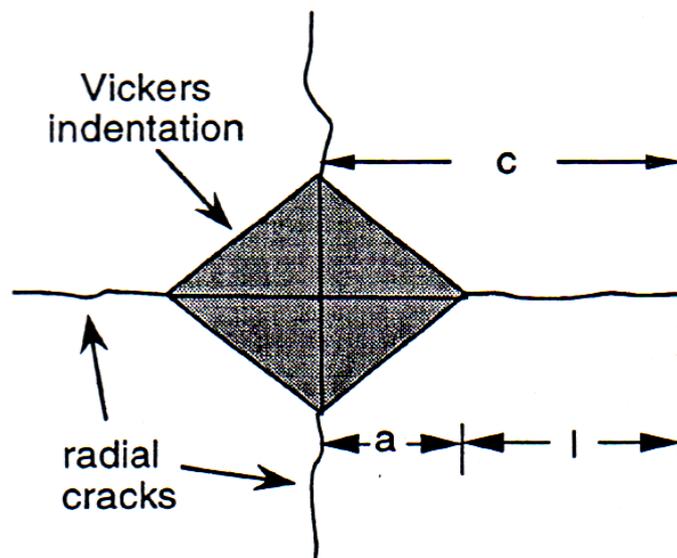
Equation 4

$d$  : Moyenne arithmétique des diagonales  $d_1$  et  $d_2$  ( $\mu\text{m}$ ).

$h$  : Profondeur de pénétration ( $\mu\text{m}$ )

Dans notre cas, les tests d'indentation Vickers ont été effectués sur un microindenteur Fischerscope (de chez Fischer), modèle HC 100. Les indentations ont été faites à une charge ( $P= 50\text{g}$ ) pour un temps de charge de 15 secondes sous air avec une humidité relative de 60%. La valeur de la dureté est le résultat d'une moyenne obtenue suite à une dizaine de mesures successives réalisées pour chaque échantillon. L'erreur relative sur les valeurs de la dureté est due principalement à l'erreur sur la lecture des valeurs des diagonales qui est estimée à environ  $\Delta d = \pm 0,5 \mu\text{m}$ .

La rupture des matériaux fragiles survient par propagation catastrophique d'une fissure. La ténacité qui est un paramètre important caractérisant le processus de rupture, permet de quantifier la résistance d'un verre ou de tout autre matériau, face à l'ouverture ou à l'extension des défauts et en particulier des fissures. La propagation de la fissure est initiée aux coins de l'empreinte laissée par indentation (voir figure 4).



**Figure 4 : Représentation schématique des fissures radiales se propageant à partir des coins d'une empreinte Vickers [3]**

En utilisant les dimensions des fissures radiales, Lawn et al [4] ont montré qu'il est possible de mesurer la ténacité à partir des essais d'indentation. D'ailleurs, Anstis et al [5] ont mis en équation la ténacité notée  $K_C$  par calibrage empirique de la relation suivante :

$$K_c = \chi \frac{P}{c^{3/2}} \quad \text{Equation 5}$$

$$[K_c] = \text{MPa}\sqrt{\text{m}}$$

$P$  : Charge appliquée en indentation (Newton)

$c$  : Demi-longueur moyenne des fissures radiales ( $m$ ) (voir figure 4)

$\chi$  : Paramètre sans dimensions intrinsèque au matériau indenté et qui dépend du rapport élasto-plastique  $E/H_V$ .

$$\chi = 0,016 \times \sqrt{\frac{E}{H_V}} \quad \text{Equation 6}$$

La valeur finale de la ténacité est une moyenne obtenue pour une dizaine d'indentations successives réalisées sur chaque échantillon. Comme dans le cas des diagonales, la longueur  $c$  est mesurée immédiatement après décharge.

L'erreur relative sur les valeurs de la ténacité découle de l'erreur sur la lecture des valeurs de la demi-longueur de la fissure estimée à  $\Delta c = \pm 0,5 \mu\text{m}$  et des erreurs relatives sur les mesures du module de Young et de la dureté Vickers.

---

**Bibliographies**

- [1] W.C. Oliver & G.M. Pharr, “*An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load displacement sensing indentation experiments*”, J. Mater. Res. 7(6), (1992) 1564-1583.
- [2] H. Scholze, « *le verre nature, structure et propriétés* », Institut du verre (Paris), (1974) page 119.
- [3] G.M. Pharr, “*Measurement of mechanical properties by ultra-low load indentation*”, Mater.Sc.engineering.A., A253, (1998) 151-159.
- [4] B.R. Lawn & D.B. Marshall, « *Hardness, toughness and brittleness: an indentation analysis* », J. Am. Ceram. Soc., 62[7-8], (1979) p 347-350.
- [5] G. R. Anstis, P. Chantikul, B. R. Lawn & D. B. Marshall, “ *A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness/ I, direct crack measurements*”, J. Am. Ceram. Soc., 64[9], (1981) 533-538.

## Résumé

Des études récentes sont faites sur les verres d'oxydes à base d'antimoine et notre but est d'étudier l'effet des oxydes alcalino-terreux et les métaux de transition sur les propriétés physiques des verres à base  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

En premier lieu, les domaines de composition vitreuse ont été établis pour divers systèmes binaires ainsi que pour les systèmes ternaires  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-BaO-MO}$  ( $M = \text{Zn, Cd, Mn}$ ) et  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO-M'O}$  ( $M' = \text{Zn, Mn, Cd, Ba}$ ). Le caractère vitreux des échantillons a été confirmé par l'observation microscopique, et l'analyse calorimétrique mettant en évidence le phénomène de transition vitreuse. Les températures caractéristiques ont été mesurées pour un très grand nombre d'échantillons. Elles concernent, outre la transition vitreuse, le début de cristallisation, et la cristallisation et ainsi formées. L'évolution de ces températures avec la composition a été menée suivant des lignes sélectionnées dans le diagramme ternaire. Par ailleurs, les facteurs de stabilité calculés à partir ces températures ont permis de définir les compositions les plus stables vis-à-vis de la dévitrification.

Ensuite l'étude se concentre sur l'étude des propriétés physiques et optiques de verres appartenant au système ternaire  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO-MnO}$  en définissant deux lois de composition de formule générale :  $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{PbO-x MnO}$  et  $(70-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-(}30\text{-x)PbO-}2\text{xMnO}$ . Cette étude a permis de déterminer l'influence de la teneur en manganèse sur la température de transition vitreuse, le coefficient de dilatation thermique, la microdureté Vickers et le module d'Young, l'indice de réfraction. Cette évolution est expliquée par l'accroissement de l'énergie de cohésion du verre, elle-même liée aux valeurs respectives des énergies de liaison chimiques.

**Mots clés :** verres d'oxydes, domaines vitreux, propriétés thermiques, transmission, indice de réfraction, coefficient de dilatation thermique, densité, module d'Young.

## Abstract

Recent studies are made on the oxide glasses based on antimony and our aim is to study the effect of alkaline earth oxides and transition metals on the physical properties of glasses based on  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

First, the glass composition ranges were established for various binary systems and for ternary systems  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ -BaO-MO ( $M = \text{Zn, Cd, Mn}$ ) and  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ -PbO-M'O ( $M' = \text{Zn, Mn, Cd, Ba}$ ). The glassy nature of the samples was confirmed by microscopic observation and calorimetric analysis highlighting the phenomenon of glass transition. The characteristic temperatures were measured for a large number of samples. These include, besides the glass transition, the beginning of crystallization, and crystallization and thus formed. The evolution of these temperatures with composition was conducted along lines selected in the ternary diagram. Moreover, the stability factors calculated from these temperatures have helped to define the compositions of the most stable vis-à-vis the devitrification.

Then the study focuses on the study of physical and optical properties of glasses belonging to the ternary system  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ -PbO-MnO by defining two composition laws of general formula  $(80-x)\text{-Sb}_2\text{O}_3$ - $20\text{PbO}$ - $x\text{MnO}$  and  $(70-x)\text{-Sb}_2\text{O}_3$ - $(30-x)\text{PbO}$ - $2x\text{MnO}$ . This study determined the influence of manganese content on the glass transition temperature, the thermal expansion coefficient, Vickers micro hardness and Young's modulus, the refractive index. This evolution is explained by the increase in the cohesive energy of the glass, itself linked to the respective values of chemical binding energies.

**Keywords:** oxide glasses, glassy areas, thermal properties, transmission, refractive index, thermal expansion coefficient, density, Young's modulus.

## ملخص

هناك دراسات أجريت مؤخرا على الزجاج ذات أساس أكسيد الأنثيمون وهدفنا هو دراسة تأثير كل من أكسيد المعادن القلوية الترابية و المعادن الانتقالية على الخصائص الفيزيائية للزجاج استنادا على أكسيد الانثيموان.

أولاً، نم إنشاء عينات من الزجاج لمختلف الأنظمة الثنائية و الأنظمة الثلاثية



تم تأكد من طبيعة العينات الزجاجية من خلال الملاحظة المجهرية و التحليل ألمسعري بتسليط الضوء على ظاهرة التحول الزجاجي. ثم قياس درجات الحرارة المميزة لعدد كبير من العينات. وتشمل هذه: التحول الزجاجي، بداية التبلور، و التبلور، و تطور درجات الحرارة مع المكون وفقا لخطوط محددة في المخطط الثلاثي. وعلاوة على ذلك، قد ساعدت عوامل الاستقرار المحسوبة من درجات الحرارة هذه على تحديد المركبات الأكثر استقرارا وجها لوجه لإعادة التزجيج.

تم تركز الدراسة على دراسة الخصائص الفيزيائية والبصرية للزجاج التابعة للنظام الثلاثي  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO-MnO}$  من خلال تحديد تركيب اثنين من القوانين للصيغة العامة:



هذه الدراسة سمحت بتحديد تأثير محتوى المنغنيز في درجة حرارة التحول الزجاجي، معامل التمدد الحراري، الصلابة، معامل يونغ، و معامل الانكسار، ويفسر هذا التطور من خلال زيادة طاقة تماسك الزجاج، وهذه مرتبطة بقيمطاقات الروابط الكيميائية.

**كلمات مفاتيح :** أكسيد الزجاج، المناطق الزجاجية، الخواص الحرارية، انتقال، معامل الانكسار، معامل التمدد الحراري، والكثافة، معامل يونغ.

## Résumé

Des études récentes sont faites sur les verres d'oxydes à base d'antimoine et notre but est d'étudier l'effet des oxydes alcalino-terreux et les métaux de transition sur les propriétés physiques des verres à base  $Sb_2O_3$ .

En premier lieu, les domaines de composition vitreuse ont été établis pour divers systèmes binaires ainsi que pour les systèmes ternaires  $Sb_2O_3$ -BaO-MO ( $M= Zn, Cd, Mn$ ) et  $Sb_2O_3$ -PbO-  $M'O$  ( $M'= Zn, Mn, Cd, Ba$ ). Le caractère vitreux des échantillons a été confirmé par l'observation microscopique, et l'analyse calorimétrique mettant en évidence le phénomène de transition vitreuse. Les températures caractéristiques ont été mesurées pour un très grand nombre d'échantillons. Elles concernent, outre la transition vitreuse, le début de cristallisation, et la cristallisation et ainsi formées. L'évolution de ces températures avec la composition a été menée suivant des lignes sélectionnées dans le diagramme ternaire. Par ailleurs, les facteurs de stabilité calculés à partir ces températures ont permis de définir les compositions les plus stables vis-à-vis de la dévitrification.

Ensuite l'étude se concentre sur l'étude des propriétés physiques et optiques de verres appartenant au système ternaire  $Sb_2O_3$ -PbO-MnO en définissant deux lois de composition de formule générale :  $(80-x)Sb_2O_3$ - $20PbO-x MnO$  et  $(70-x)Sb_2O_3$ - $(30-x)PbO-2xMnO$ . Cette étude a permis de déterminer l'influence de la teneur en manganèse sur la température de transition vitreuse, le coefficient de dilatation thermique, la microdureté Vickers et le module d'Young, l'indice de réfraction. Cette évolution est expliquée par l'accroissement de l'énergie de cohésion du verre, elle-même liée aux valeurs respectives des énergies de liaison chimiques.

**Mots clés :** verres d'oxydes, domaines vitreux, propriétés thermiques, transmission, indice de réfraction, coefficient de dilatation thermique, densité, module d'Young.

## Abstract

Recent studies are made on the oxide glasses based on antimony and our aim is to study the effect of alkaline earth oxides and transition metals on the physical properties of glasses bases  $Sb_2O_3$ .

First, the glass composition ranges were established for various binary system and for ternary systems  $Sb_2O_3$ - BaO-MO ( $M = Zn, Cd, Mn$ ) and  $Sb_2O_3$  PbO- $M'O$  ( $M' = Zn, Mn, Cd, Ba$ ). The glassy nature of the samples was confirmed by microscopic observation and calorimetric analysis highlighting the phenomenon of glass transition. The characteristic temperatures were measured for a large number of samples. These include, besides the glass transition, the beginning of crystallization, and crystallization and thus formed. The evolution of these temperatures with composition was conducted along lines selected in the ternary diagram. Moreover, the stability factors calculated from these temperatures have helped to define the compositions of the most stable vis-à-vis the devitrification.

Then the study focuses on the study of physical and optical properties of glasses belonging to the ternary system  $Sb_2O_3$ -PbO-MnO by defining two composition laws of general formula  $(80-x)$ -  $Sb_2O_3$  - $20PbO-x MnO$  and  $(70-x) Sb_2O_3$ - $(30-x) PbO-2xMnO$ . This study determined the influence of manganese content on the glass transition temperature, the thermal expansion coefficient, Vickers micro hardness and Young's modulus, the refractive index. This evolution is explained by the increase in the cohesive energy of the glass, itself linked to the respective values of chemical binding energies.

**Keywords:** oxide glasses, glassy areas, thermal properties, transmission, refractive index, thermal expansion coefficient, density, Young's modulus.

## ملخص

هناك دراسات أجريت مؤخرا على الزجاج ذات أساس أكسيد الأنتيمون وهدفنا هو دراسة تأثير كل من أكسيد المعادن القلوية الترابية و المعادن الانتقالية على الخصائص الفيزيائية للزجاج استنادا على أكسيد الأنتيمون.

أولاً، تم إنشاء عينات من الزجاج لمختلف الأنظمة الثنائية و الأنظمة الثلاثية

$Sb_2O_3$ -PbO- $M'O$  ( $M'= Cd, Zn, Mn, Ba$ ) و  $Sb_2O_3$ -BaO-MO ( $M= Cd, Zn, Mn$ )

تم تأكد من طبيعة العينات الزجاجية من خلال الملاحظة المجهرية و التحليل المسعري بتسليط الضوء على ظاهرة التحول الزجاجي. ثم قياس درجات الحرارة المميزة لعدد كبير من العينات. وتشمل هذه: التحول الزجاجي، بداية التبلور، و التبلور، و تطور درجات الحرارة مع المكون وفقاً لخطوط محددة في المخطط الثلاثي. وعلاوة على ذلك، قد ساعدت عوامل الاستقرار المحسوبة من درجات الحرارة هذه على تحديد المركبات الأكثر استقراراً ووجه لوجه لإعادة التزجيج.

تم تركيز الدراسة على دراسة الخصائص الفيزيائية والبصرية للزجاج التابعة للنظام الثلاثي  $Sb_2O_3$ -PbO-MnO من خلال تحديد تركيب اثنين من القوانين للصيغة العامة:

$(80-x) Sb_2O_3$ - $20PbO-xMnO$  و  $(70-x) Sb_2O_3$ - $(30-x) PbO-2x MnO$

هذه الدراسة سمحت بتحديد تأثير محتوى المنغنيز في درجة حرارة التحول الزجاجي، معامل التمدد الحراري، الصلابة، معامل يونغ، و معامل الانكسار، ويفسر هذا التطور من خلال زيادة طاقة تماسك الزجاج، وهذه مرتبطة بقيم طاقات الروابط الكيميائية.

**كلمات مفاتيح :** أكسيد الزجاج، المناطق الزجاجية، الخواص الحرارية، انتقال، معامل الانكسار، معامل التمدد الحراري، والكثافة، معامل يونغ.

