

### III.1 Introduction.

La gamme de compositions des verres d'oxydes a été élargie par l'exploration de systèmes à anions mixtes, par exemple les oxynitrides [1], oxysulfures [2-4] et oxyhalogénures [5-9]. Ce dernier groupe comprend les fluorophosphates [10, 11], mais l'incorporation d'halogénures dans les silicates pose problème parce que les halogénures de silicium  $\text{SiX}_4$  sont volatils. La plupart des recherches sur les verres d'oxyhalogénures sont basées des oxydes de métaux lourds [12-15] qui conduisent à des températures de liquidus plus basses. Cela inclut  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TeO}_2$  et  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

Une contribution importante et pionnière a été apportée par Dubois, Portier et al.[5] qui ont décrit des verres oxyhalogénés à base dans les systèmes binaires  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-R}_m\text{X}_n$  (avec R = cation monovalent ou divalent, X = F, Cl, Br, ou I). Parmi eux, les verres  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbCl}_2$  apparaissent particulièrement représentatifs des verres d'antimoine oxyhalogénés [16-18]. Des travaux supplémentaires ont été mis en œuvre dans des systèmes multicomposants, associant  $\text{PbCl}_2$  et d'autres chlorures en combinaison avec l'oxyde d'antimoine [6, 8, 19].

Les trioxydes de tungstène et de molybdène,  $\text{WO}_3$  et  $\text{MoO}_3$ , sont également connus pour présenter une certaine capacité à former du verre dans des systèmes multicomposants [9, 14, 20-22]. La structure des verres correspondants est basée sur des tétraèdres  $\text{MO}_4$  et aussi des octaèdres  $\text{MO}_6$  dans le domaine de composition riche en trioxydes [23]. On a signalé des verres d'oxydes lourds (Heavy Metal Oxide Glasses : HMOG) qui combinent  $\text{TeO}_2$  et  $\text{MoO}_3$  comme progéniteurs de verre [24]. Les HMOG ont un grand indice de réfraction et des propriétés optiques non linéaires importantes [25, 26].

La présente étude est basée sur l'association  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$  avec  $\text{PbCl}_2$  comme troisième composant. L'influence de la composition sur les propriétés thermiques, physiques et optiques est étudiée suivant un paramètre de composition, à savoir la variation de la concentration en oxyde de molybdène ou en chlorure de plomb.

### III.2 Le molybdène dans les verres de molybdate.

Dans les verres de molybdate, qui sont des verres non traditionnels dans lesquels l'oxyde de molybdène est le composant majeur, l'environnement du molybdène est différent de celui observé dans les verres silicatés ou borosilicatés. En effet, dans ce cas, le molybdène devient formateur de réseau, c'est-à-dire qu'il contribue à former l'ossature de la structure du

réseau vitreux. Cependant, à la différence de  $\text{SiO}_2$  et  $\text{B}_2\text{O}_3$  par exemple, l'oxyde de molybdène est un oxyde formateur conditionnel à savoir qu'il a besoin de la présence d'autres éléments pour réussir à former un verre. Par exemple, des verres de molybdate ont été obtenus en introduisant un autre oxyde formateur de réseau, tel que  $\text{P}_2\text{O}_5$  [27]. Ces verres de type  $\text{MoO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$  ont été synthétisés pour la première fois en 1955 par Shulz et al.[28] puis par Baynton et al.[29]. La concentration en oxyde de molybdène peut atteindre dans ce cas jusqu'à 80 % molaires (donc une concentration beaucoup plus élevée que dans les verres silicatés).

Par la suite, d'autres verres de molybdate ont été synthétisés en remplaçant le phosphore par un autre élément formateur de réseau comme le tellure ou le bore, et/ou en introduisant d'autres éléments dans la structure du réseau vitreux comme des oxydes alcalins ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ), des métaux de transition ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{...}$ ) ou encore des terres rares [69,72-77]13. La structure de ces verres a été étudiée par différentes techniques telles que les spectroscopies infrarouges, Raman, RPE ou RMN. Il a ainsi été établi que les verres de molybdate sont constitués principalement d'octaèdres  $\text{MoO}_6$  reliés entre eux par les sommets, et que l'introduction d'autres éléments comme des modificateurs de réseau a pour conséquence la rupture de liaisons Mo-O-Mo, créant ainsi des nouvelles unités structurales comme des tétraèdres  $\text{MoO}_4$  ou encore des dimères  $\text{Mo}_2\text{O}_7$  [27]. En ce qui concerne l'ajout de terres rares (TR) dans des verres de type  $\text{MoO}_3\text{-TR}_2\text{O}_3$  (avec 90 % molaires en  $\text{MoO}_3$ ), certains auteurs comme Aleksandrov et al. ont montré que des transformations d'entités  $\text{MoO}_6$  en entités  $\text{MoO}_4$  avaient lieu, avec la création de liaisons de type Mo-O-Nd [30, 31]. Dans l'ensemble des résultats reportés dans la littérature sur les verres de molybdates, les auteurs affirment que la formation de ces tétraèdres  $\text{MoO}_4$ , au détriment des octaèdres  $\text{MoO}_6$ , aurait tendance à détériorer l'aptitude à la formation vitreuse [27].

Dans le cas des verres aluminoborosilicatés, ce type de structure avec des octaèdres  $\text{MoO}_6$  servant d'ossature au réseau vitreux n'est pas du tout observé (présence uniquement de tétraèdres  $\text{MoO}_4$  [32-38] ). Cependant, il nous a semblé intéressant de noter, pour la suite de notre étude (portant sur des verres contenant des teneurs élevées à la fois en  $\text{MoO}_3$  et en  $\text{TR}_2\text{O}_3$ ), que ce type de verre riche en  $\text{MoO}_3$  existe, et en particulier des verres  $\text{MoO}_3\text{-TR}_2\text{O}_3$  où des liaisons Mo-O-Ln sont possibles [39].

### III.3 Système $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbCl}_2\text{-MoO}_3$ .

Un nouveau système vitreux a été exploré :  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbCl}_2\text{-MoO}_3$ . Les limites de la zone vitreuse apparaissent dans la Figure 1.

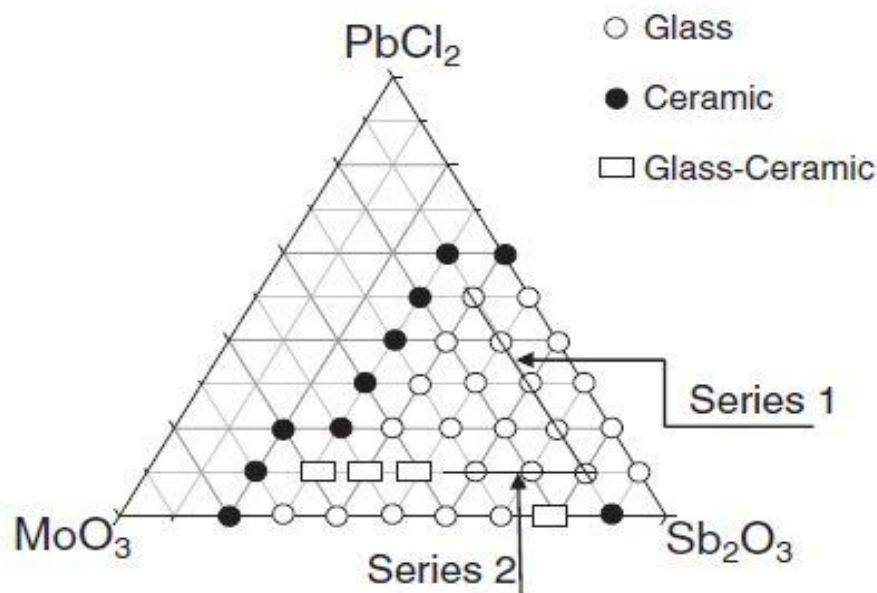


Figure 1. Zone vitreuse du système  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbCl}_2\text{-MoO}_3$

Des expériences systématiques ont été effectuées, et la nature vitreuse des échantillons a été évaluée par inspection visuelle. Une vitesse de refroidissement plus rapide doit être appliquée pour les compositions à la limite de la zone, tandis que des échantillons plus épais peuvent être obtenus par un refroidissement plus lent dans la majeure partie du domaine vitreux. Les échantillons de verre sont stables à l'atmosphère ambiante et peuvent être polis au papier abrasif en milieu aqueux. Notons que l'oxyde d'antimoine forme des verres binaires aussi bien avec du chlorure de plomb qu'avec le trioxyde de molybdène.

Afin d'explorer méthodiquement notre système, nous avons préparé deux séries de verres suivant les formulations suivantes :

- Série 1, référencée SPM,  $(90-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}x\text{PbCl}_2\text{-}10\text{MoO}_3$  ( $10 \leq x \leq 50$ ).
- Série 2, référencée SMP,  $(90-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}x\text{MoO}_3\text{-}10\text{PbCl}_2$  ( $10 \leq x \leq 35$ ).

La nomenclature et les compositions des échantillons étudiés de ces séries sont indiqués dans le tableau 1.

verre		$\text{Sb}_2\text{O}_3$	$\text{PbCl}_2$	$\text{MoO}_3$
Série 1	SPM801010	80	10	10
	SPM 702010	70	20	10
	SPM 603010	60	30	10
	SPM 504010	50	40	10
	SPM 405010	40	50	10
verre		$\text{Sb}_2\text{O}_3$	$\text{MoO}_3$	$\text{PbCl}_2$
Série 2	SMP751510	75	15	10
	SMP702010	70	20	10
	SMP652510	65	25	10
	SMP603010	60	30	10
	SMP553510	55	35	10

Tableau 1. Compositions des échantillons étudiés.

#### III.4 Analyse par Microscopie Electronique à Balayage.

La composition chimique des échantillons a été vérifiée par microscopie électronique à balayage –MEB- couplée à une analyse de rayons X réalisée avec un détecteur à dispersion d'énergie –EDS-.

La microanalyse chimique par EDAX a été réalisée par l'équipe du C.M.E.B.A (Centre de Microscopie Electronique à Balayage et micro Analyse) à l'Université de Rennes 1. L'appareil utilisé est un microscope électronique à balayage JEOL JSM 840 fonctionnant sous 35 kV avec une résolution maximale de 5 nm et qui peut être couplé à un microanalyseur X KEVEX série Delta. Les échantillons de verres ont été rendus conducteurs par un dépôt de carbone. Plusieurs séries de mesures ont été effectuées pour chaque échantillon et à différentes localisations.

Les résultats d'analyse sont présentés dans le tableau 2, anions et cations sont considérés séparément.

Il ya un accord global entre les concentrations nominales et analysées (Figure 2, Figure 3), même si la teneur en antimoine est légèrement plus faible que prévu (Figure 2). Cela suggère que certaines pertes se produisent pendant le traitement, peut-être sous forme de vapeurs de  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  et  $\text{SbCl}_3$ .

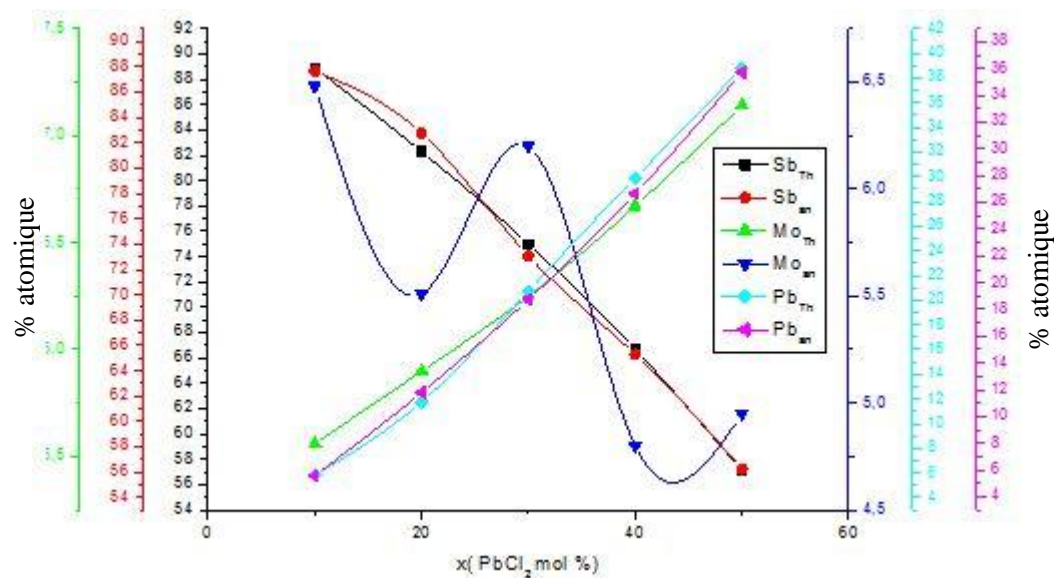


Figure 2. Concentrations cationiques nominales et analysées.

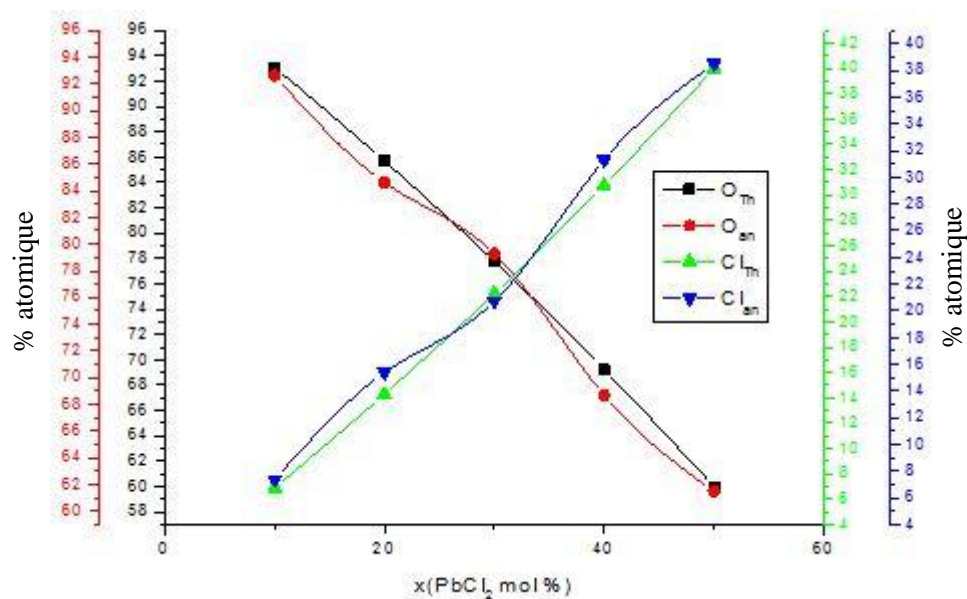
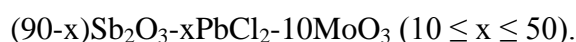


Figure 3. Concentrations anioniques nominales et analysées.

	Glass	Composition nominale					Composition analysée					
		Cation%			Anion%		Cation%				Anion%	
		Sb	Pb	Mo	O	Cl	Sb	Pb	Mo	Si	O	Cl
Serie 1	SPM801010	88,88	5,56	5,56	93,1	6,9	87,6	5,9	6,5	0,57	92,6	7,4
	SPM702010	82,3	11,8	5,9	85,7	14,3	82,7	11,8	5,5	0,81	84,6	15,4
	SPM603010	75	18,75	6,25	77,78	22,22	73,1	20,7	6,2	1,06	79,3	20,7
	SPM504010	66,67	26,66	6,67	69,23	30,77	65,3	29,9	4,8	0,48	68,7	31,3
	SPM405010	57,14	35,72	7,14	60	40	56,25	38,8	4,95	0,36	61,5	38,5

Tableau 2. Composition des échantillons nominaux et analysés de la série 1



On note que la teneur en molybdène est plus petite que la valeur théorique lorsque la concentration en plomb est importante ( $>40$  mol%  $\text{PbCl}_2$ ). On peut supposer que la concentration élevée de chlorure dans la fusion favorise la formation des oxychlorures de molybdène volatils.

Le Silicium résiduel ( $\text{SiO}_2$ ) découle de la contamination du creuset ; il reste généralement en dessous du seuil de 1% en mole.

### III.5 Analyse thermique.

Les températures caractéristiques des échantillons (la température de transition vitreuse  $T_g$ , la température de cristallisation  $T_c$  et la température de pic de cristallisation  $T_p$ ) ont été mesurées par analyse calorimétrique différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry) ; son principe a été exposé dans le chapitre précédent I. Les mesures sont réalisées par un appareil DSC 2910 (TA Instruments) entre la température ambiante et  $500^\circ\text{C}$  avec une vitesse de montée en température de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  sous atmosphère neutre d'hélium. L'incertitude absolue sur la mesure est estimée à moins de  $\pm 2^\circ\text{C}$ . Les échantillons vitreux sont broyés en poudre, puis introduits dans une capsule en aluminium qui sera scellée pour éviter toute contamination de la cellule du calorimètre par un dégagement gazeux.

Les températures caractéristiques des échantillons de verre ont été mesurées pour les deux séries. Ils apparaissent dans les tableaux 3 et 4 qui indiquent également la gamme de stabilité

thermique  $T_x\text{-}T_g$ . Ce facteur est supérieur à  $100^\circ\text{C}$  dans tous les cas. En plus des valeurs numériques, les courbes de DSC fournissent informations sur la stabilité vis à vis de la dévitrification. Les pics exothermiques étroits indiquent généralement une grande vitesse cinétique de cristallisation, tandis que les exothermes larges sont corrélés avec un taux de cristallisation lent.

Verre N°		$\text{Sb}_2\text{O}_3$	$\text{MoO}_3$	$\text{PbCl}_2$	$T_g$ (°C)	$T_x$ (°C)	$T_p$ (°C)	$T_x\text{-}T_g$
Série 1	SMP801010	80	10	10	282	394	433	113
	SMP751510	75	15	10	281	399	436	114
	SMP702010	70	20	10	280	396	420	116
	SMP 652510	65	25	10	278	412	454	134
	SMP 603010	60	30	10	275	405	448	130
	SMP 553510	55	35	10	274	398	435	124

Tableau3. Températures Caractéristiques de la série 1,  $(90\text{-}x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}x\text{PbCl}_2\text{-}10\text{MoO}_3$  ( $10 \leq x \leq 50$ ).

Glass N°		$\text{Sb}_2\text{O}_3$	$\text{PbCl}_2$	$\text{MoO}_3$	$T_g$ (°C)	$T_x$ (°C)	$T_p$ (°C)	$T_x\text{-}T_g$
Série 2	SMP801010	80	10	10	282	394	433	113
	SPM 702010	70	20	10	280	394	433	114
	SPM 603010	60	30	10	287	428	494	140
	SPM 504010	50	40	10	281	430	495	148
	SPM 405010	40	50	10	275	435	458	160

Tableau 4. Températures caractéristiques des verres de la série 2 :  $(90\text{-}x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}x\text{MoO}_3\text{-}10\text{PbCl}_2$  ( $10 \leq x \leq 35$ ).

Les courbes DSC de verres des séries 1 et 2 apparaissent dans les Figure4 et Figure5. Ces dernières, suggèrent que les verres sont très stables dans la mesure où le pic de cristallisation est à peine visible à la vitesse de chauffage de 20 K / min.

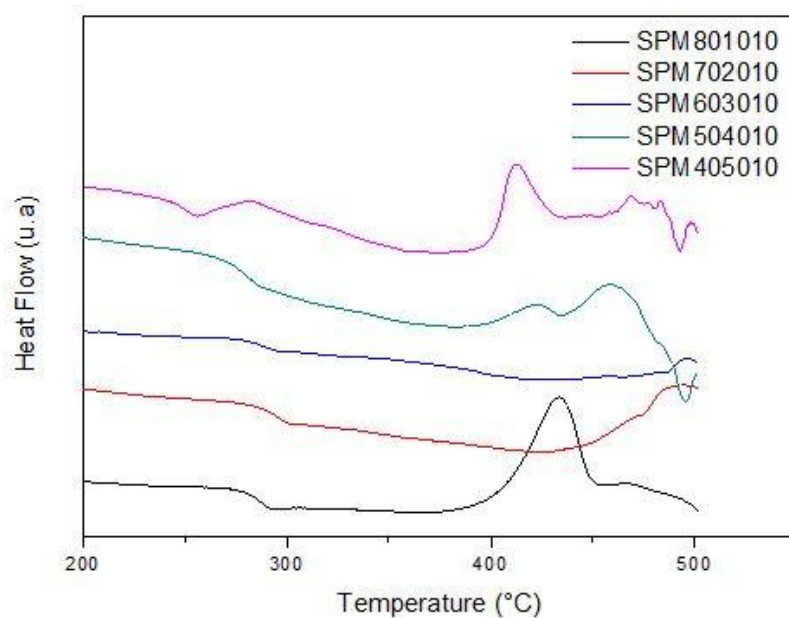


Figure4. Courbes d'analyse thermique de la serie1,  $(90-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}x\text{PbCl}_2\text{-}10\text{MoO}_3$  ( $10 \leq x \leq 50$ ).

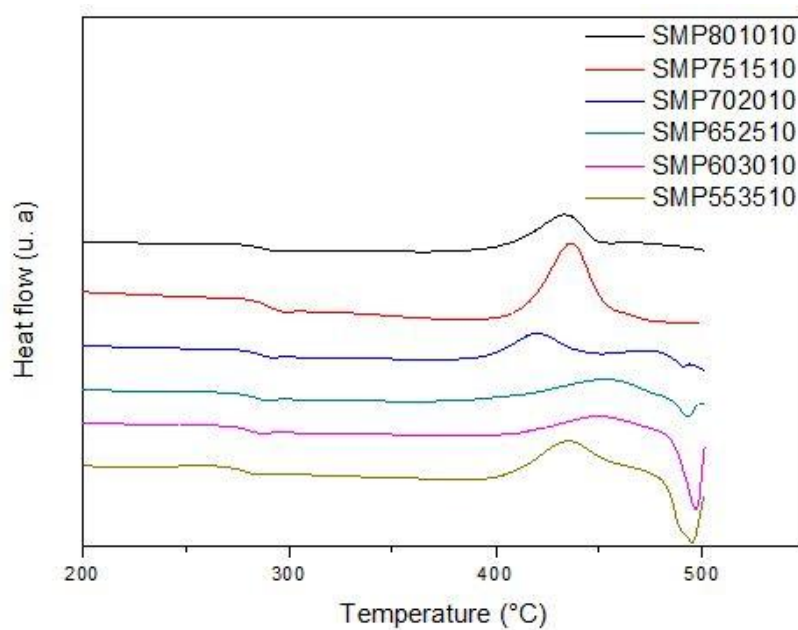


Figure5. Courbes d'analyse thermique de la serie2,  $(90-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}x\text{MoO}_3\text{-}10\text{PbCl}_2$  ( $10 \leq x \leq 35$ ).



### III.6 Densité.

La densité des différents échantillons a été mesurée, à température ambiante, dans de l'eau distillée, en utilisant le principe de la poussée d'Archimède : "Tout volume immergé dans un liquide subit une poussée verticale ascendante égale au poids du volume d'eau déplacé". La détermination de la densité est réalisée par pesée de l'échantillon dans l'air puis dans l'eau distillée. La densité est obtenue grâce à la formule suivante :

$$d = \frac{m_a \times \rho_l}{m_a - m_l}$$

Avec  $m_a$  = masse de l'échantillon respectivement dans l'air et l'eau

$m_l$  = masse de l'échantillon dans l'eau

$\rho_l$  = densité de l'eau distillée

L'incertitude faite lors de ces mesures est estimée à  $\pm 0,02\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .

La balance utilisée pour ces mesures est une Mettler Toledo XS64, permettant de mesurer les masses volumiques à  $\pm 0,002\text{ g/cm}^3$

La densité a été mesurée pour les deux séries de verres, ce qui rend possible d'évaluer l'influence de la composition. Comme on pouvait s'y attendre, la densité augmente avec la concentration en plomb, et diminue au fur et à mesure que l'oxyde de molybdène substitue l'oxyde d'antimoine. Ceci apparaît clairement dans la Figure 6 et la Figure 7. Dans la série 1, la densité n'augmente pas linéairement par rapport à la teneur en plomb, alors que le volume molaire suit une pente linéaire.

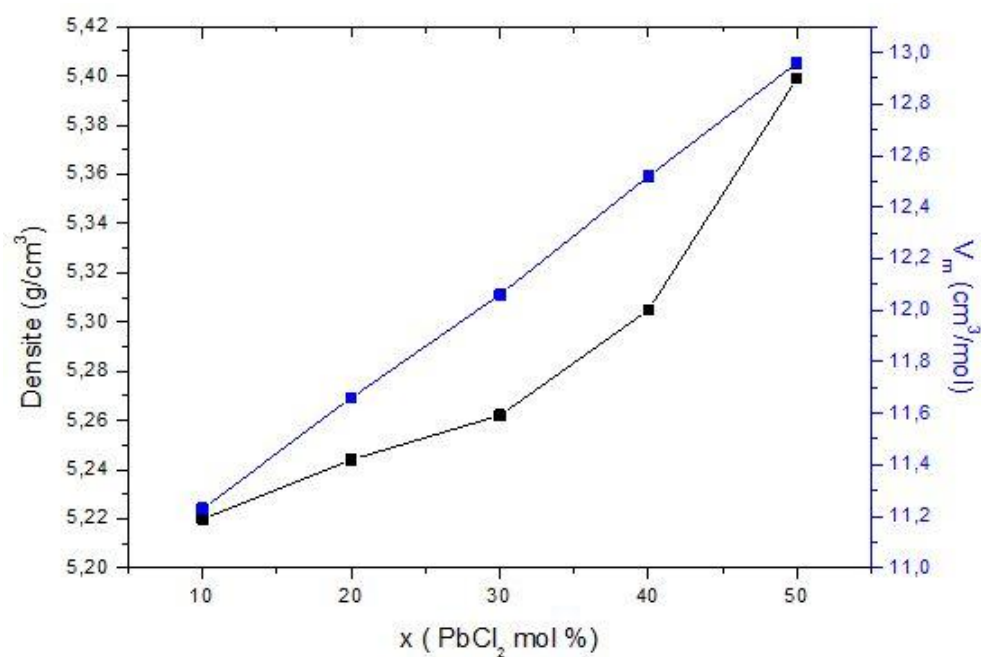


Figure 6. Variation de la densité et du volume molaire des verres de la série 1.

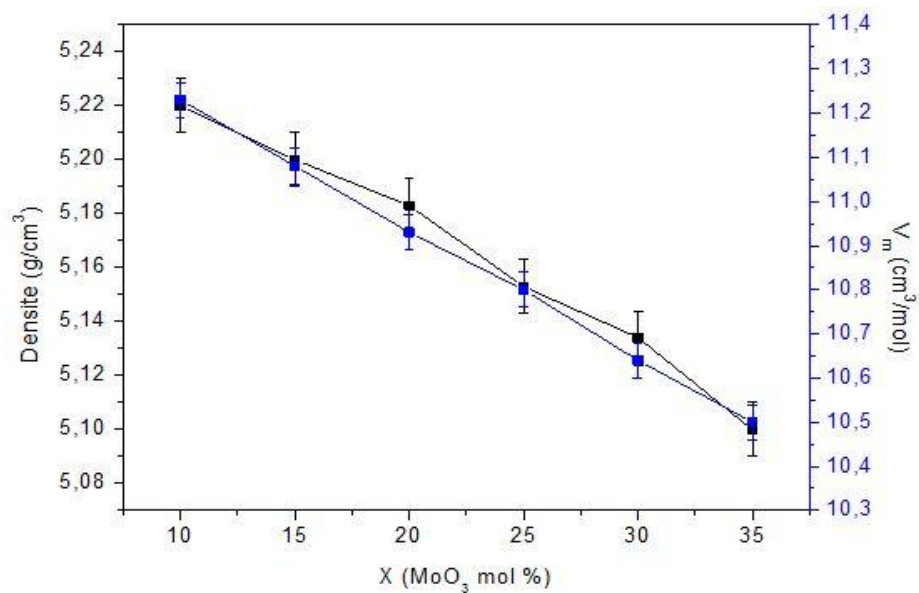


Figure 7. Variation de la densité et du volume molaire des verres de la série 2.

### III.7 Coefficient de dilatation thermique.

Ce 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. La loi de chauffe régissant la montée en température de l'échantillon est de  $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  jusqu'à une température  $T_g - 20^\circ\text{C}$ , sous atmosphère inerte. Le calcul du coefficient de dilatation «  $\alpha$  » est calculé dans l'intervalle  $100\text{-}250^\circ\text{C}$ .

Il est à noter que les échantillons doivent avoir deux faces parfaitement parallèles et bien polies d'une épaisseur comprise entre 4 et 6 mm.

Le coefficient de dilatation thermique (CTE) est assez grand et augmente presque linéairement avec la teneur en plomb de  $17$  à  $21 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  pour les verres de la série 1. L'évolution de la dilatation thermique en fonction de la concentration en molybdène semble moins régulière: elle augmente de manière significative entre 10 et 15 mol%  $\text{MoO}_3$  et diminue au-delà de cette valeur. Ces résultats sont présentés sur la Figure 8.

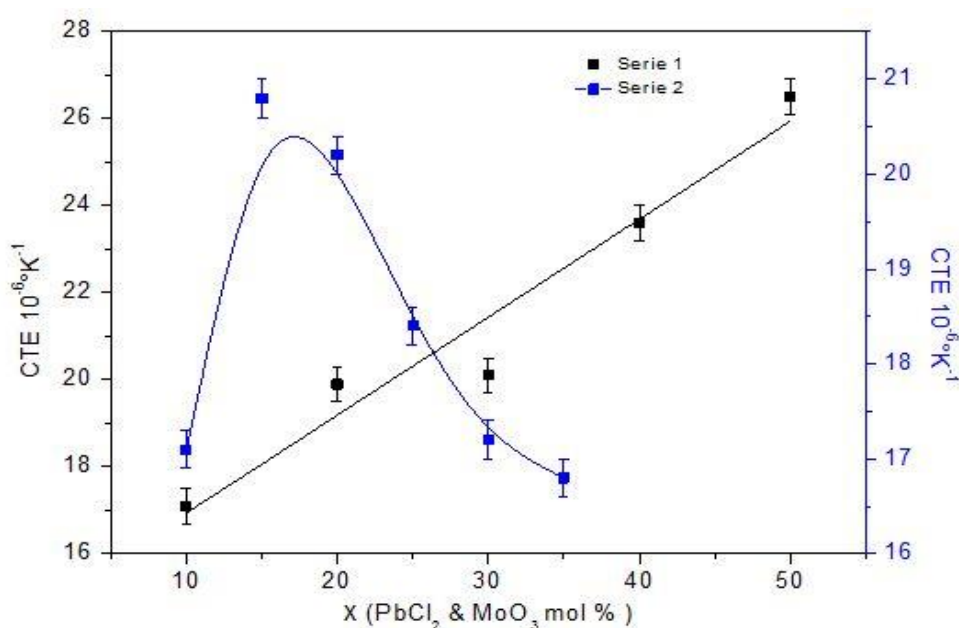


Figure 8. Evolution du coefficient de dilatation de la serie1 et 2.

### III.8 Micro-dureté.

Les essais d'indentation ont été réalisés à l'aide d'un microduromètre Matsuzawa MXT 70. On applique une faible charge de 100 g pendant un temps de cinq secondes. Les dimensions de l'empreinte ainsi que celles des fissures obtenues après mise en charge sont mesurées à l'aide du microscope dont est équipé le microduromètre. Cet appareil permet une étude sur une zone localisée de la surface. Une dizaine de mesures sont réalisées pour chaque échantillon, en moyennant les valeurs obtenues ; on accède alors à la dureté et la ténacité de chacun. L'incertitude de mesure  $\Delta H_v$  est égale à 1%.

La microdureté Vickers a été mesurée pour les deux groupes d'échantillons, comme indiqué dans la Figure 9. La valeur de départ pour le verre  $80\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}10\text{PbCl}_2\text{-}10\text{MoO}_3$  est de  $244 \text{ N/mm}^2$  et diminue avec la concentration de l'antimoine. Alors que l'évolution est monotone pour la substitution  $\text{PbCl}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$ , il descend de  $244$  à  $198 \text{ N/mm}^2$  entre 10 et 15% mol  $\text{MoO}_3$  et garde une valeur presque constante d'environ  $180 \text{ N/mm}^2$  pour des concentrations de  $\text{MoO}_3$  supérieures.

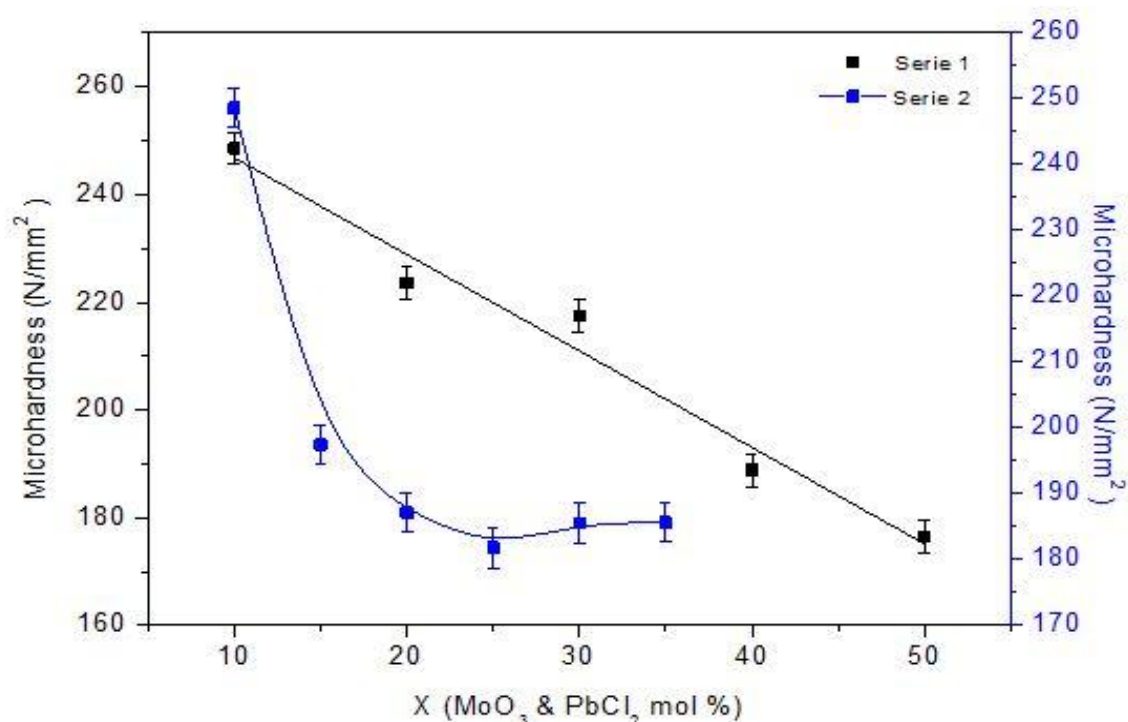


Figure 9. Evolution de la micro-dureté de la serie1 et 2.

### III.9 Module élastique.

Les mesures du module d'Young « E » (constante résultant du rapport entre la contrainte de traction appliquée à un matériau et la déformation qui en résulte), du module de cisaillement « G » (matrice de coefficients qui relie à aire variable, une contrainte tangentielle appliquée à une monocouche à la déformation correspondante) et du coefficient de Poisson «  $\nu$  » (qui caractérise la contraction de la matière perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué) sont réalisées par échographie ultrasonore en utilisant la méthode pulse-écho. La technique est basée sur un essai non destructif ; la propagation d'ondes longitudinales (ondes de traction- compression) et transversales (ondes de cisaillement) est mesurée dans le matériau. Une onde est générée à partir d'une différence de potentiel dans un transducteur piézoélectrique ; elle se propage dans le verre et est réfléchiée sur la face opposée de l'échantillon en suivant les lois de Snell-Descartes. La présence de liaisons élastiques 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. L'intervalle de temps entre deux échos successifs est mesuré et nous permet de calculer la vitesse de propagation des ondes longitudinales et transversales [40].

Les résultats obtenus pour les series 1 et 2 sont mentionnés dans les tableaux 5 et 6. Leur évolution en fonction de la composition est illustrée par la Figure 10 et la Figure 11. La tendance générale est que tous les modules augmentent plutôt avec l'incorporation de molybdène tandis que « E » et « G » diminuent.

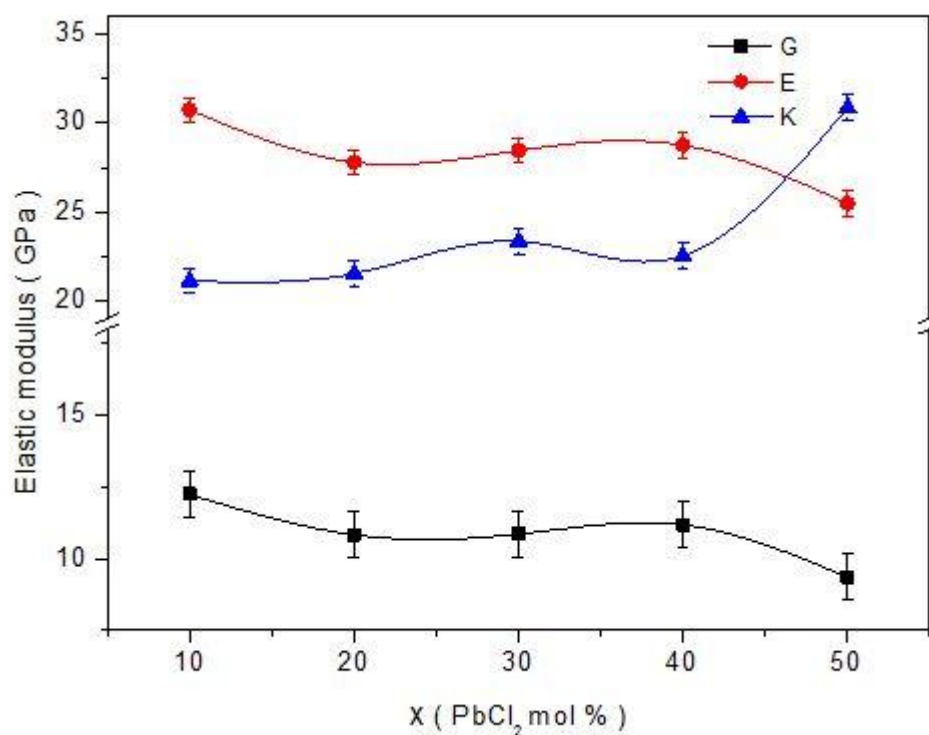


Figure 10. Evolution des modules élastique en fonction de la composition de la série 1

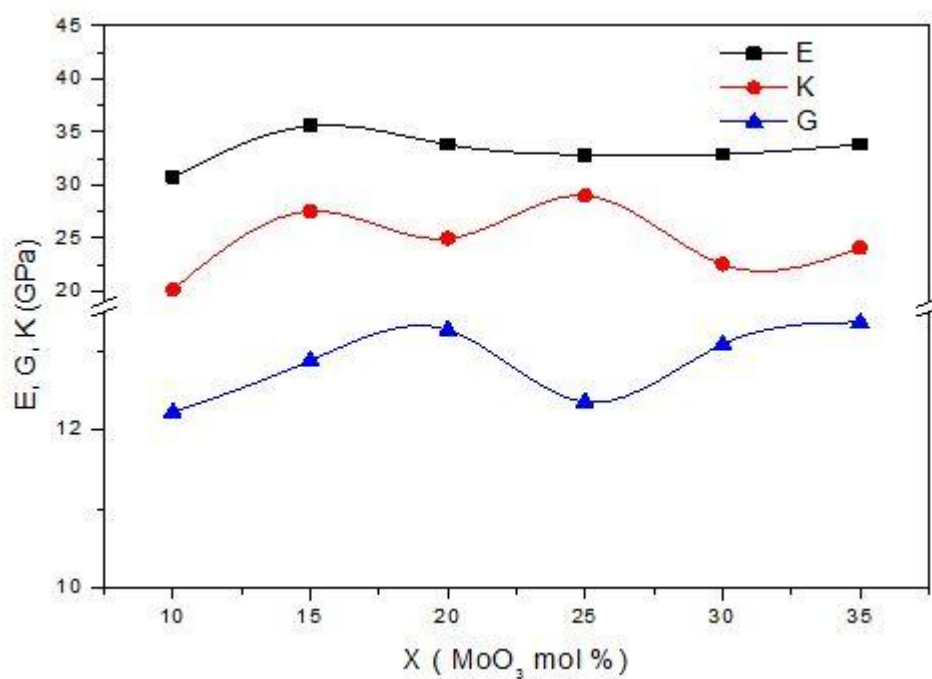


Figure 11. Evolution des modules élastiques en fonction de la composition de la série 2.

Acronyme	PbCl <sub>2</sub> %	d g/cm <sup>3</sup>	V <sub>L</sub> m/s	V <sub>T</sub> m/s	G, GPa	E, GPa	ν
SPM801010	10	5,057	2665	1528	11.8	30.7	0.255
SPM 702010	20	5,159	2645	1492	11.5	29.2	0.266
SPM 603010	30	5,257	2751	1436	11,1	28.4	0,268
SPM 504010	40	5,298	2576	1430	10.8	27.6	0.277
SPM 405010	50	5,357	5218	1380	10.1	25.4	0,299

Tableau 5. Valeurs des modules élastiques dans la série 1.

Acronyme	PbCl <sub>2</sub> %	d g/cm <sup>3</sup>	V <sub>L</sub> m/s	V <sub>T</sub> m/s	G, GPa	E, GPa	ν
SMP801010	10	5,057	2665	1528	11.8	30.7	0.255
SMP751510	15	5,216	3576	1572	12,8	35,5	0,38
SMP702010	20	5,209	2862	1595	13,3	33,8	0,274
SMP652510	25	5,188	3057	1543	12,3	32,8	0,329
SMP603010	30	5,125	2793	1597	13,1	32,9	0,256
SMP553510	35	5,092	2869	1619	13,3	33,8	0,266

Tableau 6. Valeurs des modules élastiques dans la série 2.

### III.10 Domaine de transparence.

La fenêtre de transmission optique (UV + visible + proche IR) constitue l'une des caractéristiques physiques déterminant les applications potentielles d'un verre. Cette fenêtre optique qui correspond à la sensibilité spectrale de l'œil humain, est due à ce que les transitions électroniques de la bande de valence vers la bande de conduction correspondent à la coupure dans l'ultra violet alors que les vibrations propres des ions constituant du réseau produisent leurs effets dans l'infrarouge [41].

#### III.10.1 Transmission UV- visible.

La limite de transmission dans le domaine UV-Visible est due à des transitions d'ordre électronique dans la matrice vitreuse. L'énergie de la plus petite longueur d'onde que le verre transmet, correspond au gap d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence de la matrice vitreuse. Pour les petites longueurs d'onde, l'énergie de la radiation sera plus grande donc le verre n'est alors plus transparent [41].

Pour déterminer la valeur de cette énergie de band gap, il faut appliquer la formule suivante :

$$E = hc/\lambda$$

E : énergie de la radiation électromagnétique exprimée en joules.

h : constante de Planck ( $h=6.62*10^{-34}$  J.s)

C : vitesse de la lumière dans le vide ( $c= 3*10^8$  m.s<sup>-1</sup>)

$\lambda$ : Longueur d'onde de la radiation électromagnétique exprimée en mètres.

Les mesures dans le domaine UV-Visible ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre CARY 5 de chez Varian opérant entre 200 nm et 3000 nm.

Dans les Figure 12 et Figure 13 sont représentées les spectres UV-visible des échantillons des séries 1 et 2 ; ils sont enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Varian Cary avec une épaisseur qui varie entre 1.5 et 2 mm.



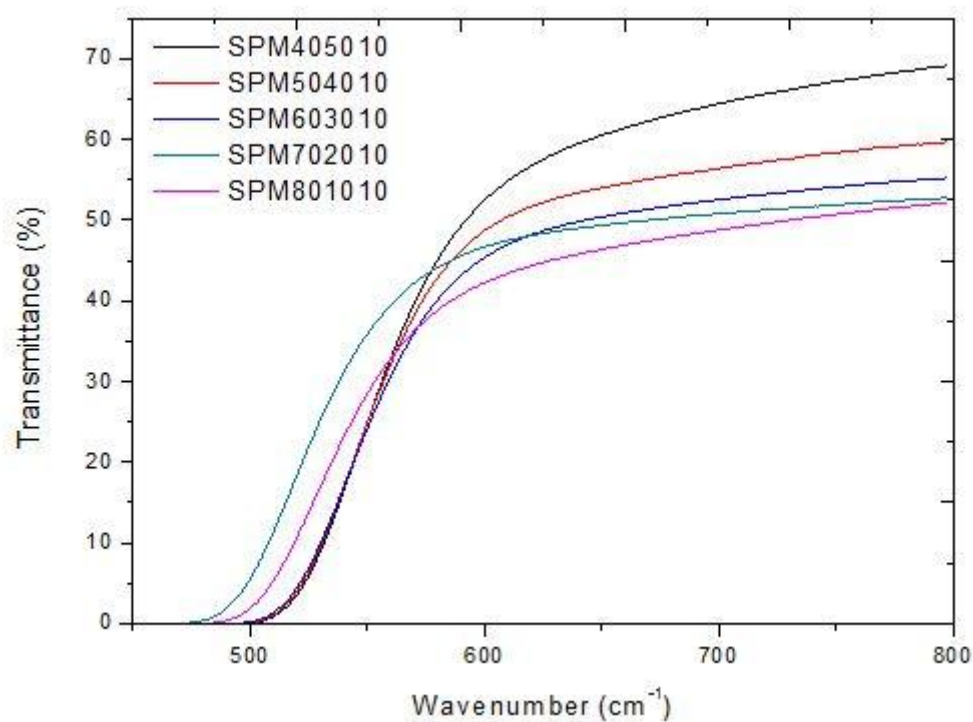


Figure 12. Spectre de transmission UV-visible des verres de la série 1.

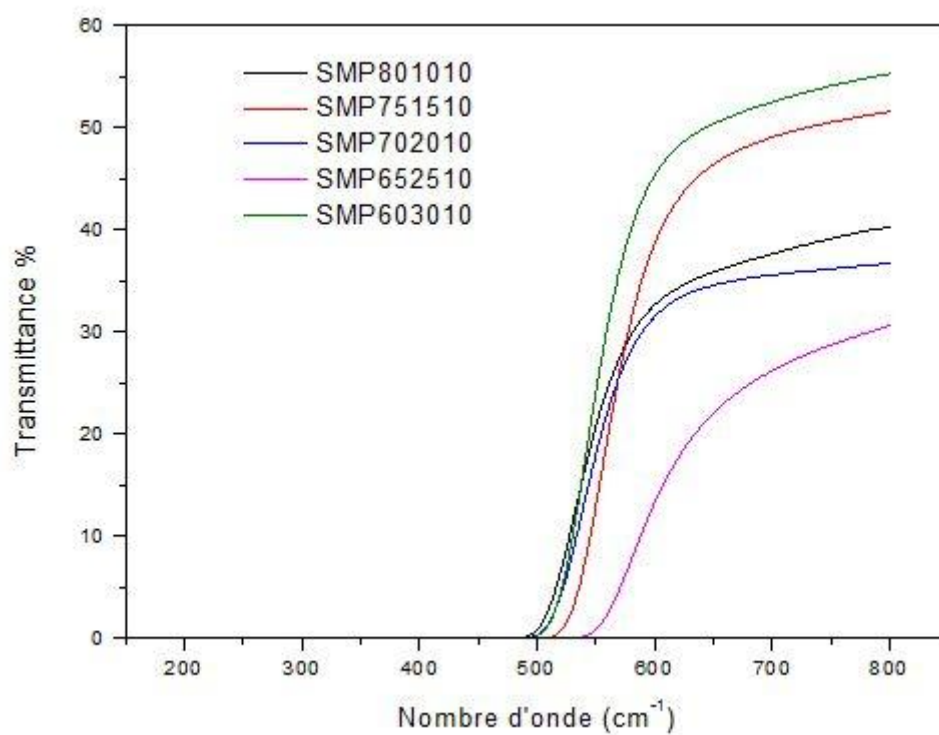


Figure 13. Spectre de transmission UV-visible des verres de la série 2.

Le niveau assez bas du maximum de transmission (environ 65%) est dû en grande partie à un indice de réfraction élevé ( $n > 2$ ) qui provoque des pertes par réflexion.

La coloration des échantillons évolue de l'orange au noir suivant la concentration de  $\text{MoO}_3$ . Les pertes augmentent avec l'augmentation de la teneur de  $\text{MoO}_3$ . La frontière UV intrinsèque est liée au gap du matériau autrement dit à la séparation entre les bandes de conduction et de valence. Comme pour les autres propriétés optiques, le seuil de transmission UV est corrélé à la composition chimique. Evidemment, ce sont les éléments au gap le plus faible qui déterminent la transmission dans l'ultraviolet.

### III.10.2 Transmission Infrarouge.

L'étude par spectroscopie infrarouge permet d'obtenir des informations précises sur l'organisation structurale des matériaux vitreux. Elle offre en effet un accès direct à une information moléculaire, les bandes d'absorption étant directement reliées à la constante de force de liaison entre noyaux atomiques.

La spectroscopie infrarouge s'appuie sur la modification du moment dipolaire électrique par les modes de vibrations caractéristiques des groupements moléculaires du réseau vitreux. Cette modification du moment dipolaire électrique entraîne alors l'absorption des ondes électromagnétiques [42].

Quand une molécule reçoit un rayonnement électromagnétique de l'infrarouge, elle absorbe de l'énergie, par conséquent, les moments électriques dipolaires varient, d'où une augmentation de l'amplitude des vibrations de l'entité structurale. Un champ électromagnétique variant périodiquement est produit par ces vibrations ; il interagit avec la radiation électromagnétique de la fréquence qui est absorbée. L'absorption de la radiation infrarouge est comme toutes autres analyses techniques d'absorption, une analyse quantitative. Une molécule peut absorber certaines fréquences sélectionnées de radiation incidente. Nous avons deux types de vibrations : les vibrations de valence (axes de liaison entre atome) et les vibrations de déformation qui nous renseignent sur la nature des structures polyatomiques qui constituent le matériau.

La vibration d'une liaison dans un matériau présente un maximum d'absorption à une longueur d'onde d'après l'expression :

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

Avec

C : vitesse de la lumière dans le vide.

$\mu$ : masse réduite des vibreurs (groupements atomiques concernés).

f: constante de force de la liaison.

La frontière d'absorption d'un matériau est repoussée vers les grandes longueurs d'onde s'il contient des métaux lourds avec des liaisons faibles à caractère ionique (f petit). Dans les verres, la limite de transmission infrarouge est appelée coupure multiphonon, ce qui exprime le fait qu'un photon peut être absorbé pour activer plusieurs vibreurs [41, 43].

Les mesures dans le domaine proche et moyen infrarouge ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre Bruker Vector 22 opérant entre 2 et 25  $\mu\text{m}$ . Les mesures dans l'infrarouge sont illustrées dans les (Figure 14) et (Figure 15). Les spectres des deux séries présentent trois bandes d'absorption. Ces absorptions sont dues à des impuretés présentes dans la matrice vitreuse ; elles sont dites extrinsèques au matériau. L'une à 3,3  $\mu\text{m}$  de forte intensité, la seconde à 4,3  $\mu\text{m}$  et la troisième à 5,8  $\mu\text{m}$ . La première bande (3,3  $\mu\text{m}$ ) est due aux vibrations de la liaison hydroxyle « OH » ; elle est liée à la contamination des produits de départ ainsi qu'aux conditions d'élaboration. La présence des chlorures qui ont une grande affinité pour l'eau impose un contrôle d'atmosphère particulièrement rigoureux. On a noté que l'intensité de cette bande diminue lorsque la concentration de l'oxyde de molybdène augmente (série 2), on remarque aussi sur la figure 14 que les bandes liées à la présence d'eau grandissent lorsque le verre s'enrichit en chlorures. La seconde bande (4,3  $\mu\text{m}$ ) est due au  $\text{CO}_2$  qui provient de l'atmosphère. La dernière bande (5,8  $\mu\text{m}$ ) est due aux vibrations Si-O provenant de la contamination par le creuset en silice. Cette absorption parasite rend difficile la détermination de la coupure multiphonon dans notre cas.

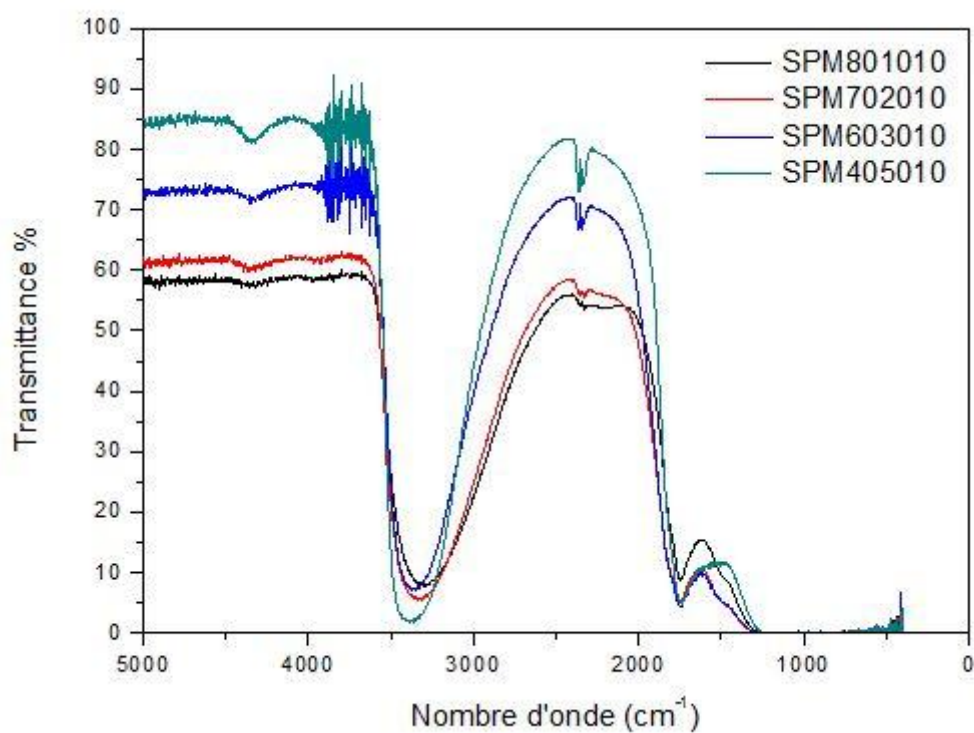


Figure 14. Spectre de transmission IR de la série 1

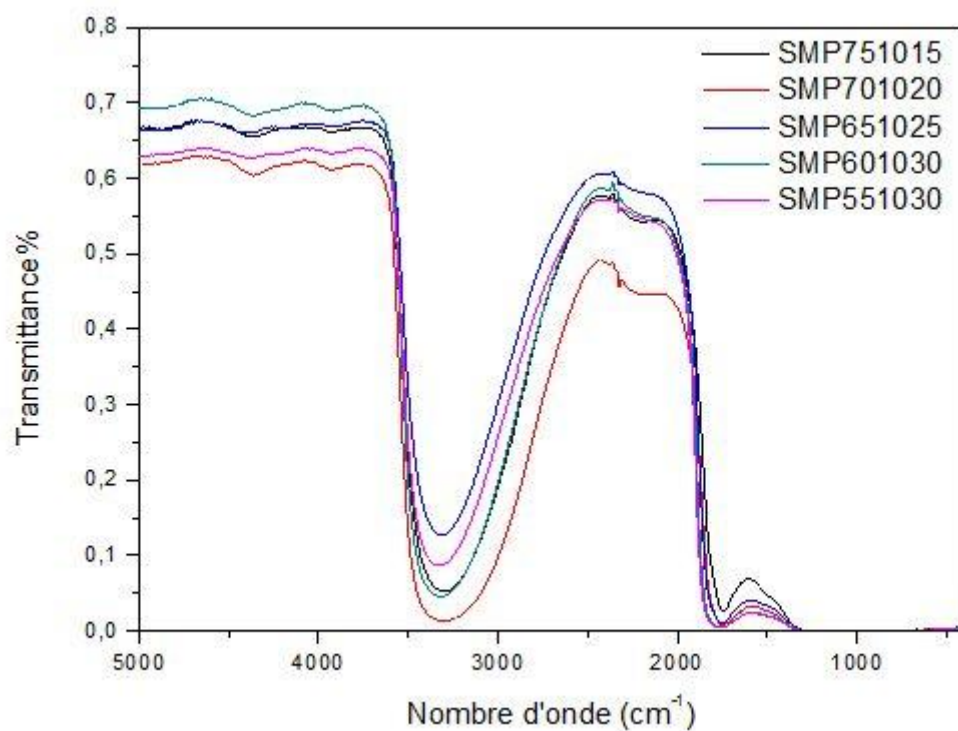


Figure 15. Spectre de transmission IR de la série 2

### III.11 Indice de réfraction.

L'appareillage de mesure d'indice de réfraction est un Metricon 2010 qui nous offre plusieurs possibilités de mesure : indice des films minces ; mesure d'indice pour les échantillons épais ; et même évaluation de l'anisotropie d'indice. Pour la mesure d'échantillons liquides, une cellule permet de mettre le liquide en contact direct avec le prisme est disponible. La précision de mesure est de l'ordre de  $10^{-4}$ .

La lumière laser doit être dirigée sur la base du prisme puis sera totalement réfléchi au niveau sa base. On se trouve dans les conditions de mesure de l'indice si l'angle d'incidence est inférieur à l'angle critique. L'intensité enregistrée par le détecteur chute brusquement en dessous de l'angle critique et la lumière commence à s'infiltrer dans le verre (figure 16). On obtient la valeur d'indice de réfraction du verre en question par l'équation (1) dont l'indice de prisme est connu :

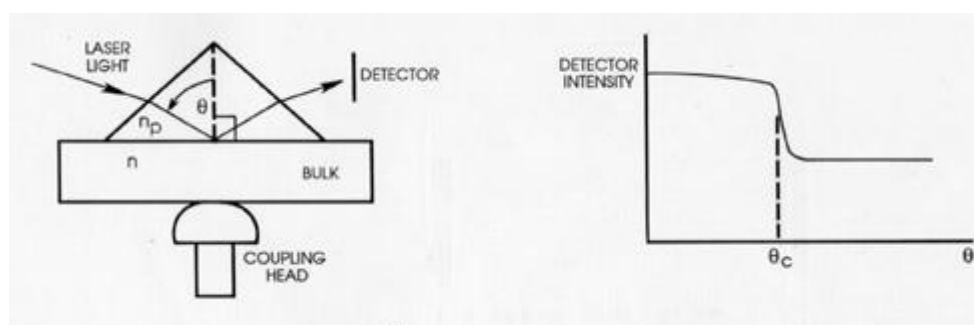


Figure 16. Principe de mesure de l'indice de réfraction.

La figure 17 représente l'évolution de l'indice de réfraction en fonction de la concentration de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . A cause de la polarisabilité de la paire libre de l'antimoine et aussi de celle du plomb divalent, la lumière transmise interagit fortement avec le milieu matériel, ralentissant sa vitesse de propagation, d'où des valeurs d'indice supérieures à 2, ce qui confère à ces verres des qualités pour l'optique non linéaire.

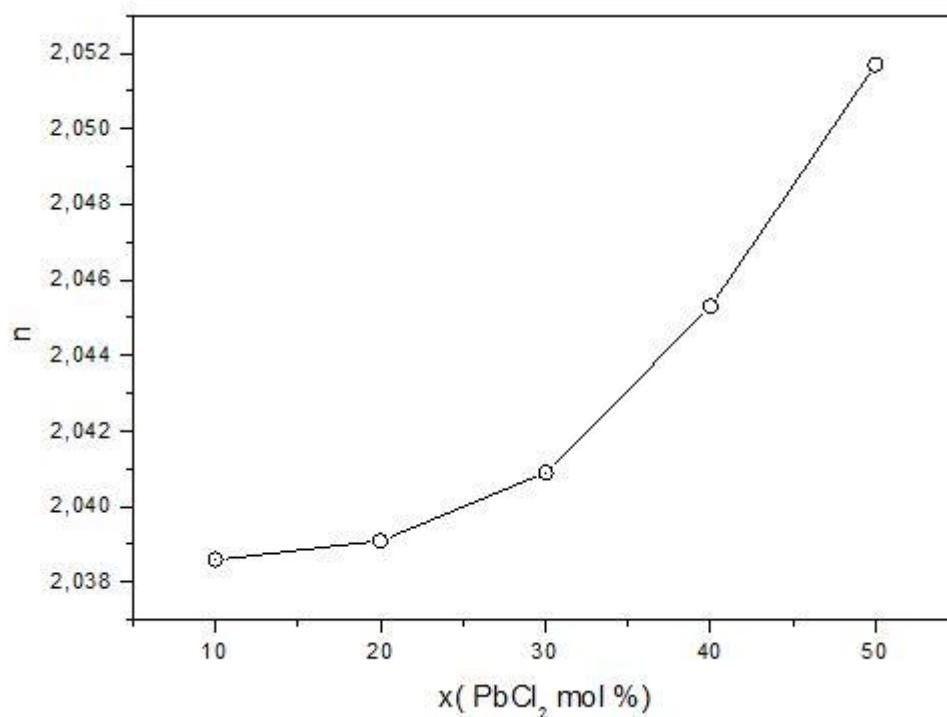


Figure 17. Indice de réfraction de la série 1.

### III.12 Discussion.

Ces nouveaux verres sont fondés sur deux vitrificateurs différents et pourraient être étiquetés comme des verres molybdeno-antimonite. Alors qu'il a été rapporté que les halogénures de plomb montrent une certaine capacité de former un verre [14, 44, 45], nous supposons que  $\text{PbCl}_2$  a une influence mineure dans le cas présent. La gamme de formation de verre a été explorée dans le système ternaire  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{-PbCl}_2$  et les propriétés physiques ont été enregistrées à l'égard de la composition chimique.

La valeur de la température de transition vitreuse  $T_g$  est gouvernée non seulement par les paramètres chimiques tels que la force de liaison et la coordinance, mais aussi par l'arrangement structural des unités de base.

Comme le montre les tableaux 3 et 4, la substitution de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  par  $\text{MoO}_3$  ou  $\text{PbCl}_2$  conduit à la diminution de la température de transition vitreuse. En vue de comprendre ce changement, on

peut tenir compte de deux facteurs, à savoir la température de fusion des composés purs et la force de liaison.

Les valeurs correspondantes sont indiquées dans le tableau 7. Par comparaison avec l'oxyde d'antimoine, le chlorure de plomb a une force de liaison plus petite et une température de fusion plus basse, et par conséquent, on pourrait s'attendre à une diminution de  $T_g$ . Ce n'est pas le cas pour le trioxyde de molybdène pour lequel la température de fusion et la force de liaison M-O sont plus grandes. Par conséquent, il faudrait supposer que la structure de verre est responsable de l'abaissement de la  $T_g$ . Une explication possible réside dans la coordinance du molybdène.

L'oxyde de molybdène «  $\text{MoO}_3$  » cristallin est actuellement décrit comme un réseau tridimensionnel d'octaèdres [46]. Cependant des tétraèdres de  $\text{MoO}_4$  sont observés aussi bien dans les molybdates cristallins [46] et dans des verres d'oxyde [23]. Les verres d'antimonite sont basés sur des pyramides  $\text{SbO}_3$  [16, 47].

Le remplacement d'une pyramide  $\text{SbO}_3$  par un tétraèdre  $\text{MoO}_4$  implique que deux sommets sont non partagés pour maintenir la formule chimique, selon le formalisme simple:  $\text{Sb}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{SbO}_{3/2}$  et  $\text{MoO}_3 \rightarrow \text{MoO}_2\text{O}_{2/2}$ . Ainsi, la substitution  $\text{MoO}_3 / \text{Sb}_2\text{O}_3$  apporte un excès d'oxygène anionique qui, à son tour, augmente le nombre d'oxygènes non pontants dans le réseau vitreux.

Dans une série d'échantillon de verres dont la composition chimique est gouvernée par un paramètre unique, des mesures de densité montrent habituellement une évolution régulière et linéaire. C'est le cas pour la série 2, dans lequel  $\text{MoO}_3$  substitue  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , mais pas pour la série 1 à teneur variable en plomb (fig. 6). D'autre part, la courbe du volume molaire en fonction de la concentration de plomb demeure linéaire. Si une telle situation est rare, ce n'est pas un artefact. En effet, la densité «  $d$  » peut être exprimé comme le rapport entre la masse molaire «  $M$  » et le volume molaire «  $V$  »:

$$d = M / V$$

Si l'on suppose qu'à la fois  $M$  et  $V$  varient linéairement en fonction du paramètre  $x$  lié à la composition, on peut écrire :

$$M = ax + b \quad \text{et} \quad V = cx + e.$$

Finalement  $d$  est exprimé ainsi :  $d = (ax + b) / (cx + e)$ . Par conséquent, selon la gamme de variation et les valeurs respectives des constantes  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $e$ , la courbe  $d = f(x)$  apparaît quasi linéaire ou non. Avec la série plomb, le domaine de composition est élargi ( $0,1 \leq x \leq 0,5$ ) et il y a une grande différence entre les volumes molaires de  $\text{PbCl}_2$  et de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Par conséquent, le graphe  $d = f(x)$  ne correspond pas à une ligne droite.

Dans les verres de la série 1, la dilatation thermique augmente avec la concentration de chlorure de plomb (fig. 8). Cette évolution apparaît logique dans la mesure où la moyenne des forces de liaisons diminue, rendant le matériau plus sensible aux mouvements thermiques. Comme cela a déjà été signalé par Van Uitert [48], ceci est cohérent avec la diminution de la température de transition vitreuse.

Dans la série 2, le coefficient de dilatation thermique augmente brusquement entre 10 et 15 mol%  $\text{MoO}_3$ , puis il diminue entre 20 et 35 mol%  $\text{MoO}_3$ . Ce changement marqué dans l'expansion thermique suggère que la structure de verre change également dans le même temps. Des études structurales mises en œuvre sur des verres contenant  $\text{MoO}_3$  montrent que l'oxyde de molybdène forme des anions  $\text{MoO}_4^{2-}$  isolés à de faibles concentrations tandis que des octaèdres  $\text{MoO}_6$  sont observés dans de nouvelles unités structurales pour de fortes teneurs en  $\text{MoO}_3$  [23]. Ces octaèdres sont liés à des tétraèdres  $\text{MoO}_4$  via des oxygènes pontants. Cette réticulation augmente la connectivité du réseau, ce qui peut être compatible avec l'abaissement de la dilatation thermique.

La micro-dureté change également avec la composition et dans une certaine mesure, présente des caractéristiques similaires (Fig. 9). L'incorporation du chlorure de plomb conduit à de petites valeurs de microdureté, qui reflètent la diminution des forces de liaisons moyenne. D'autre part, la microdureté descend entre 10 et 15 mol%  $\text{MoO}_3$  et reste presque constante entre 20 et 35% en mole  $\text{MoO}_3$ . La même hypothèse - la formation de  $\text{MoO}_4$  tétraèdres dans une première étape, puis la création de  $\text{MoO}_6$  octaèdres - explique cette évolution inattendue.

Le spectre de Transmission, tant dans la gamme UV-visible et dans le spectre mi-infrarouge, est compatible avec les rapports précédents [6, 49]. La coupure UV-visible (cut-off) est régie par la queue d'absorption d'Urbach relative à la liaison Sb-O.



La frontière d'absorption multiphonon est située entre 2000 et 1600  $\text{cm}^{-1}$ . Cependant, la forte bande d'absorption extrinsèque observée autour de 1750  $\text{cm}^{-1}$ , et liée à la présence de silicium, rend difficile sa détermination précise. Celle-ci, ainsi que la bande OH, pourra être éliminée par l'optimisation du traitement, une atmosphère et des matières premières anhydres et un creuset inerte.

Lorsque chlorure de plomb remplace l'oxyde d'antimoine, l'indice de réfraction augmente globalement, comme indiqué dans la fig. 10. Toutefois, cette évolution n'est pas linéaire de la même manière que la courbe de la densité par rapport à la teneur en plomb (fig. 8). Notez que le changement de l'indice est limité, ce qui est cohérent avec l'observation que les composés cristallins ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ ) présentent des valeurs proches de « n » (tableau 7). Alors que la réfractivité molaire «  $R_M$  » et le volume molaire «  $V_M$  » sont susceptibles de changer de façon linéaire avec la composition, la fonction mathématique exprimant la valeur « n » en fonction de V et M peut dévier de la linéarité. Une analyse plus détaillée est nécessaire pour évaluer si d'autres facteurs doivent être considérés, par exemple des changements structuraux dans les verres à forte teneur en plomb.

	$\text{Sb}_2\text{O}_3$	$\text{MoO}_3$	$\text{PbCl}_2$
Température de fusion ( $^\circ\text{C}$ )	655	795	501
Densité ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	5.75	4.696	5.84
$E_d$ (Kcal/mol)	236	516	150
force de liaison (Kcal/mol-bond)	79	86	25
Indice de réfraction	2.087	2.01	2.199

Tableau7. Les constantes physiques des précurseurs de verre à l'état cristallin. Les force de liaison est calculé comme le rapport entre la dissociation de l'énergie  $E_d$  et le numéro de la coordination dans le l'état solide.

### III.13 Conclusion.

Une grande zone vitreuse est observée dans le système  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbCl}_2\text{-MoO}_3$ . Deux séries d'échantillons de verre dans lesquels on a substitué le  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  par  $\text{PbCl}_2$  ou  $\text{MoO}_3$  ont été caractérisés. Des mesures physiques englobent les températures caractéristiques, le coefficient de dilatation thermique, la densité, la transmission optique, la micro-dureté et les modules élastiques. Il est observé qu'à l'inverse du volume molaire la densité ne varie pas linéairement avec la concentration  $\text{PbCl}_2$ . L'évolution de la dilatation thermique et de la micro-dureté par rapport à la teneur en molybdène suggère que la structure de verre contient des tétraèdres  $\text{MoO}_4$  isolés à faible concentration de  $\text{MoO}_3$  tandis que se forment des octaèdres  $\text{MoO}_6$  quand cette concentration augmente au-delà de 15% en mole.

### III.14 Bibliographie.

1. Loehman, R., *J. Non-Cryst. Solids*, 1983. 123: p. 56.
2. M. Guittard, A.M.L.-L.h., F. Berguer, J. Flahaut, *Inorg. Chim. Acta*, 1984. 120: p. 94.
3. L. Zan, J.Z., Q. Luo, *J. Non-Cryst. Solids*, 1999. 396: p. 256–257.
4. S.H. Messaddeq, I.S., S.J.L. Ribeiro, Y. Messaddeq, *Solid State Ionics*, 2009. 1491: p. 180.
5. B. Dubois, H.A., J.J. Videau, J. Portier, P. Haggemuller, *Mater. Res. Bull.*, 1984. 1317: p. 19.
6. G. Poirier, M.A.P., M.J. Poulain, *J. Non-Cryst. Solids*, 2001. 117: p. 284.
7. M.R. Sahar, N.N., *J. Non-Cryst. Solids*, 1995. 137: p. 184.
8. M. Legouera, P.Kostka., M. Poulain, *J. Chem. Phys. Solids*, 2004. 901: p. 65.
9. T. Minami, H.N., M. Tanaka, *J. Am. Ceram Soc.*, 1977. 467: p. 60.
10. Jahn, W., *Glastech. Ber.*, 1961. 107: p. 34.
11. M. Matecki, M.Poulain.M.Poulain, *J. Non-Cryst. Solids*, 1983. 111: p. 56.
12. Zachariasen, W.H., *J. Am. Chem. Soc.*, 1932. 3841: p. 54.
13. Sun, K.H., *Glass Ind.*, 1946. 555: p. 27.
14. Winter, A., *J. Am. Ceram. Soc.*, 1957. 54: p. 40.
15. W.H. Dumbaugh, J.C.Lapp., *J.Am.Chem.Soc.*, 1992. 2315: p. 75.
16. B. Dubois, J.J.Videau., M. Couzi, J. Portier, *J. Non-Cryst. Solids*, 1986. 355: p. 88.
17. M.M. Ahmed, D.Holland., *Glass Technol.*, 1987. 141: p. 28.
18. M.R. Sahar, D.Holland, *J. Non-Cryst. Solids*, 1992. 107: p. 140.

19. M.R. Sahar, M.M.Ahmed., D. Holland, *Phys. Chem. Glasses.*, 1990. 126: p. 31.
20. R. Iordanova, Y.Dimitriev, V. Dimitrov, S. Kassabov, D. Klissurski, *J. Non-Cryst. Solids*, 1998. 227: p. 231.
21. B. Aitken, M.D., *Tungstate, molybdate, vanadate base glass*, 2002: US patent N. p. 376–399.
22. M. Milanova, R.I., K. Kostov, *J. Non-Cryst. Solids*, 2009. 379: p. 355.
23. N. Machida, H.E., *Solid State Ionics*, 1998. 205: p. 107.
24. B.V.R. Chowdari, K.L.T., F. Ling, *Solid State Ionics*, 1998. 711: p. 113-115.
25. E.M. Vogel, M.J.W., D.M. Krol, *Phys. Chem. Glasses.*, 1991. 231: p. 32.
26. R.E. de Araujo, C.B.de Araujo., G. Poirier, M.J. Poulain, Y. Messaddeq, *Appl. Phys.Lett.*, 2002. 4694: p. 81.
27. Y. Dimitriev, R.I., in *Proc. Eight Eur. Soc. Glass Sci. Technol. Conf2009*. p. 123.
28. Schulz, I., *Anorg. Allgem. Chem.*, 1955. 99: p. 281.
29. P. Baynton, H.R., J. Stanworth, *Nature*, 1956. 178: p. 910.
30. W. J. Chung, Y.G.C., *J. Am. Ceram. Soc.*, 2010. 93: p. 1432.
31. R. Iordanova, L.A., A. Stoyanova, Y. Dimitriev, *Adv. Mater. Res.*, 2008. 39-40: p. 73.
32. D. Caurant, P.L., O. Majérus, V. Aubin-Chevaldonnet, I. Bardez, A. Quintas, *Glasses, Glass-Ceramics and Ceramics for Immobilization of Highly Radioactive Nuclear Wastes*, ed. S. Publishers2009: Hauppauge. New York (USA).
33. D. Caurant, O.M., E. Fadel, A. Quintas, C. Gervais, T. Charpentier, D. Neuville, *J. Nucl. Mater Chem Phys.*, 2010. 396: p. 94.
34. R. J. Short, R.J.H., N. C. Hyatt, G. Möbus, *J. Nucl. Mater.*, 2005. 340: p. 179.
35. L. Galois, L.C., S. Rossano, A. Ramos, G. Calas, P. Gaskell, M. Le Grand, in *Mineral. Mag.*2000. p. 207.
36. N. Sawaguchi, T.Y., K. Kawamura, *Phys. Chem. Glasses*, 1996. 37: p. 13.
37. F. Farges, R.S., G. E. Brown, A. Guesdon, G. Morin, *Can. Mineral.*, 2006. 44: p. 731.
38. G. Calas, M.L.G., L. Galois, D. Ghaleb, *J. Nucl. Mater.*, 2003. 322: p. 15.
39. CHOUARD, N., 2011, thèse de l'universite Pierre et Marie Curie.
40. L. Calvez., 2006, 40-41, thèse de l'universite de Rennes1: Rennes.
41. Dominique DI BENEDETTO, P.B., *la spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible*, 1985.
42. FERREIRA, B., 2002, Thèse de l'université de Bordeaux I.

43. Michel DALIBART, L.S., Spectroscopies dans l'infrarouge, 2001.
44. Winter, A., Verres Refract., 1955. 147: p. 9.
45. Sun, K.H., J. Am. Ceram. Soc., 1947. 277: p. 30.
46. Wells, A.F., Structural Inorganic Chemistry, in Oxford University Press 1962: Oxford.
47. R.E. Youngman, S.S., L.K. Cornelius, A.J.G. Ellison, Phys. Chem. Glasses, 2003. 69: p. 44.
48. Uiter, L.G.V., J. Appl. Phys., 1979. 8052: p. 50.
49. B. Dubois, H.A., J.J. Videau, J. Portier, P. Haggemuller, Mater. Res. Bull., 1984. 1317.: p. 19.