

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LES VERRES

I.1 INTRODUCTION

Le matériau verre possède des propriétés qui autorisent des applications dans des domaines de grande diffusion (vitrage...) jusqu'à des applications à très forte valeur ajoutée (bijouterie, optique de précision).

Le verre est utilisé essentiellement en optique pour ses propriétés réfringentes (lentilles, vitres, verres de lunettes).

Il est également utilisé en chimie et dans l'industrie agroalimentaire : il réagit très peu avec la plupart des composés utilisés dans ces domaines, c'est donc un matériau idéal pour les contenants (bouteilles, pots de yaourt, béchers, colonne de distillation, éprouvettes, tubes à essai...). Un des seuls liquides ayant le pouvoir de dissoudre le verre est l'acide fluorhydrique (HF).

Le verre est le matériau dans lequel sont confinés les déchets nucléaires de haute activité (HAVL).

Le verre est aussi un matériau de construction très important dans l'architecture moderne et dans l'industrie automobile. Il est notamment présent sous forme de laine de verre, isolant léger, imputrescible et ininflammable.

Les verres d'oxydes classiques sont transparents dans l'IR jusqu'à 3-4 μm , mais il y a des verres d'oxydes à base d'éléments lourds comme l'antimoine qui transmettent plus loin, jusqu'à 6-7 μm , ce qui donne un plus large domaine d'utilisation ; nos travaux porteront essentiellement sur ce type de matériaux.

I.2 DEFINITIONS

- Le verre est amorphe, mais tous les amorphes ne sont pas des verres.
- Le verre est un état instable de la matière, il est caractérisé par un ordre à courte distance.
- D'un point de vue thermodynamique, le verre est obtenu à partir d'une phase liquide surfondue solidifiée au point de transition vitreuse, T_g . Le verre, au sens industriel du terme, est un matériau minéral obtenu, à partir d'un liquide, par un refroidissement suffisamment rapide (trempe) pour éviter la cristallisation. Si l'on mesure une propriété physique comme le volume spécifique V_0 au cours de la trempe, on constate que, en général, V_0 diminue avec la température de façon continue. A la température de cristallisation T_f , V_0 est continu et décroît également dans le liquide surfondu (**Fig. 1**). A une température appelée température de transition vitreuse T_g , la pente prend une valeur plus faible qu'elle conserve jusqu'aux plus basses températures. Au dessous de T_g , le matériau ne coule plus. Il se comporte comme un solide : on l'appelle un verre.

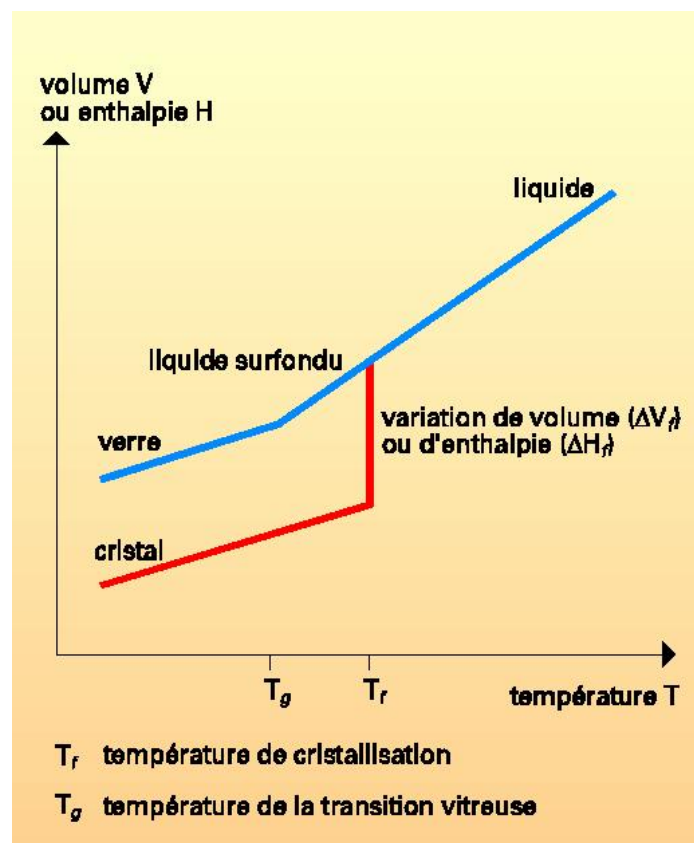


Figure 1 : Variations thermiques du volume spécifique V et de l'enthalpie H lors du passage de l'état liquide à l'état solide (vitreux ou cristallin).

En général, pour un composé donné, la valeur de T_g , dépend de la vitesse de trempe. La transition ne semble pas apparaître comme un phénomène critique, provoquant un changement de phase à une température donnée. Il s'agit plutôt d'une transition dynamique, traduisant l'impossibilité pour le système de réorganiser sa structure pour obtenir une configuration d'équilibre. Une trempe plus rapide conduit à une élévation de la température à laquelle cet état hors d'équilibre s'établit [1].

I.3 CONDITIONS DE VITRIFICATION

Autrefois, les objets à base de matériaux vitreux étaient sommaires et relativement peu sophistiqués (vitrage, flaconnage, pièces d'optique); les compositions utilisées étaient essentiellement à base de silice et de silicates. De nos jours, les applications des verres sont beaucoup plus variées et plus complexes (télécommunication, lentilles, prismes, guides de lumière, lasers, ...).

Les verres sont souvent préconçus sur la base de leurs propriétés physico-chimiques et optiques qu'ils devraient présenter. La question de prédire si les compositions prévues conduiront aisément à des verres se pose donc.

Tout composé ou tout mélange, peut théoriquement être vitrifié depuis l'état liquide, si la vitesse de trempe utilisée est supérieure à une certaine valeur critique. Toutefois, si cette température est trop élevée, il sera difficile de préparer des verres utilisables industriellement. Ainsi, le problème de la vitrification se ramène en fait, à la prédiction de la vitesse de trempe critique et de déterminer si elle est compatible avec la fabrication des composants et non à l'existence ou de la non-existence du verre.

Pour mieux comprendre la problématique de formation des verres, nous passons en revue certains des modèles proposés à cet effet. Ces modèles sont basés sur des critères cristallographiques, thermodynamiques ou sur des considérations sur la nature de la liaison.

I.4 MODELES STRUCTURAUX

I.4.1 Modèle de Goldschmidt [2]

A partir de ses études sur les cristaux, Goldschmidt a tenté en 1926 de prévoir l'existence des verres d'oxyde mono composants par la valeur du rapport des rayons cationique et anioniques selon la relation $R_g = R_{\text{cation}}/R_{\text{anion}}$

Tableau 1 : Valeur du rapport R_g et vitesse critique de trempe V_c (+ vitesse élevée, - vitesse modérée) pour quelques oxydes [2]

| Oxyde | R_g | V_{cr} | Oxyde | R_g | V_{cr} |
|--------------------------------|-------|----------|-------------------------------|-------|----------|
| BeO | 0,12 | + | B ₂ O ₃ | 0,09 | - |
| MgO | 0,53 | + | SiO ₂ | 0,19 | - |
| TiO ₂ | 0,45 | + | GeO ₂ | 0,30 | - |
| Al ₂ O ₃ | 0,39 | + | P ₂ O ₅ | 0,13 | - |

Nous avons présenté dans ce tableau la valeur de ce rapport pour quelques oxydes. Pour des valeurs de R_g élevées (supérieures à 0.30), on observe que la vitrification est difficile. Pour les valeurs inférieures, on obtient facilement des verres. BeO, difficile à vitrifier, est cependant une exception. On voit donc que ce critère est insuffisant.

I.4.2 Règles de Zachariasen [3]

De son côté, Zachariasen a proposé en 1932 de nouvelles règles basées sur l'observation des oxydes cristallisés conduisant à des verres qu'il appelait "formateurs". En raison de leurs propriétés mécaniques voisines, il a supposé que la structure d'un verre est proche de celle de l'oxyde formateur cristallisé. En plus, eu égard à l'absence de raies de diffraction dans les diffractogrammes X, il concluait que le réseau du verre est continu, le caractère non-cristallin provenant d'un écart aléatoire des longueurs et des angles de liaison, les polyèdres d'oxygène dans le verre et le cristal étant identiques. A partir de ces hypothèses, Il proposait les règles présentées sur la figure 2.

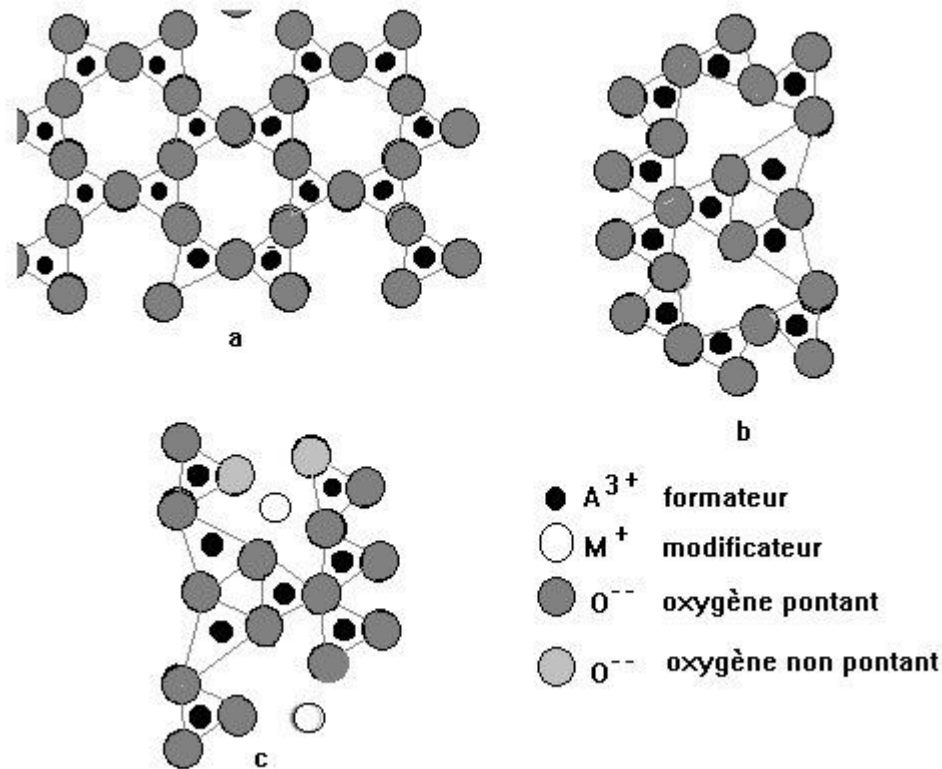


Fig.2 : Structure en deux dimensions d'un oxyde hypothétique de formule A_2O_3 selon les concepts de Zachariasen. a) cristal, b) verre mono composant, c) verre multi composant.

Partant d'un oxyde de formulation A_2O_3 ($AO_{1/3}$) dont la structure schématique est représentée dans un plan (**Fig.2a**) ; on obtient un verre (**Fig.2b**). Le cation A est entouré par trois anions O formant un triangle. Les triangles ne partagent que leurs sommets. Dans le cas d'un verre multicomposant (Al_2O_3 + un oxyde modificateur de formule M_2O , par exemple), certains enchaînements de triangle s'ouvrent (**Fig.2c**); dans ce cas, certains ions oxygène, au voisinage du cation M deviennent non-pontants. Les règles de Zachariasen ne sont pas générales. En effet, elles sont en contradiction avec le modèle cinétique de la vitrification. Cependant appliquées au cas des verres d'oxydes monocomposants ou multicomposants préparés dans des conditions de trempe modérées (vitesse de trempe = $100^\circ/s$), elles ont un certain degré de véracité. En effet la plupart des verres silicates, borates, germanates, ..., répondent globalement à ces critères.

I.4.2.1 Règles générales

1 - Un oxyde ou un composé a tendance à former un verre quand son architecture à l'échelle microscopique est basée sur des polyèdres.

2 - Deux de ces polyèdres n'ont qu'un seul sommet en commun.

3 - Aucun anion ne doit pas être lié à plus de deux atomes placés au centre du polyèdre. En conséquence, les anions forment des ponts entre deux polyèdres.

4 - Le nombre de sommets du polyèdre doit être inférieur à 6.

5 - Au moins 3 sommets d'un polyèdre doivent être partagés avec d'autres polyèdres.

I.4.2.2 Règles restreintes aux oxydes

1 - Chaque ion oxygène ne peut être lié à plus de deux ions positifs.

2 - Un petit nombre (3 ou 4) d'ions doit entourer les cations.

3 - Les polyèdres d'oxygène doivent partager leurs sommets mais non leurs arêtes ou leurs faces.

4 - Un nombre suffisant de polyèdres doivent partager au moins trois de leurs sommets de façon à bâtir un réseau tridimensionnel de liaisons.

I.4.2.3 Règles pour les verres multicomposants formés d'un formateur et d'un modificateur

1 - le matériau doit contenir une forte proportion de "formateur".

2 - Les polyèdres ainsi formés ne partagent que des sommets.

3 - Il existe des oxygènes qui ne pontent pas les polyèdres.

Ces règles ne doivent en aucun cas être généralisées à cause des nombreuses exceptions observées. Nous trouvons que certains polymères ne possèdent pas un réseau tridimensionnel, vu qu'ils sont constitués de macromolécules linéaires. On peut citer les

verres métaphosphates (AgPO_3 , par exemple) qui forment un réseau monodimensionnel, les tétraèdres (PO_4) étant liés par deux de leurs sommets, en contradiction avec la règle 5. Dans les verres ZBLAN, la coordinence du zirconium est supérieure ou égale à 6, en désaccord avec la règle 4. Le modèle de Zachariasen présente donc surtout un intérêt historique.

I.4.3 Modèle de l'empilement compact désordonné

En 1989 M. Poulain [4] a proposé un modèle basé sur le concept d'un empilement désordonné compact pour des verres multicomposants halogénés. Ce modèle est assujetti aux conditions suivantes :

- ∅ La configuration énergétique doit être proche de celle du cristal correspondant.
- ∅ Les atomes doivent avoir un arrangement qui assure une faible mobilité ionique pour empêcher la cristallisation, même quand les vitesses de trempe sont modérées.
- ∅ On doit avoir un ordre cristallographique à courte distance et son absence à longue distance.

Ces conditions ont conduit Poulain au modèle à un empilement compact mixte anionique et cationique, les anions et les cations de grandes tailles jouant un rôle structural similaire. Les sites vides proches des cations seraient vides en raison des répulsions électrostatiques. D'autre part ces cations empêcheraient la diffusion des autres cations, également pour des raisons électrostatiques. La formation du verre dépend donc des forces cationiques et anioniques d'après le critère suivant :

$$2.5 < F_c/F_a < 10$$

dans lequel F_c et F_a sont respectivement les forces ioniques du cation et de l'anion.

La force ionique est le rapport entre la charge et le rayon ionique. Le rôle de la force ionique est illustré en comparant les formateurs des verres halogénés (**Tab.2**). La

diminution de la force anionique du fluor à l'iode est sensiblement compensée par celle des forces cationiques.

Tab.leau 2 ; Rapport Fc/Fa pour quelques halogénures formateurs de verres.

| | | | | |
|-----------|------------------|-------------------|-------------------|------------------|
| Formateur | BeF ₂ | ZnCl ₂ | BiBr ₃ | CdI ₂ |
| Fc/Fa | 9,6 | 6,0 | 6,1 | 4,8 |

I.5 MODELES CRISTALLOCHIMIQUES

D'autres auteurs ont une autre approche qui prend en compte la nature de la liaison cation - anion.

I.5.1 Electronégativité

En 1948, Stanworth [5] a cherché une relation entre le degré de covalence et d'ionicité de la liaison M-O et la capacité des matériaux à vitrifier. En se basant sur les travaux de Pauling concernant l'électronégativité, il définissait l'ionicité de la liaison comme la différence entre l'électronégativité de l'oxygène et celle de l'élément associé. Cette différence représente la nature de la liaison, plus cette différence est petite et plus la liaison est covalente. La liaison est covalente pour le bore qui a pour différence ($\chi_O - \chi_B = 1,5$). Pour le sodium, la différence est élevée $\chi_O - \chi_{Na} = 2,6$, la liaison sera essentiellement ionique.

Les oxydes covalents tel que B₂O₃ seront des formateurs, les oxydes ioniques comme Na₂O seront des modificateurs. Un oxyde covalent aura plus tendance à se polymériser à l'état liquide qu'un oxyde ionique, ce qui est évidemment favorable à la vitrification.

I.5.2 Critère de Sun

De son côté Sun [6] suppose que pour qu'un liquide puisse être vitrifié par trempe thermique, il faut que les atomes soient déjà arrangés en entités polymérisées avec des liaisons suffisamment solides pour empêcher tout réarrangement atomique vers une structure cristalline.

Tableau 3 : Classification de Sun

| M_mO_n | Ed, kcal/mol | Nc | F1, kcal/mol |
|--------------------------------|-----------------|----|-----------------|
| B ₂ O ₃ | 356 | 3 | 119 |
| SiO ₂ | 424 | 4 | 106 |
| Al ₂ O ₃ | 367 | 6 | 61 |
| CaO | 257 | 8 | 32 |

Ce critère dépend de l'énergie de dissociation de l'oxyde M_mO_n qui se calcule d'après :

$$E_d = \frac{1}{m} \Delta H_f^\circ (M_m O_n \text{ crist.}) - \Delta H_f^\circ (M_{\text{Gaz}}) - \frac{n}{m} \Delta H_f^\circ (O_{\text{Gaz}})$$

En divisant cette énergie qui est l'énergie nécessaire pour transformer le cristal en un gaz d'atomes M et O par Nc la coordinence de M, on trouve le nombre F_1 qui sera le critère de classement des oxydes en formateurs et modificateurs d'après Sun.

$$F_1 = \frac{E_d}{N_c}$$

Les formateurs correspondraient à $F_1=81$ kcal/mol., les modificateurs à $F_1=60$ kcal/mol.

I.5.3 Critère de Rawson

En 1967, Rawson a proposé un critère modifié de Sun. Ainsi, en divisant le facteur F_1 par la température de fusion de l'oxyde pour tenir compte du fait qu'un oxyde vitrifiera d'autant plus facilement que l'énergie thermique à éliminer par la trempe sera faible. D'après ce critère, on sépare mieux un formateur tel que SiO₂ pour lequel la force de liaison au sens de Sun est 106 Kcal/mole et ZrO₂ avec 81 Kcal/mole, mais qui à cause de son point de fusion élevé possède un paramètre de Rawson inférieur et ne forme pas de verre [7]. Malheureusement, le critère de Rawson souffre, lui aussi, de nombreuses exceptions.

I.6 CRITERES THERMO-CRISTALLOCHIMIQUES

Les approches (critères) cristallochimiques, d'une part, et thermodynamiques, d'autre part, apportent des réponses au problème de la vitrification. Ce succès nous amène à les considérer simultanément. De nombreux travaux ont été faits ainsi, Portier et al. ont proposé un critère simple basé sur la remarque que les formateurs possèdent double caractéristique : ils correspondent à une chaleur de formation élevée et le rayon ionique du cation est faible. Ils définissent un nombre A tel que :

$$A = - \frac{\Delta H_{form}^0}{R_{cation}}$$

Les résultats trouvés pour les fluorures sont voisins de ceux obtenus par Baldwin et Mackenzie à l'aide du critère de Sun [6].

En 1989, Portier et al. proposaient des relations plus complexes pour les verres halogénés. Ils avaient défini deux paramètres; le premier, B, de nature thermodynamique est relié aux enthalpies de formation des formateurs et des modificateurs :

$$B = \sum_{i=1}^n - X(i) \frac{\Delta H_f^0(i)}{z(i)}$$

où n est le nombre de constituants du verre, la fraction molaire du constituant $X(i)$, $\Delta H_f^0(i)$ son enthalpie de formation standard à 25°C, $z(i)$ la charge cationique.

Le second, C, de nature cristallochimique, tient compte des rayons ioniques des cations du verre :

$$C = \sum_{i=1}^n X(i) \frac{z(i)}{R(i)}$$

où $R(i)$ est le rayon cationique.

On présente sur le tableau 4 les valeurs de B et C reflétant les relations entre les paramètres thermodynamiques et cristalochimiques pour les verres halogénés obtenus avec des vitesses modérées.

Tableau 4 : Relations entre les paramètres thermodynamiques et cristalochimiques pour les verres halogénés.

| Verres | B, Kcal.mole ⁻¹ .z ⁻¹ | C, z.Å ⁻¹ |
|---------|--|-------------------------|
| Fluorés | 121 | 3,12 |
| Chlorés | 60 | 1,80 |
| Bromés | 46 | 1,64 |
| Iodés | 30 | 1,44 |

I.7 VITRIFICATION ET LIAISON ANTAGONISTE

D'après Etourneau, la liaison antagoniste présente certaines similitudes avec l'effet inductif utilisé pour la description des composés organiques .

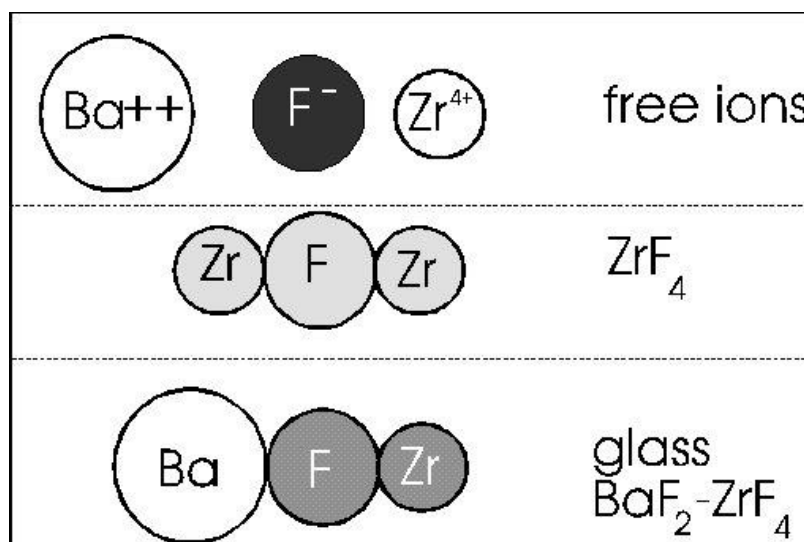


Figure 3 : Schéma de l'effet de liaison antagoniste dans le cas de verres fluorozirconates.

Dans le cas du fluorure de zirconium présenté sur la figure 3, les liaisons Zr-F sont toutes équivalentes, par conséquent, il n'y a pas d'effet inductif. Par contre, dans un composé ternaire à base de zirconium, baryum et fluor, le transfert électronique de l'ion F⁻ vers les cations, se fera avant tout au profit du zirconium car il est plus électrophile que le baryum. Cet effet peut être mesuré par la force acide des cations. Un paramètre

appelé ICP (Ionic-Covalent Paramètre) sera donc utilisé et qui est implicitement lié à la force acide tel que :

$$ICP = \log\left(\frac{z}{R^2}\right) - 1,38\chi + 2,07$$

où R est le rayon ionique, z la charge du cation et χ l'électronégativité.

Considérons un verre formé de n fluorures binaires supposés comme formateurs et de m modificateurs de formule $n_1\text{For}.1 \dots n_i \text{For}.i$, $m_1\text{Mod}.1 \dots m_i \text{Mod}.i$, For.i et Mod.i représentent respectivement les formateurs et les modificateurs. L'effet inductif dû à la liaison antagoniste sera relié à la différence :

$$\Delta ICP = (n_1 ICP_{\text{For}.1} + \dots + n_i ICP_{\text{For}.i}) - (m_1 ICP_{\text{Mod}.1} + \dots + m_i ICP_{\text{Mod}.i})$$

ΔICP : qu'on vient de définir rend compte de ce dernier aspect. Ainsi, dans le cas des verres fluorés, mettant en jeu des liaisons de type ionique, il sera particulièrement important d'augmenter la covalence de la liaison cation du formateur - Fluor afin d'engendrer une polymérisation dans le liquide.

Pour expliciter cela, nous présentons dans le tableau 5 les valeurs de ΔICP pour quelques verres fluorés de composition $x \text{FoFn}$, $(1-x) \text{MoFm}$. Ces résultats montrent que l'aptitude à la vitrification est rigoureusement liée à la différence de force acide. Par expérience, nous savons que l'aptitude à vitrifier diminue dans l'ordre fluorozirconates, fluoroaluminates, fluorogallates et fluoroindates, verres à base d'éléments de transition.

Tableau 5 : Différence ΔICP des bicomposants

| Form. | Modif. | x | ΔICP | Form. |
|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| SiF ₃ | 0.70 | 0.348 | SiF ₄ | |
| LaF ₃ | 0.70 | 0.338 | SiF ₄ | |
| BaF ₂ | 0.65 | 0.398 | SiF ₄ | |
| EuF ₂ | 0.65 | 0.388 | SiF ₄ | |
| F ₂ | 0.50 | 0.318 | AlF ₃ | Pb |
| | 0.60 | 0.314 | SiF ₄ | TbF ₄ |
| | 0.50 | 0.198 | AlF ₃ | BaF ₂ |
| | 0.50 | 0.166 | AlF ₃ | SiF ₃ |
| 2.55 | 0.132 | LaF ₃ | BaF ₂ | |
| 7 | 0.130 | AlF ₃ | CaF ₂ | 0.2 |
| | 0.109 | SiF ₄ | PbF ₂ | 0.50 |
| | 0.077 | FeF ₃ | CaF ₂ | 0.50 |
| | 0.045 | FeF ₃ | PbF ₂ | 0.50 |
| 2.020 | LaF ₃ | PbF ₂ | 0.45 | |
| 2.53 | CaF ₂ | BaF ₂ | 0.50 | -0.6 |
| | SiF ₃ | SiF ₃ | 0.45 | -0.102 |
| | CaF ₂ | PbF ₂ | 0.30 | -0.137 |
| | F ₂ | CaF | 0.10 | -0.340 |

I.8 LES TYPES DE VERRES

I.8.1 Verres naturels

Les verres naturels sont à base de silice SiO_2 , et de Na_2O issus de volcans ou de météorites.

I.8.2 Verres industriels

- Les matériaux vitreux qui font partie de notre quotidien (vitrage, flacons, ...) sont à base de silice SiO_2 , (formateur) et de Na_2O et CaO , (modificateurs).
- les verres sodo-silicates sont chimiquement "fragiles" (ils sont légèrement solubles dans l'eau); on y a donc ajouté de l'oxyde de calcium pour remédier à cet inconvénient.

I.8.3 Verres spéciaux

I.8.3.1 Verres d'oxydes lourds

Il peut être intéressant de remplacer les formateurs à base d'oxydes « légers » tels que SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , par des oxydes « lourds » tels que Sb_2O_3 [8], As_2O_3 [9], TeO_2 [10].

Ce sont des verres possédant un indice de réfraction plus élevé et transmettent plus loin, jusqu'à $6\text{-}7\ \mu\text{m}$ [8]. Les verres d'oxydes lourds sont utilisés comme source laser ou comme amplificateur optique.

I.8.3.2 Verres Fluorés

Les fluorures peuvent former des verres comme les oxydes. En effet, le rayon ionique de l'ion F^- est très voisin de celui de l'ion O^{2-} ($r_{\text{F}^-} = 1.285\ \text{\AA}$; $r_{\text{O}^{2-}} = 1.35\ \text{\AA}$).

En 1975, Marcel et Michel Poulain, chercheurs au laboratoire de chimie minérale de Rennes 1, découvraient par hasard les verres fluorés [11]. Par hasard, car l'état vitreux pour de tels matériaux n'est pas un état naturel. Depuis, les verres fluorés se sont développés. La structure de tels verres sont présentées sur la figure 4.

Les verres fluoberyllés furent les premiers verres fluorés signalés [3]. Le fluorure de beryllium, lui-même, donne un verre. Des verres multicomposants sont également obtenus notamment avec les fluorures alcalins et alcalino-terreux. Ces verres possèdent

un indice de réfraction remarquablement faible . En raison de cette propriété, on a envisagé de les utiliser comme matériaux pour lasers de puissance. Leur utilisation reste limitée en raison de la toxicité du fluorure de beryllium mais aussi de leur hygroscopicité.

Pour pallier ce dernier inconvénient, on a proposé des verres dits ABF (Aluminium Beryllium-Fluor), issus du système $BaF_2 - CaF_2 - AlF_3 - BeF_2$ [12].

Une nouvelle série de verres fluorés, dont le formateur est le fluorure de zirconium fut découverte. Ces verres ont fait l'objet de nombreuses études en raison de leur transparence dans l'infrarouge; ces matériaux sont utilisés pour la réalisation de fibres optiques pour télécommunications [13].

Signalons d'autres verres fluorés à base de fluorure d'aluminium [14] ou de fluorure d'indium [15].

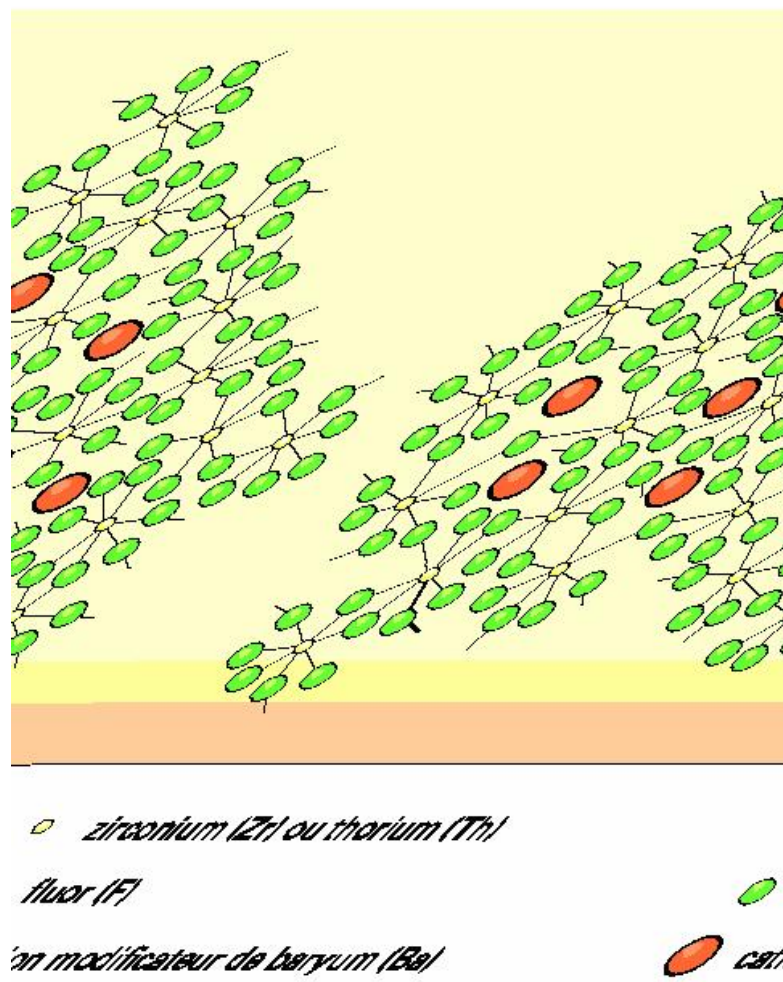


Figure 4 : Structure d'un verre fluoré à base de zirconium

I.8.3.3 Verres de Chalcogénures

Les verres de chalcogénures basés sur les éléments de VI ème groupe (S, Se, Te) associés aux éléments du Vème groupe (Si, Ge) sont reconnus comme des verres à haut indice de réfraction non-linéaire [16,17]. Ces verres sont également importants pour leurs propriétés optiques dans l'IR (verres transparents jusqu'à 30µm).

I.8.3.4 Autres verres

Les autres verres sont constitués d'anions mixtes :verres chalcogénés (O X , X = F , Cl , Br , I S , Se, Te) ou verres oxyhalogénés (X = F , Cl , Br , I) .

I.9. VERRES DE TRIOXYDE D'ANTIMOINE

I.9.1 Travaux antérieurs

En 1932, Zachariasen [3] en examinant les propriétés de coordinence du cation Sb^{3+} dans l'oxyde cristallise, conclut que Sb_2O_3 était susceptible d'exister sous la forme vitreuse. Kordes rapporte qu'il a obtenu un verre pur Sb_2O_3 sous certaines conditions : fusion en celle scellée et hypertrempe [18]. Hadden et Kinde ont décrit le système $Sb_2O_3-Al_2O_3-R_2O$ (avec $R=Na^+, K^+$) [19]. Bishay et Askalini ont étudié le système $Sb_2O_3-B_2O_3-R_2O$ ($R=Li^+, Na^+, K^+$) auparavant, Hasegana [20], Miller [21] et Bednarik [22] Avaient synthétisé des verres Sb_2O_3 par différentes méthodes en présence d'oxydes formateurs de verre tels que SiO_2, B_2O_3 . Les systèmes $Sb_2O_3 -Tl_2O_3$ et $Sb_2O_3 -Cs_2O$ sont des verres intéressants dans le domaine d'IR[23].

Dubois a étudié des verres a base d'oxyde d'antimoine avec divers halogénures [8], notamment les halogénures d'alcalin et alcalinoterreux ($SrCl_2, BaCl_2$) et des halogénures de métaux de transition ($MnX_2, X = F, Cl, Br$). Ahmed et Holland ont mis au point le verre $Sb_2O_3-PbCl_2-ZnCl_2$ [24]. M.Glémot [25] présente les verres $Sb_2O_3-PbCl_2-NaCl_2$ et $Sb_2O_3-PbCl_2-MCl_2$ ($M=Sr, Ba, In, BiO$) et M. Legouera [26] présente les verres $Sb_2O_3-ZnBr_2, Sb_2O_3-ZnBr_2-MoO_3, et Sb_2O_3-ZnBr_2-WO_3$.

Les caractérisations thermiques ont montré que les systèmes à base de Sb_2O_3 avec chlorures de manganèse ou de plomb sont très stables ($\Delta T > 120C^\circ$) mais de faibles duretés (<300Kg/mm²) par rapport des verres silicales (500-700 g/mm²) [27]. Les verres halogénés d'antimoine sont caractérisés par des indices de réfraction supérieure à 2 dans le domaine visible. Au rayonnement UV les verres à base de Sb_2O_3 sont

opaques, et de couleur jaunâtre à orange dans le visible. Dans IR, ils sont transparents jusqu'à $7\mu\text{m}$ [28,29].

I.9.2 Propriétés Physiques [30-32]

Le trioxyde d'antimoine se présente sous la forme d'une poudre blanche très fine sans odeur. Il existe deux formes cristallines : une forme cubique (sénarmonite), stable à température ordinaire, qui se transforme à 570 °C en une forme orthorhombique (valentinite) (voir photos à la figure2), métastable en dessous de cette température. Le produit commercial contient comme impuretés des traces d'arsenic (moins de 1 %, pouvant être ramené à moins de 0,1 % dans certaines qualités). Le trioxyde d'antimoine est insoluble dans les solvants organiques et très faiblement solubles dans l'eau ($0,014\text{ g/l}$ à 30 °C). Il se dissout dans les solutions acides et les bases fortes.

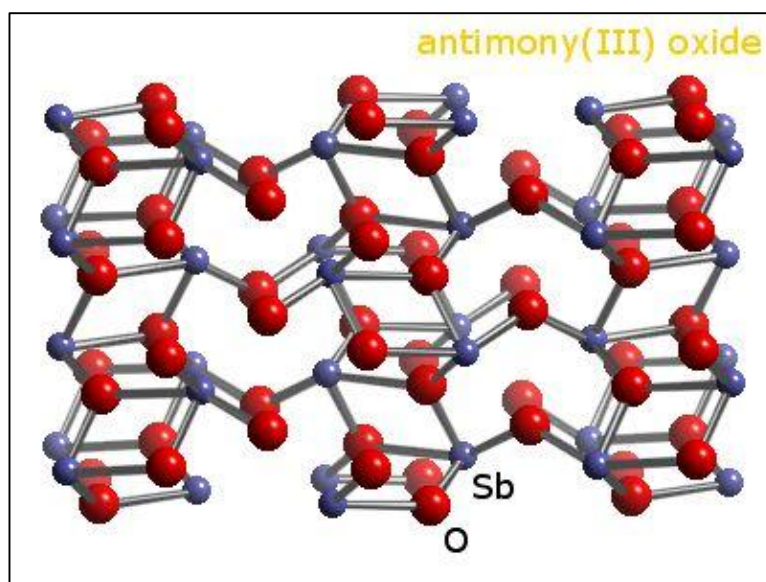


Figure 5 : Structure cristalline de l'oxyde d'antimoine Sb_2O_3

Ses principales caractéristiques physiques sont les suivantes :

Masse molaire : 291,52

Point de fusion : 656 °C (en l'absence d'oxygène)

Point d'ébullition : $1\ 425\text{ °C}$ (la substance se sublime partiellement avant d'atteindre cette température)

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

Tension de vapeur : 133 Pa à 574 °C

Densité de vapeur (air = 1) : 19,8 à $1\ 560\text{ °C}$

I.9.3 Propriétés Chimiques [30-32]

Le trioxyde d'antimoine est amphotère. Dans les solutions acides il se dissout en donnant des acides polyantimoniés complexes ; dans les solutions basiques, il se dissout avec formation d'antimoniates. C'est un réducteur ; il est cependant facilement réductible en antimoine et, en présence d'hydrogène, en trihydrure d'antimoine SbH_3 , gaz très toxique.

I.10 METHODES DE CARACTERISATION DU VERRE

I.10.1 Calorimétrie différentielle à balayage [25]

Le verre est défini comme un liquide surfondu figé . Le passage de « l'état solide » à « l'état liquide » s'effectue à une température de transition vitreuse T_g .

La connaissance de cette température est importante car au-delà de celle-ci, le verre est dans un état mou, la mobilité ionique est alors non négligeable. De ce fait, les différents constituants du verre pourraient migrer dans la phase liquide pour se réarranger et donner naissance à une structure plus stable : les cristaux du début de cette transformation verre-cristal a lieu à une température donnée notée T_x .

La cristallisation est un phénomène qui s'accompagne d'un dégagement de chaleur. La température correspondant au maximum de l'exotherme enregistré sera notée T_p .

Après la cristallisation , vient la fusion, la température à laquelle s'opère cette transformation est notée T_f .

L'analyse calorimétrique différentielle (D.S.C) d'un verre nous permet de déterminer les quatre températures caractéristiques du matériau. La figure 6 présente une courbe D.S.C typique d'un verre.

T_g : température de transition vitreuse

T_x : température de début de cristallisation

T_p : température au sommet de l'exotherme de cristallisation

T_f : température de fusion.

La T_x est définie par le point d'intersection entre la ligne de base et la tangente au point d'inflexion de la courbe.

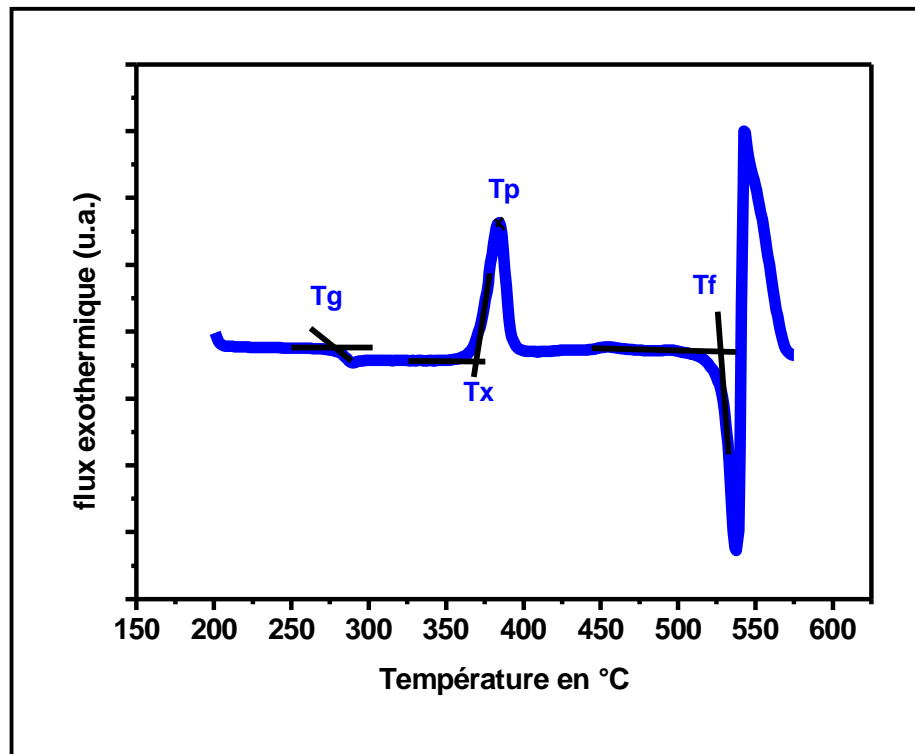


Figure 6: Courbe DSC caractéristique d'un verre [26].

I.10.2 Indice de réfraction

Le verre est depuis longtemps utilisé en optique pour sa transparence et ses nombreuses autres propriétés. Pour ses utilisations en optique il est primordial de connaître l'indice de réfraction du verre.

L'indice de réfraction d'un milieu définit la direction de propagation que suit la lumière dans ce milieu et son comportement à l'interface entre deux milieux. Lorsque la lumière traverse deux milieux d'indices de réfraction différents, elle est réfractée. La réfraction est due à la différence de vitesse de la lumière et la vitesse de propagation de la lumière dans un milieu. L'indice décroît lorsque la dispersion est égale à : $D = dn/d\lambda$. Le réfractomètre d'Abbe permet de mesure des indices de réfraction inférieurs à 1.7, ce qui ne permet pas de mesurer les indices de réfraction verres d'oxyde d'antimoine qui sont supérieures à 2 dans le domaine du visible [33,34]. La méthode du minimum de déviation s'avère très délicate puisque elle nécessite des échantillons très bien polis et taillés exactement en forme de prisme d'angle au sommet très bien précis.

I.10.2.1 Mesure de l'indice sur des lames parallèles

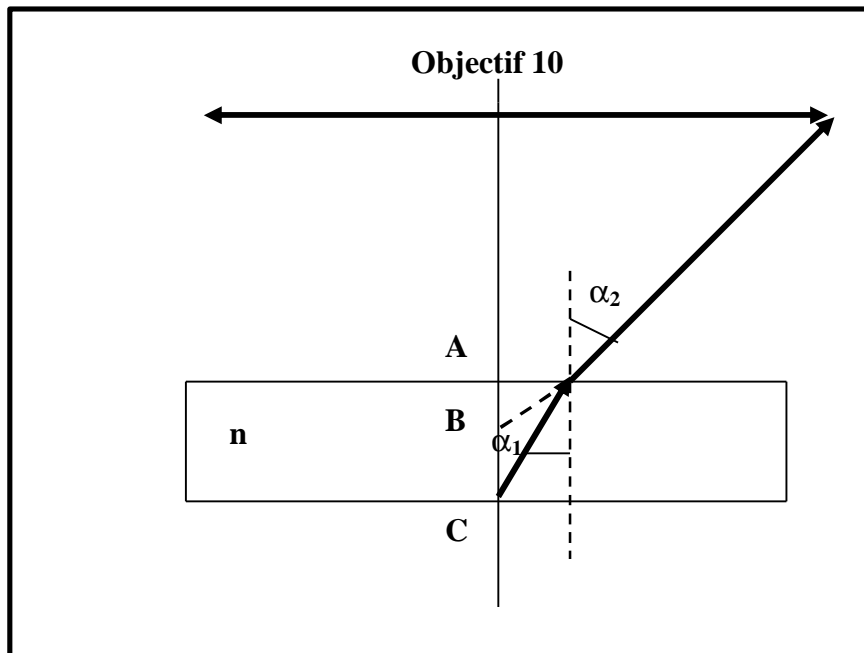


Figure 7. Schéma descriptif de la méthode de mesure de l'indice de réfraction des verres d'oxyde d'antimoine [8]

Nous avons procédé à une mesure plus au moins précise sur des lames à faces parallèles bien polies, La méthode est suggérée par M.TURLET qui consiste en la mesure de l'épaisseur optique de l'échantillon grâce à un microscope optique LEITZ muni d'un agrandissement étalonné. La description de la méthode illustrée à la figure 8 est la suivante

-A l'aide du microscope, et par des mises au point successives en A

_____ Position de table -valeur A

- Puis B (image virtuelle de la face inférieure au travers de la lame d'indice n)

_____ ↙ Position de table à travers l'échantillon : valeur B

- Enfin en C (surface inférieure réelle de la lame)

_____ ↙ position de la surface supérieure de l'échantillon-valeur C

Figure 8 : Description de la méthode de mesure de l'indice de réfraction sur une lame à faces parallèles

en obtient :

$$n \sin \alpha_1 = \sin \alpha_2$$

Avec :

$$\text{tg } \alpha_1 = \text{AX/AC} \text{ et } \text{tg } \alpha_2 = \text{AX/AB}$$

Or avec l'objectif utilisé les angles α_i sont très petits, donc :

$$n = \sin \alpha_1 / \sin \alpha_2 = \text{tg } \alpha_1 / \text{tg } \alpha_2 = \text{AC/AB.}$$

L'incertitude des mesures est estimée d'après:

$$\Delta n/n = \Delta \text{AC} / \text{AC} - \Delta \text{AB} / \text{AB} < 10^{-2}$$

I.10.2.2 Mesure de l'indice par la technique des M-Lines

La méthode consiste à accoupler un prisme avec la surface de l'échantillon à analyser. La surface de contact doit être parfaitement plane pour assurer un bon couplage avec le prisme. L'ensemble, ainsi formé subit une rotation θ . Pour chaque valeur de θ correspond une valeur de l'angle θ_1 déterminé à partir de l'indice de l'air et du prisme connus. D'après la valeur de θ_1 , trois cas possibles sont mis en évidence en mesurant l'intensité réfléchie par la photodiode.

- $\theta_1 > \theta_L$ [réflexion totale. La photodiode mesure une intensité I du faisceau réfléchi.
- $\theta_1 = \theta_L$ [premier phénomène de réfraction avec un angle $\theta_2 = 90^\circ$. La formule de Snell- Descartes [2] donne :

$$n_1 \cdot \sin \theta_1 = n_2 \cdot \sin \theta_2$$

Soit :

$$n_2 = n_1 \cdot \sin \theta_1$$

- $\theta_1 < \theta_L$ [réfraction normale régie par la loi de Snell-Descartes.

Le prisme utilisé pour les mesures de l'indice de réfraction est un prisme METRICOM de rutile (**fig. 9**).

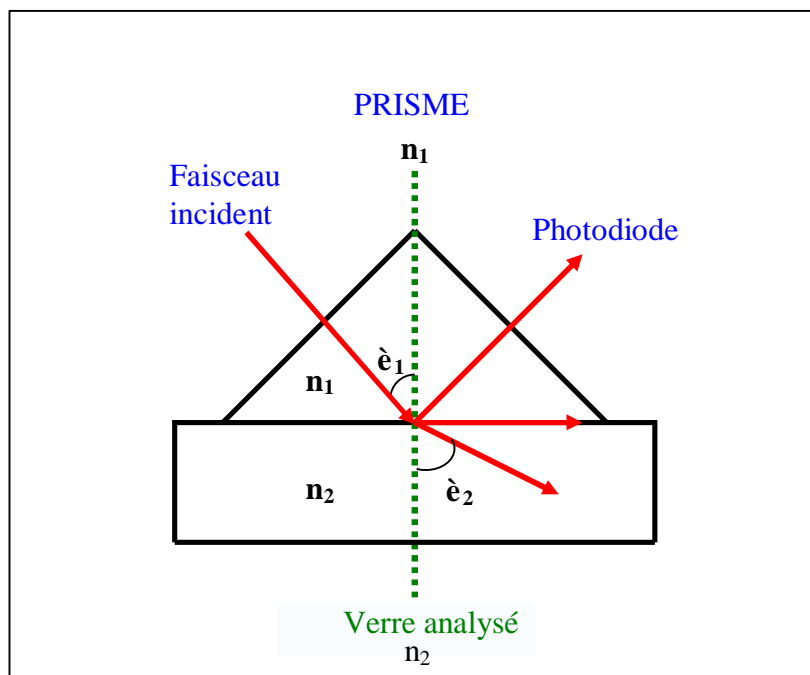


Figure 9: Schéma du banc de mesure M-Line

I.10.3 Masse volumique

La masse volumique des verres est souvent appelée de façon impropre "densité". Elle est calculée à partir de la pesée de la masse et du volume des échantillons. Pour déterminer la densité, les méthodes plus courantes sont :

- la méthode de poussée hydrostatique
- la méthode de pycnométrie

I.10.3.1 Méthode de la poussée hydrostatique

La masse volumique qui représente la densité d'un échantillon a été déterminée par la méthode de la poussée d'Archimède dans le tétrachlorure de carbone CCl_4 , l'échantillon est pesé à l'air, puis dans le CCl_4 . La différence des deux masses nous donne la poussée subie par le verre [25].

La masse volumique du verre à la température T est donnée par la formule :

$$\rho_{\text{verre}} = \frac{M_{\text{air}}}{M_{\text{air}} - M_{\text{CCl}_4}} \rho_{\text{CCl}_4}(T)$$

avec : M_{air} : masse de l'échantillon à l'air.

M_{CCl_4} : masse de l'échantillon dans le CCl_4 .

La correction de la masse volumique en fonction de la température s'écrit :

$$\tilde{n}_{\text{ccl}_4}(T) = \tilde{n}_{\text{ccl}_4}(20^\circ\text{C}) - 1.9 \cdot 10^{-3} (T-20)$$

avec : $\tilde{n}_{\text{ccl}_4}(20^\circ\text{C}) = 1.594\text{g/cm}^3$.

T : exprimée en degrés Celsius ($^\circ\text{C}$).

I.10.3.2 Méthode du pycnomètre

La pycnométrie est une méthode directe de mesure de la masse volumique. Le pycnomètre 1330 d'hélium de Micromeritics AccuPyc détermine la poudre et les densités pleines.

Le pycnomètre à hélium détermine rapidement la densité apparente des matières premières ou du produit fini.



Figure 10 : Le pycnomètre 1330 d'hélium [35].

I.10.4 La dureté

La dureté des matériaux peut être déterminée de plusieurs façons.

I.10.4.1 Le rayage

Une échelle de Mohs standard permet de déterminer alors la dureté. Elle est basée sur dix minéraux facilement disponibles. C'est une échelle ordinale, on doit procéder par comparaison (capacité de l'un à rayer l'autre) avec deux autres minéraux dont on connaît déjà la dureté.

I.10.4.2 La microdureté Vickers [36]

La mesure de dureté Vickers se fait avec une pointe pyramidale normalisée en diamant de base carrée et d'angle au sommet entre face égal à 136° . L'empreinte a donc la forme d'un carré ; on mesure les deux diagonales d_1 et d_2 de ce carré à l'aide d'un appareil optique. On obtient la valeurs d en effectuant la moyenne de d_1 et d_2 . C'est d qui sera utilisé pour le calcul de la dureté Vickers. Les mesures d_1 et d_2 peuvent également être normalisées.

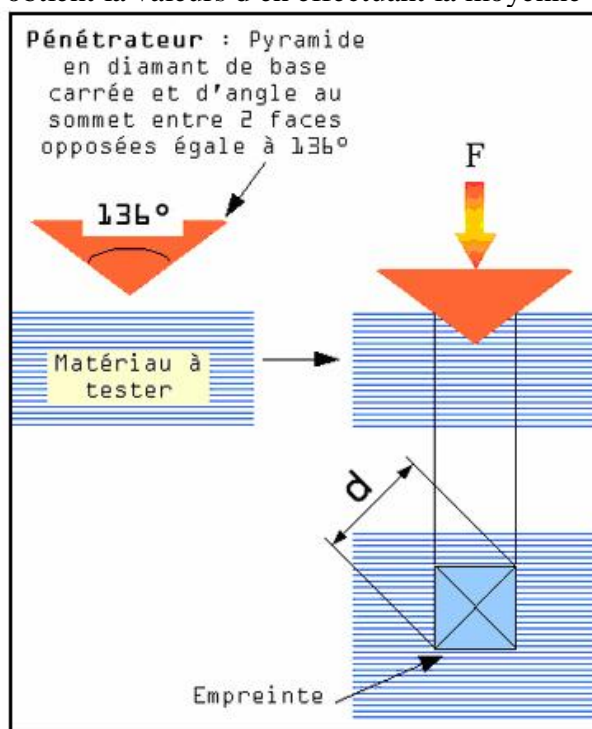


Figure 11 : essai de dureté Vickers

H_V : dureté Vickers

d_1 et d_2 : mesures de l'empreinte réalisée à 90° (2 diagonales du carré de l'empreinte) (mm).

F : charge d'essai (N).

g : accélération de la pesanteur.

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

I.10.5 Propriétés Optique

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 constituants du réseau produisent leurs effets dans l'infrarouge [25].

I.10.5.1 Transmission UV- visible

La limite de transmission dans le domaine UV-Visible est due à des transitions d'ordre électronique que de la matrice vitreuse. L'énergie de la plus petite longueur d'onde que le verre transmet, correspond un 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 grandes donc le verre n'est alors plus transparent [37].

Pour déterminer la valeur de cette énergie de band gap, il faut d'appliquer la formule suivant :

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

E : énergie de la radiation électromagnétique exprimée en joules.

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

c : vitesse de la lumière dans le vide ($c= 3 \cdot 10^8$ m.s⁻¹)

λ : longueur d'onde de la radiation électromagnétique exprimée en mètres.

I.10.5.2 Transmission Infrarouge

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 liaison : les liaisons de valence (axes de liaison entre atome) et les liaisons 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.

μ : masse réduite des vibrateurs (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 (μ grand) avec des liaisons faibles à caractère ionique (f petit) [26].

Dans les verres, la limite de transition infrarouge est appelée coupure multiphonon [37].

Références Bibliographiques

- [1]. René Vacher Laboratoire des Verres, U.M.R. CNRS 5587 Université de Montpellier 2,
- [2]. V.M. Goldschmidt, Skrifter Norske Videnskaps Akad. (OSLO) I. Math. naturwiss. Kl. Nr8,7, 156, (1926).
- [3]. W. H. Zachariasen, "Atomic Arrangement in Glass", J. Am. Chem. Soc- 54 (1932) 3841-51.
- [4]. M. Poulain, modèle lacunaire du verre et dévitrification, calorim. Anal. thème.28, 311(1997).
- [5]. STANWORTH J.E.J.Soc.Glass Technol, 30, 54T, (1946), 32, 54T, 366T, (1948), 36, 217T, (1952)
- [6]. SUN K.H.J.Am.Cer.Soc, 30,277, (1947).
- [7]. RAWSON H. Dans C. R.IV. Congrès International du verre, Paris. Imp. Choix Paris, (1956).
- [8]. B. Dubois, Thèse, Université de Bordeaux I, (1984).
- [9]. M. Imakoa, H. Hasegawa, Phys. Chem. Glasses, 21 2 (1980) 67.
- [10]. C. J. Prebende, J. Cottrant, B. Dubois, J. J. Videau, J. Portier, Revue de Chimie Minérale, t23 (1986) 231.
- [11]. M. Poulain, M. Poulain, J. Lucas et P. Brun : Mat. Res. Bull. 10, 243-246 (1975).
- [12]. J. Portier, Les matériaux non cristallins.
- [13]. M. Poulain, Glass Systems and Structures, A Comyns ed, Wiley et Sons (1989) 11-48.
- [14]. J. J. Videau, J. Portier, B. Piriou, Revue de Chimie Minérale, t16 (1979) 393.
- [15]. J. J. Videau, J. M. Dance, J. Portier, B. Dubois, Revue de Chimie Minérale, t23 (1986)789
- [16]. Jerzy Zarzycki, Vch, New York 1991 Materials Science and Technology Volume 9, Glasses and Amorphous Materials.
- [17]. K.A.C.Richardson, J, M.Mckinley, B.Lawrence, A.Villeneuve,Comparison of nonlinear optical properties of sulfide glasses in bulk and thin film form. A être publiée dans Opt .mat (1997).
- [18]. E. Kordes, Z. Phys. Chem., B 43 (1939) 173-90.

- [19]. W. A. Hedden et B. W. King, *J. Am. Ceram. Soc.* 39 (1956) 218.
- [20]. H. Hasegawa, M. Sone, M. Imaoka, *Phys. Chem. Glasses*, 19, 28 (1978).
- [21]. J.P. Miller, C.A. Cody, *Spectrochimica Acta*, 38 A, 555 (1982).
- [22]. J.K. Bednarik, J.A. Neely, *Glastechn, Ber.*, 6, p. 126 (1982).
- [23]. A. Winter, *Verres Refract.*, 36 (1982) 353. brevet francais n°1544060(18decembre, 1967).
- [24]. M. M. Ahmed et D. Polland, *Glass Techn*, 28 (1987) 141.
- [25]. M. P. Glémot, Thèse de l'université de Rennes, (1999).
- [26]. M. Legouera, Thèse de l'université d'Annaba.
- [27]. H. Scholze, "Le verre -Nature, structure et propriétés" Institut du Vere, Paris, P.36, 179.
- [28]. B.V.R. Chowdari, S.K. Akhter, *Solid State Ionics*, 25 (1987) 109.
- [29]. M. Poulain, *J. Non Cryst. Solids*, 56 p.1 (1983).
- [30]. KIRK-OTHMER. – *Encyclopedia of chemical technology*, 3e éd., vol. 3. New York, John Wiley, pp. 107-108.
- [31]. SAX N.I. – *Dangerous properties of industrial materials*. New York, Londres, Van Nostrand Reinhold Company, 1979, p. 385.
- [32]. PASCAL P. – *Nouveau traité de chimie minérale*. Paris, Masson et Cie, 1958, pp. 592-597
- [33]. B. Dubois, H. Aomi, J.J. Videau, J. Portier, P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.*, 19, (1984) 1317-1323.
- [34]. Renato. E. de Araujo, Cid B. de Araújo, G. Poirier, M. Poulain, Y. Messaddeq, *Appl. Phys. Lettr.*, 81, 25 (2002), 4694-4696.
- [35]. F. Rahal, Mémoire Magister, Université de Biskra (2006).
- [36]. N.P.Goldstein and K.H.Sun, *Amer. Ceram. Soc. Bull.* 58(1979) 1182.
- [37]. G. Poirier, Thèse de l'université de Rennes 1(2003).