

Université Mohamed Khider – Biskra

Faculté des Sciences Exactes et des

Sciences de la Nature et de la Vie

Département : Sciences de la Matière

Réf :.....

جامعة محمد خيضر - بسكرة



جامعة محمد خيضر بسكرة

كلية العلوم الدقيقة وعلوم الطبيعة والحياة

قسم: علوم المادة

المرجع:.....

Thèse présentée en vue de l'obtention du diplôme de :

Doctorat en sciences en : Physique

Option : Sciences des Matériaux

Elaboration et caractérisation des verres d'oxydes à indice de réfraction complexe pour application dans l'optique non linéaire.

Présentée par :

Mourad BAAZOUZI

Soutenue publiquement le : 30/09/2014

Devant le jury composé de :

MEGHEZZI	AHMED	Professeur	Président	Université de BISKRA
SOLTANI	MOHAMED TOUFIK	Professeur	Rapporteur	Université de BISKRA
JOHANN	TROLES	Professeur	Co-rapporteur	Université de RENNE 1
BOUDINE	BOUBEKEUR	Professeur	Examineur	Université de CONSTANTINE
BAHLOUL	DERRADJI	Professeur	Examineur	Université de BATNA

Remerciement :

Ce travail de thèse est le résultat d'une collaboration scientifique bilatérale entre le laboratoire Verres et Céramiques de l'université de Rennes1, sous la direction du Professeur Johann Troles et le laboratoire de physique photonique et nanomatériaux multifonctionnels de l'Université de Biskra, Sous la direction de Soltani Mohamed Toufik. Je souhaite exprimer ma profonde gratitude aux deux institutions dont chacune a joué un grand rôle me permettant ainsi de mener à bien ces travaux.

D'abord, je tiens à remercier Professeur Marcel Poulain pour m'avoir accepté dans son laboratoire ainsi que sa précieuse aide et sa complète disponibilité tout au long des stages courts durés de recherche.

Je remercie vivement le Professeur Johann TROLES de la confiance qu'il m'a accordée en m'accueillant au sein de son laboratoire durant toute la période de mon détachement, pour sa grande disponibilité sans limite, pour ses conseils scientifiques et ses encouragements, leurs bonnes humeurs et leurs gentillesse.

Je tiens à exprimer les remerciements les plus grands au Professeur Mohammed Toufik SOLTANI, qui m'a offert l'opportunité d'effectuer ce travail de doctorat, pour sa disponibilité, ses compétences, sa rigueur et surtout pour le soutien et la confiance qu'il m'a accordés en m'intégrant dans son équipe de recherche.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur Ahmed MEQHÉZZO, professeur et directeur de laboratoire chimie appliquée de l'Université de Biskra, d'avoir accepté la présidence de mon jury de thèse.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Messieurs : Boubekeur Boudine professeur à l'université de Constantine et Derradi Behloul professeur à l'université de Batna qui ont accepté d'évaluer mon travail de thèse et participer au jury.

Je remercie aussi chaleureusement toute l'équipe du laboratoire verre et céramique de l'université de Rennes1.

Un grand merci également à Vincent Burgand du laboratoire « LARMAUR » de l'université Rennes1 pour l'accueil et sa gentillesse.

Je suis également reconnaissant à mes nombreux amis(es). Je ne saurais les citer tous, non qu'ils ne soient pas présents individuellement à mon esprit, mais l'accumulation de noms rend impersonnel le remerciement.

Merci à tous ceux dont il m'a été offert de croiser la route et à tous ceux qui ont aidé à la contribution de ce travail et que j'ai malencontreusement oubliés ici.

Enfin, je tiens à remercier ma famille pour leur inconditionnel soutien moral.

Sommaire

Introduction générale.....	-1-
Chapitre I. Généralités sur les verres.	
I.1 Introduction	-4-
I.2 Définition du verre.....	-5-
I.3 Transition vitreuse	-6-
I.4 Conditions de la formation vitreuse	-8-
I.4.1 Théories structurales	-8-
I.4.1.1 Critère de Goldschmidt	-8-
I.4.1.2 Critère de Zachariasen	-8-
I.4.1.3 Critère basées sur la force de liaison	-12-
I.4.2 Critère cinétique.....	-15-
I. 5 Les grandes familles de verres.....	-16-
I.5.1 Les verres d'oxydes	-16-
I.5.2 Les verres de chalcogénures.....	-17-
I.5.3. Les verres de fluorures	-19-
I.5.4 Les verres d'halogénures.....	-21-
I.5.5 Les verres de chlorure	-21-
I.5.6 Les verres métalliques	-22-
Bibliographie.....	-24-
Chapitre II: Techniques Expérimentales de caractérisation	
II.1 Introduction	-29-
II.2 Analyse calorimétrique différentielle à balayage –DSC-.....	-29-
II.2.1 Présentation.....	-29-
II.2.2 Principe expérimental de mesure de Tg, Tx, Tp, Tf.....	-31-
II.3 Dilation thermique linéaire.....	-33-
II.3.1 Présentation	-33-

Sommaire

II.3.2 Principe expérimental de mesure de α	-35-
II.4 Masse volumique	-36-
II.4.1 Présentation	-36-
II.4.2 Principe expérimental de mesure	-36-
II.4.2.1 Méthode de pycnomètre	-36-
II.4.2.2 Méthode de poussée d'Archimède	-37-
II.5 Microanalyse chimique	-37-
II.6 Microdureté Vickers	-38-
II.6.1 Présentation	-38-
II.6.2 Principe expérimental de mesure	-39-
II.7 Modules élastiques.....	-41-
II.7.1 Présentation.....	-41-
II.7.2 Principe expérimental de mesure.....	-41-
II.7.3 Matériel utilisé.....	-43-
II.7.4 Principe de fonctionnement et de l'enregistrement d'échos.....	-43-
II.7.5 Détermination et mesure des vitesses longitudinales et transversales.....	-44-
II.8 Transmission optique.....	-47-
II.8.1 détermination de la fenêtre optique.....	-47-
II.8.2 Mise en œuvre.....	-49-
II.8.3 Calcul de la longueur d'onde associée au gap optique	-49-
II.9 Indice de réfraction linéaire.....	-50-
II.9.1 Définition.....	-50-
II.9.2 Mesure de l'indice de réfraction.....	-51-
Bibliographie.....	-54-
Chapitre III: Nouveaux systèmes vitreux à base d'oxyde d'antimoine Sb₂O₃	
III.1 Introduction.....	-55-
III.2 Historique des verres d'oxyde d'antimoine.....	-56-
III.3 Structure.....	-57-

Sommaire

III.4 La Transition thermique Sénarmontite-Valentinite.....	-58-
III.5 Synthèse des verres.....	-59-
III.5.1 Produits de départ.....	-59-
III.5.2 Choix du creuset.....	-60-
III.5.3 Mode opératoire.....	-60-
III.6 Exploration des domaines vitreux.....	-61-
III.6.1 Systèmes Binaires.....	-61-
III.6.2 Systèmes Quaternaires.....	-63-
III.7 Analyse chimique.....	-65-
III.8 Analyse thermique.....	-69-
III.8.1 Résultats.....	-70-
III.8.2 Discussion.....	-74-
III.9 Conclusion.....	-75-
Bibliographie.....	-76-
Chapitre IV : Propriétés physique et optique des verres des systèmes quaternaires Sb_2O_3-$10M_2O$-WO_3-PbO (M : K, Na et Li)	
IV.1 Introduction.....	-79-
IV.2 Masse volumique.....	-79-
IV.3 Coefficient de dilatation thermique (TMA).....	-82-
IV.4 Micro-dureté Vickers.....	-86-
IV.5 Modules élastiques.....	-88-
IV.6 Propriétés optiques.....	-93-
IV.6.1 Transmission UV-Visible.....	-94-
IV.6.2 calcul du gap optique.....	-96-
IV.6.3 Transmission infrarouge.....	-99-
IV.6.4 Indice de réfraction.....	-102-
IV.7 Conclusion.....	-104-
Bibliographie.....	-105-

Sommaire

Chapitre V : Purification et fibrage

V.1 Introduction.....	-108-
V.2 Synthèse des verres.....	-108-
V.2.1 Exploration des domaines vitreux.....	-109-
V.2.2 Propriétés thermiques.....	-110-
V.2.3 Propriétés optiques.....	-112-
V.3 Purification des verres.....	-113-
V.4 Synthèse du barreau.....	-117-
V.4.1 Mode opératoire.....	-118-
V.5 Fibrage des verres d'antimoine.....	-120-
V.5.1 Technique de fibrage.....	-120-
V.5.2 Description du fibrage.....	-121-
V.6 Mesures d'atténuation.....	-122-
V.7 Conclusion.....	-125-
Bibliographie.....	-126-
Conclusion générale.....	-127-

INTRODUCTION
GÉNÉRALE

Introduction générale :

Le mot « verre » représente à la fois une matière, à vocation artistique ou technologique et des objets, articles ménagers ou composants pour l'industrie.

Depuis la plus haute antiquité, les besoins de l'homme en matériaux vitreux n'ont pas cessé d'évoluer et de nos jours il est fait partie de notre vie quotidienne. Ses applications, innombrables, sont en perpétuelle évolution. Il est tellement présent autour de nous qu'on ne le remarque pas. Le verre est probablement la matière synthétique la plus ancienne de l'humanité. Au cours de ces dernières années, le verre n'a plus seulement été utilisé dans les domaines du bâtiment, du transport et de l'emballage. Il est devenu dans le domaine de l'optique un matériau à très forte valeur ajoutée (fibres optiques, guide d'onde). En effet, le verre est devenu un matériau incontournable en télécommunications, dans le transport de l'information.

Pour la majorité des applications concernées, les verres utilisés sont à base de silicates, borate et phosphates, spécialement adaptés afin de répondre aux spécifications. Pour certaines applications photoniques, les verres de cette gamme classique présentent des limites intrinsèques qui ne leur permettent pas de satisfaire les besoins. Tandis que les verres fluorés à base de Zirconium repoussent les limites de transmission dans l'infrarouge en raison de leur faible énergie de phonon et de leur large domaine de transparence, ils ne constituent pas pour autant un matériau universel. Les verres de chalcogénures présentent aussi quelques avantages, notamment une transparence dans la troisième fenêtre optique. Cependant leur tenue mécanique modeste et la difficulté à éliminer les impuretés absorbantes posent de réels problèmes.

Les verres d'oxydes de métaux lourds ou HMOG (Heavy Metal Oxide Glasses) présentent un ensemble de caractéristiques attrayantes : tenue mécanique, résistance chimique, un indice de réfraction plus élevé, fenêtre de transparence assez large et faible énergie de phonon. De plus, ils possèdent des propriétés optiques non-linéaires, et peuvent être utilisés comme matériaux pour l'optique active. Actuellement, beaucoup d'études ont été menées sur les verres de tellurites à base de TeO_2 ou des verres multi composants basés sur des oxydes de gallium, de bismuth, et de plomb.

Plus récemment, les recherches se sont orientées vers l'étude des verres riches en oxyde d'antimoine, verres déjà signalés depuis plusieurs années et qui touchent à des champs d'applications différentes de la science des matériaux. Ces verres se distinguent par des propriétés de photosensibilité, des caractéristiques optiques non linéaires. Ces dernières sont

liées à l'hyper polarisabilité de la paire libre de l'antimoine (III). On a aussi pu développer des vitrocéramiques transparentes contenant des nanoparticules de Sb métallique induisant un fort effet non linéaire.

Les travaux de notre actuelle thèse ont été réalisés dans le cadre d'une collaboration entre le laboratoire de physique photonique et nanomatériaux multifonctionnels de l'Université de Biskra et le laboratoire de Verres et Céramiques, UMR-CNRS 6226, Sciences Chimiques de Rennes (France). L'élaboration des échantillons ainsi que les caractérisations physiques, thermiques, spectroscopiques ont été effectuées dans cette UMR. Le C.M.E.B.A (le Centre de Microscopie Electronique à Balayage et micro-Analyse) et le laboratoire «LARMAUR» (mesures ultrason) ont également été sollicités.

Le présent travail porte sur l'exploration et la synthèse des nouveaux verres d'oxyde lourd à base d'oxyde d'antimoine. Nous nous sommes intéressés plus spécifiquement à la caractérisation physico-chimique des systèmes quaternaire $Sb_2O_3-M_2O-PbO-WO_3$ (M : K, Na et Li).

Le manuscrit s'articule autour de cinq chapitres : Le premier chapitre est consacré aux notions générales sur les verres. Il a pour but, de donner une vue d'ensemble sur ces matériaux, leurs propriétés, leurs structures et leurs classements. Le second chapitre regroupe les détails sur les techniques expérimentales utilisées dans ce travail. Au long du troisième chapitre nous avons exploré de nouveaux verres d'antimonite dans des systèmes quaternaires basés sur l'association de l'oxyde d'antimoine avec les oxydes de plomb et de tungstène et les oxydes d'alcalin (K_2O , Na_2O et Li_2O). Nous y exposons en détail les différentes étapes d'élaboration et de caractérisation primaire. Trois séries d'échantillons dans chaque système ont été choisie pour mettre en évidence l'effet de l'incorporation d'oxyde de plomb sur plusieurs propriétés physiques. Une analyse chimique par le MEB est faite sur les échantillons étudiés pour vérifier leurs compositions stœchiométriques. Les caractéristiques thermiques ont été effectuées par calorimétrie différentielle à balayage pour déterminer les températures caractéristiques de ces verres et suivre l'évolution des propriétés thermiques et de la stabilité suivant la composition vitreuse et particulièrement l'influence d'oxyde de plomb. Le quatrième chapitre présente une série d'analyses physiques mise en œuvre. Les caractérisations sont classées en deux catégories : mécanique (densité, dilatation, microdureté et module élastique) ; optique (transmission UV-visible et infrarouge, le gap optique et indice de réfraction). Dans le dernier chapitre, au premier lieu, nous avons étudiés les propriétés optiques des verres des systèmes ternaires $Sb_2O_3-M_2O-PbO$ (M : K, Na et Li). En deuxième

Introduction Générale

temps, nous avons réalisés différents processus de synthèse pour obtenir des verres de haute qualité optique. Et enfin, nous avons procédé au premier fibrage d'un verre purifié.

Enfin, la thèse est clôturée par une conclusion générale qui soulignera tous les résultats les plus marquants de ce travail.

CHAPITRE I

I.1 Introduction :

Le verre naturel a existé tôt sur terre et a été formé à partir de la solidification rapide de la roche fondue pendant les éruptions volcaniques et impacte de météorites. L'obsidienne est la première roche qui constitue le verre naturel. Depuis plus de 100 000 ans l'humanité l'avait utilisé pour se servir à la confection de pointe de flèche et des couteaux [1].

La fabrication du verre a été mise au point, il y a près 5 000 ans, ou l'on raconte l'histoire d'un marchand phénicien qui mélangea du sable et de nitrate de sodium pour la construction d'un foyer. Sous l'action de la chaleur les deux produits, se mirent à fondre et il eut la surprise d'obtenir un matériau translucide après solidification. C'était la naissance du premier verre artificiel [2].

Les plus anciens objets en verre produits par l'homme ont été découverts en Egypte, à environ 3000 ans avant J-C. les verres ainsi fabriqués sont de type silico-sodo-calcique, obtenus en fondant un mélange de sable et d'alcalins. Ces derniers sont des cendres végétales marines [3].

Au début les verres ont été taillés sous forme de perle, mais c'est vers 1500 ans avant J-C que la production des récipients a commencé. Ils étaient obtenus en formant un noyau en sable qui était enduit de potasse puis vitrifié superficiellement. Après refroidissement le noyau était éliminé.

L'industrie verrière s'est propagée au fil de siècles à travers les nations; elle apparaît en Syrie et en Mésopotamie jusqu'au 9^{ème} siècle avant J-C ; puis en Grèce vers la même époque. Quatre siècles plus tard, elle atteignait Venise.

Sur le plan technique c'est l'invention de soufflage qui a mis fin au façonnage de verre par un noyau central, probablement en Phénicie (vers 50 avant J-C) [4].

Du 10^{ème} au 17^{ème} siècle Venise a dominé l'art verrier, puis des groupes de Lorraine et Normandie se sont installés en Angleterre où le chauffage de fours était réalisé avec du charbon.

La technique verrière s'est développée en France à l'époque de Louis XIV [5].

De nos jours le verre est omniprésent dans la vie quotidienne et présente l'intérêt majeur d'être utilisé dans les différents secteurs stratégiques à savoir le bâtiment, transport,

éclairage, industrie chimique, etc. la maîtrise des techniques stratégiques industrielles par l'automatisation et l'optimisation des procédés assurent la pureté, l'homogénéité et les propriétés visées du produit vitreux.

Une large gamme de verres spéciaux a été constituée pour fabriquer des lunettes de correction visuelle et les différentes lentilles des microscopes, télescopes, les jumelles et les caméras infrarouges. Au moyen des fibres [6-14] de verres l'humanité a réalisé de grand progrès dans la technologie de télécommunication, la médecine et les détecteurs de pollution. Des verres dopés aux lanthanides sont devenus de bons candidats pour l'amplification optique et l'émission LASER, sous forme de composants massifs, de guide d'onde planaires ou de fibre. On vise maintenant des applications plus fines des verres dans l'optronique et l'optique intégrée.

L'exploration de nouveaux matériaux vitreux suscite toujours l'attention des scientifiques pour améliorer les performances de ce type de matériau et ouvrir de nouvelles perspectives d'applications. Certaines classes de verres spéciaux comme celles obtenus à base d'éléments lourds, et plus particulièrement les verres d'antimonite constituent un axe de recherche porteur pour des applications en infrarouge et l'optique non linéaire.

I.2 Définition du verre :

Le mot verre peut prendre des significations variées. Si dans le langage courant ce terme sert à désigner un matériau fragile et transparent. Dans le langage scientifique, Le terme verre a une portée très vaste, alors qu'il est très difficile de le définir, on peut définir le verre avec deux façons :

- Une définition classique énoncée par R. Haas [15] s'énonce ainsi « On désigne par verre un liquide surfondu figé ». Si l'on tient compte de cette définition, on arrive à ignorer toute une classe de verres qui n'ont jamais été obtenus à partir d'un liquide.
- L'ASTM (American Society for Testing Materials) [16], définit le verre en tant que : « produit non organique, qui a été refroidi après la fusion en conditions sévères, toute en évitant la cristallisation ». Ceci exprime essentiellement la même chose que la définition précédente, puisqu'elle exclut les verres polymères.

Il est bien clair ainsi qu'on ne peut pas avoir une définition générale du verre par le concours des méthodes d'élaboration.

Une autre alternative définit le verre comme c'est : « un matériau solide, qui ne présente pas un ordre à long distance ». C'est-à-dire l'arrangement ne s'étale pas plus de deux à trois fois les dimensions de l'entité de base du verre. Cette définition est confirmée expérimentalement que ce soit par diffraction des rayons X, ou par microscopie électronique en transmission (TEM), mais elle porte un aspect arbitraire puisqu'elle dépend de la taille du motif de base [17].

En deuxième alternative : « le verre est un ensemble de tétraèdres partageants des sommets communs, et manquant de l'ordre à long distance ». Cet énoncé exprime bien le concept du réseau vitreux, et il s'applique pour certains verres d'oxydes notamment les silicates [18].

La dernière alternative décrit le verre comme « un solide non-cristallin présentant le phénomène de la transition vitreuse », l'état physique correspondant est appelé état vitreux. Cette définition n'impose aucune restriction quant à la manière dont est obtenu le matériau vitreux [5].

I.3 Transition vitreuse :

La manière classique de produire un verre consiste à refroidir un liquide suffisamment rapidement pour que la cristallisation n'ait pas le temps de se produire. Le comportement thermique du verre peut être décrit par l'évolution de variables thermodynamiques telles que le volume spécifique ou l'enthalpie en fonction de la température.

Lors du refroidissement, un liquide peut se trouver à une température inférieure à la température de fusion (T_f) dans un état métastable de surfusion. Pour certains d'entre eux, cet état de surfusion peut s'établir sur un grand intervalle de température.

La figure I.1 permet de comprendre la formation d'un verre [5]. Partant de la phase liquide haute température, le volume molaire V_M (ou l'enthalpie H) décroît avec la température. A une température inférieure à la température de fusion, pour un traitement de durée infinie, le liquide sera transformé en un cristal dont le volume molaire (ou l'enthalpie) est bien plus faible que celui du liquide surfondu correspondant. Cependant, si le refroidissement est continu et rapide depuis l'état liquide stable jusqu'à très basse température, le liquide passe dans un domaine de température où il se trouve dans un état de surfusion. C'est cet état métastable qui va progressivement se figer pour donner naissance au verre à

température ambiante. Le passage continu du liquide surfondu au verre est appelé domaine de transition. La température de transition vitreuse T_g est définie comme l'intersection des courbes extrapolées à partir du liquide et du verre. Ce domaine s'étend sur un intervalle de température dépendant de la nature du verre et de la vitesse de refroidissement. Plus la vitesse de refroidissement est élevée et plus la transformation s'effectue à haute température.

L'inverse est vrai pour un refroidissement lent (figure 1.1b).

La variation du volume molaire du verre en fonction de la température est continue et pratiquement linéaire. Ainsi, le coefficient de dilatation thermique linéique est quasiment constant. C'est là une des propriétés du verre. A température ambiante (figure 1.1a), le verre présente un volume molaire supérieur à celui du cristal correspondant. Sa structure ouverte facilite la diffusion des espèces chimiques de faible taille.

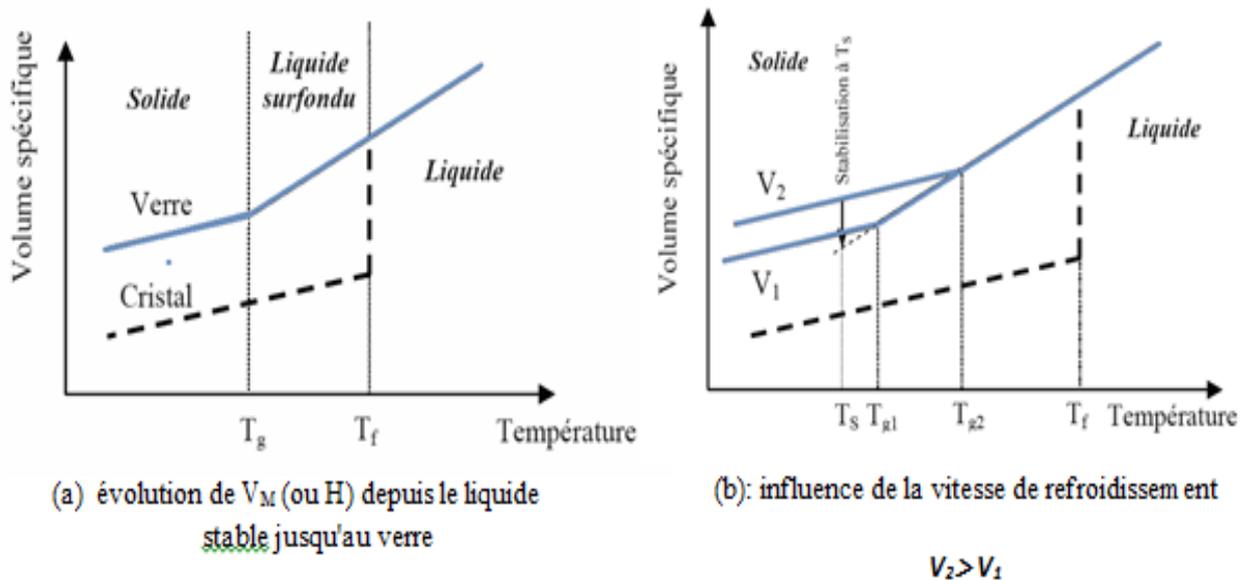


Figure 1.1 : Phénomène de transition vitreuse.

Le verre est dans un état métastable ou hors équilibre. Il se distingue du cristal par deux aspects essentiels : Un aspect thermodynamique caractérisé par un excès d'énergie et un aspect géométrique caractérisé par une absence d'ordre à longue distance, même s'il apparaît toutefois une conservation de l'ordre à courte portée.

En revenant au problème de la définition de l'état vitreux, on peut alors redéfinir le verre : « Le verre est un solide non cristallin caractérisé par le phénomène de transition

vitreuse. »

I.4 Conditions de la formation vitreuse :

De nombreuses études ont été faites pour expliquer l'aptitude à la formation vitreuse. On peut les classer en deux catégories : les unes fondées sur des concepts structuraux, qui font appel à la distribution spatiale des atomes ainsi que leur force de liaisons. D'autres critères basés sur des considérations cinétiques occultent complètement l'aspect structural et constituent la deuxième classe [19].

I.4.1 Théories structurales :

Vu la grande diversité des substances formant des verres, il est difficile de trouver des critères généraux qui peuvent s'appliquer pour tous les cas, mais chacune des règles a ses propres limites [20].

I.4.1.1 Critère de Goldschmidt :

En 1926, Goldschmidt a étudié la structure des verres d'oxydes inorganiques [21]. Il a développé sa théorie sur la formation vitreuse pour un oxyde simple de type M_mO_n (M le cation). Il a également considéré que la formation vitreuse est possible si le rapport des rayons atomiques r_a/r_c est compris entre 0.2 et 0.4 ou r_a et r_c sont respectivement les rayons ioniques de l'anion et de cation [22]. Cette condition est satisfaite pour les oxydes SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 et GeO_2 ; et par suite pour BeF_2 . En cristallographie le rapport $0.2 < r_a/r_c < 0.4$ implique une structure tétraédrique avec 4 anions aux coins. Par conséquent Goldschmidt a affirmé que cet arrangement tétraédrique est nécessaire pour la formation vitreuse. Mais cette condition n'est plus applicable pour certains cas, par exemple l'oxyde BeO impossible de le vitrifier [5].

I.4.1.2 Critère de Zachariasen :

Six ans après, Zachariasen et al [23] ont développé la théorie de Goldschmidt et produit peut-être le papier le plus cité en science de verre. L'hypothèse de Zachariasen repose sur le constat : La différence d'énergie entre un verre et un cristal de même composition étant très faible. A noter que les cristaux de silicate, qui forment aisément des verres, ont des structures de réseau au lieu de l'emballage-fermé de l'arrangement tétraédrique décrit par Goldschmidt. En postulant que les polyèdres de l'oxygène trouvés dans les cristaux

d'oxyde seraient également présents dans les verres, Zachariasen a formé le concept d'une structure aléatoire continue de réseau pour un verre, avec l'arrangement structural périodique empêché par des orientations aléatoires.

Celles-ci peuvent être réalisées par des variations des angles et des longueurs d'attache, ou par la rotation des unités structurales (Figure 1.2).

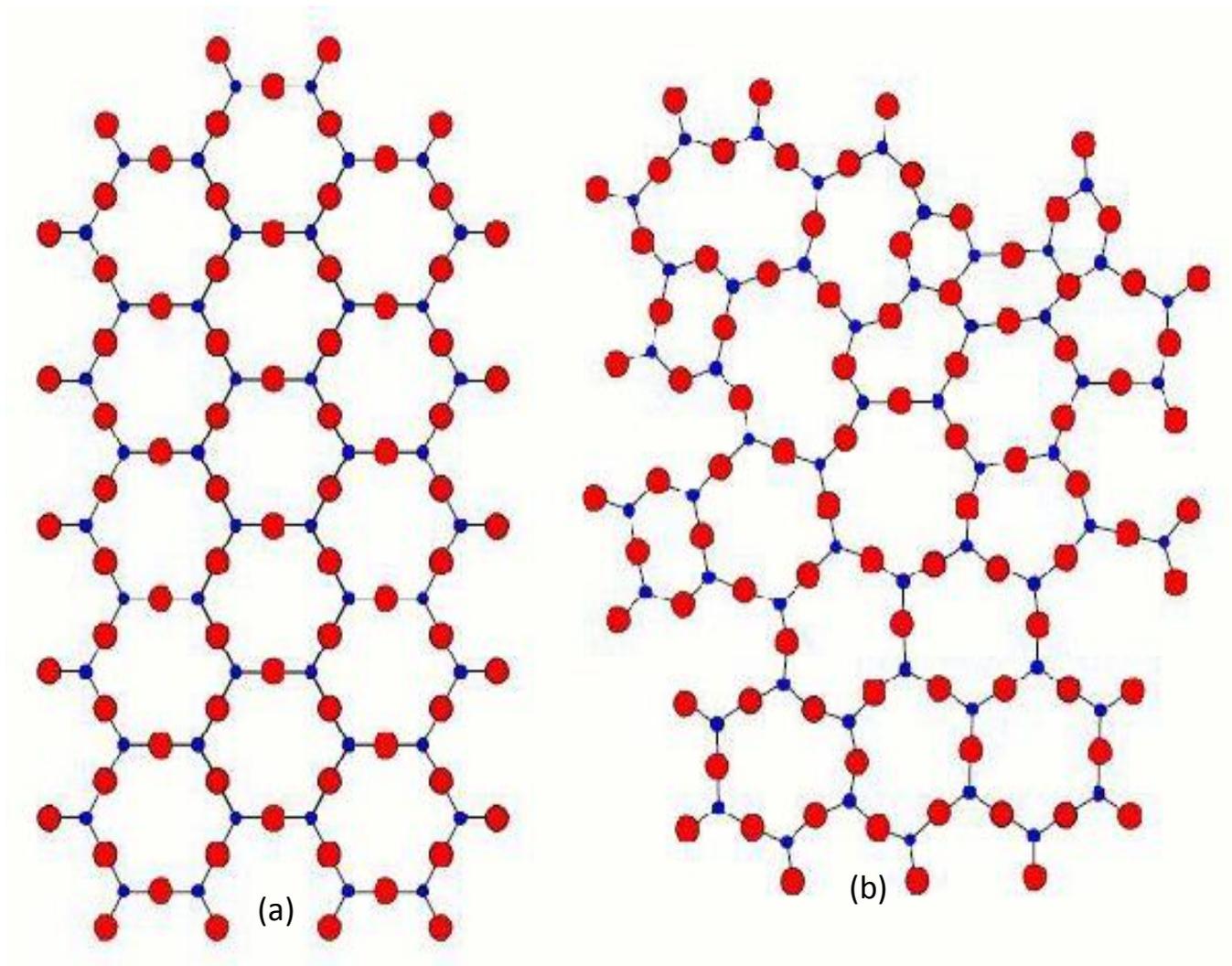


Figure I.2 : Représentation bidimensionnelle (a) la structure de la silice cristalline et (b) d'un verre silicaté selon Zachariasen. (1932) [5].

Zachariasen a également proposé un ensemble de règles pour tenir compte de cette structure :

- 1- Le nombre d'atomes d'oxygène entourant n'importe quel cation donné doit être petit.
- 2- Aucun atome d'oxygène ne doit être lié à plus de deux cations.

- 3- Les polyèdres formés par les oxygènes doivent avoir en commun uniquement leurs sommets et non leurs arêtes ou leurs faces.
- 4- Au moins trois sommets de chaque polyèdre doivent être partagés avec d'autre polyèdre. Ces conditions sont remplies par des oxyde de types M_2O_3 , MO_2 et M_2O_5 ; et pratiquement a été confirmé par l'existence des verres de B_2O_3 , As_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 et P_2O_5 .

Concernant les systèmes à plusieurs constituants d'oxydes tels que le binaire M_2O-SiO_2 la situation évolue d'une manière spectaculaire. A titre d'exemple l'addition de Na_2O-SiO_2 a pour effet séparation des motifs $\equiv Si-O-Si \equiv$ [24] représenté sur la figure.I.3.

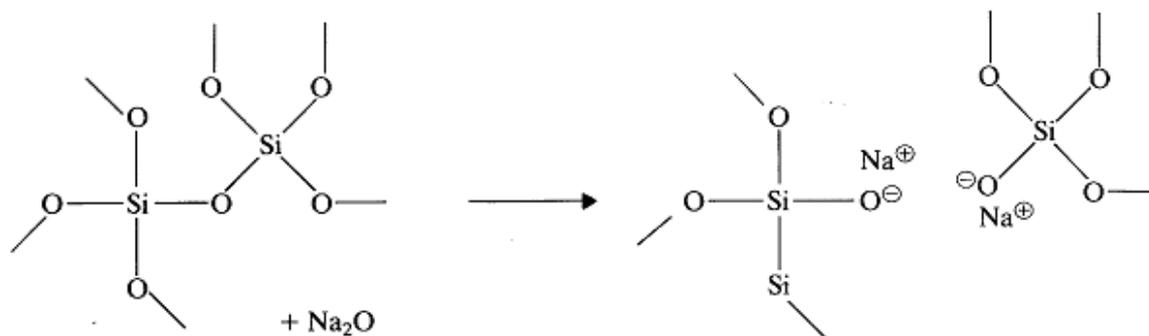


Figure I.3 : Illustration schématique de l'effet de l'addition d'oxyde alcalin (exp Na_2O) à la silice [16].

Le modèle de Zachariasen-Warren [25] représente schématiquement à la figure I.4 a dominé pendant plusieurs décennies la science du verre et constitue encore la référence habituelle.

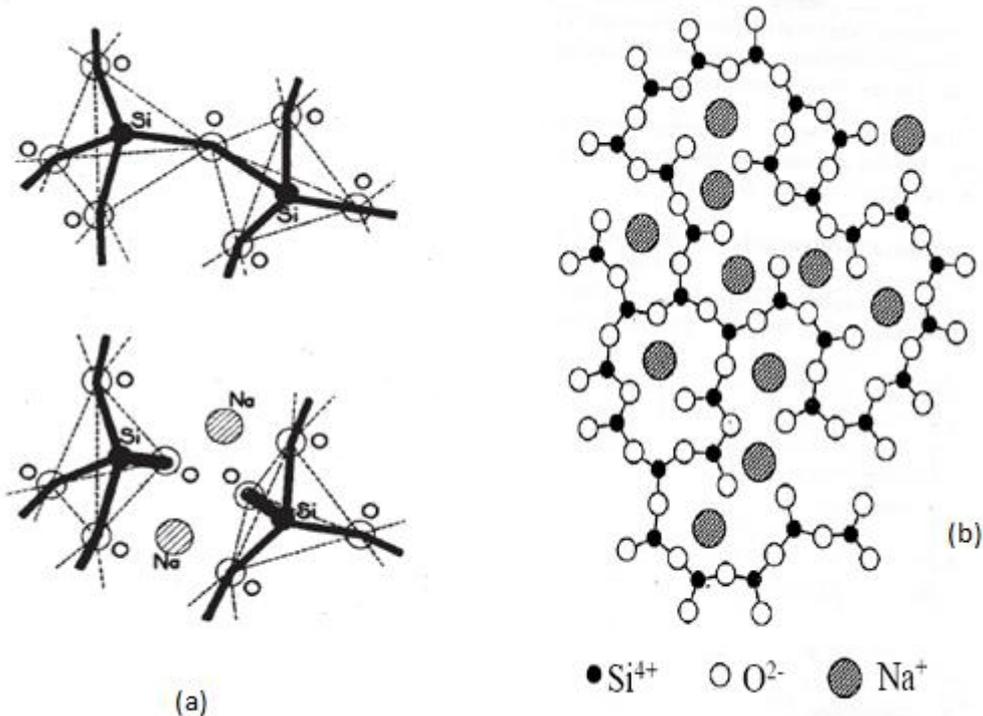


Figure I.4 : (a) Rupture d'une liaison Si-O-Si par le sodium (b) Modèle du réseau continu désordonné de Zachariasen-Warren [23, 26-29].

Dans les verres de silice pure, tous les ions O^{2-} qui sont liés à deux cations Si^{4+} , s'appellent des oxygènes pontant. L'insertion de l'oxyde Na_2O coupe la liaison, et les ions O^{2-} ne partageant plus qu'une seule liaison avec Si^{4+} s'appellent oxygène non pontant. Dans ce cas la silice joue le rôle d'un formateur de réseau, tandis que Na_2O agit tant que modificateur de réseau. Certains oxydes jouent suivant le cas le rôle d'un formateur ou d'un modificateur, on les appelle oxyde intermédiaires.

Zachariasen a classé les oxydes selon leurs caractères ; comme le montre le tableau.I.1

Le modèle de Zachariasen souffre de nombreuses exceptions, notamment les verres d'oxydes à base de coordination octaédrique comme les verres de titanates, ou encore des coordinance plus complexes comme les tellurites.

Formateur	Modificateur	Intermédiaire
SiO ₂	Li ₂ O	Al ₂ O ₃
GeO ₂	Na ₂ O	PbO
B ₂ O ₃	K ₂ O	ZnO
P ₂ O ₅	CaO	CdO
As ₂ O ₃	BaO	TiO ₂
V ₂ O ₅		

Tableau I.1 : classification des oxydes selon leur caractère : formateur, modificateur ou intermédiaire selon Zachariasen [23].

I.4.1.3 Critère basées sur la force de liaison :

Smekal [30] a estimé que la présence de liaisons mixtes est nécessaire pour obtenir un désordre. L'introduction du désordre ne peut se faire ni pour des liaisons purement covalentes hautement directionnelles et trop rigides, ni pour des liaisons ioniques ou métalliques dénuées de caractère directionnel. Stanworth [31, 32] indique l'existence d'une corrélation entre l'aptitude à la vitrification d'un oxyde et le degré de covalence de la liaison cation-oxygène. Il a obtenu la même classification en se basant sur des critères d'électronégativité (tableau I.2), remarquant que les cations formateurs présentaient une plus forte électronégativité que les cations modificateurs.

Cette idée a été développée encore plus par Sun [33] et complétée par Rawson [34] ; d'après Sun pour qu'un liquide d'oxyde puisse conduire à un verre par trempe, il faut que dans le liquide les atomes soient déjà arrangés en entités polymérisées avec des liaisons suffisamment solides pour empêcher tout réarrangement atomiques vers une structure cristalline. Sun a estimé la rigidité de la liaison M-O par la force F donné par :

$$F = E_d / N_c$$

Groupe I (F)		Groupe II (I)		Groupe III (M)	
Elément	Electronégativité	Elément	Electronégativité	Elément	Electronégativité
B	2,0	Be	1,5	Mg	1,2
Si	1,8	Al	1,5	Ca	1,0
P	2,1	Ti	1,6	Sr	1,0
Ge	1,8	Zr	1,6	Ba	0,9
As	2,0	Sn	1,7	Li	1,0
Sb	1,8			Na	0,9
				K	0,8
				Rb	0,8
				Cs	0,7

Tableau I.2 : Classification des oxydes selon leur électronégativité par rapport à l'oxygène d'après Stanworth [31, 32].

Où E_d l'énergie de dissociation de l'oxyde M_mO_n cristallin en ses éléments à l'état vapeur et N_c la coordinance de M dans M_mO_n cristallisé.

Selon la valeur de F , les oxydes sont classés autant que formateurs si ($F \geq 80$ kcal/mol), modificateurs ($F \geq 60$ kcal/mol) et intermédiaires ($60 \leq F \leq 80$ kcal/mol).

Tableau I.3 donne la force de liaison de quelques oxydes.

Dans l'utilisation de ce critère, il faut que toutes les liaisons soient de même types. Si on l'appliquait à CO_2 par exemple, on trouverait pour la force de liaison C-O : 120 kcal/mol ; or les molécule de CO_2 ne forment pas de verre (la force de liaison C-O ne compte pas devant les faibles forces de Van der Waals intermoléculaires) [5].

Rawson modifia cette force en divisant la force de liaison F par la température de fusion de M_mO_n T_f pour tenir compte du fait qu'un oxyde vitrifiera d'autant plus facilement

que l'énergie thermique à éliminer par temps sera faible, limitant ainsi les possibilités de réarrangement par diffusion.

M dans MO _x	Valence	Energie de dissociation E_d (kcal/mole)	Nombre de coordination Z	Force de Liaison $F = E_d/N_c$ (kcal/mole)
Formateurs				
B	3	356	3	119
Si	4	424	4	106
B	3	356	4	89
P	5	442	4	111
V	5	449	4	112
As	5	349	4	87
Sb	5	339	4	85
Zr	4	485	6	81
Intermédiaires				
Ti	4	435	6	73
Al	3	317-402	6	53-67
Th	4	516	8	65
Be	2	250	4	63
Zr	4	485	8	61
Modificateurs				
Sc	3	362	6	60
La	3	406	7	58
Y	3	399	8	50
Sn	4	278	6	46
Ga	3	267	6	45
In	3	259	6	43
Th	4	516	12	43
Mg	2	222	6	37
Li	1	144	4	36
Zn	2	144	4	36
Ba	2	260	8	33
Ca	2	257	8	32
Sr	2	256	8	32
Na	1	120	6	20
K	1	115	9	13
Rb	1	115	10	12
Cs	1	114	12	10

Tableau I.3 : Force de liaison de quelques oxydes d'après Sun [35].

I.4.2 Critère cinétique :

De manière simple, on peut dire que le verre sera obtenu si, lors du refroidissement, des cristaux ne sont pas apparus. Thermodynamiquement, à partir d'un état métastable, un cristal stable apparaît si des germes se sont développés. Les deux étapes de germination et de croissance sont requises pour faire croître un cristal.

Les courbes de vitesse de germination (ou vitesse de nucléation) I (nombre de germes par unité de volume et de temps) et de vitesse de croissance U sont théoriquement calculées en fonction de la température à partir de données thermodynamiques et des énergies d'activation de diffusion. Bien que ces vitesses ne soient pas exprimées dans les mêmes unités puisque la vitesse de croissance est une longueur par unité de temps, il est commode de les reporter sur un même graphique en fonction de la température. La Figure 1.5 représente deux cas extrêmes concernant l'emplacement des courbes sur l'espace température.

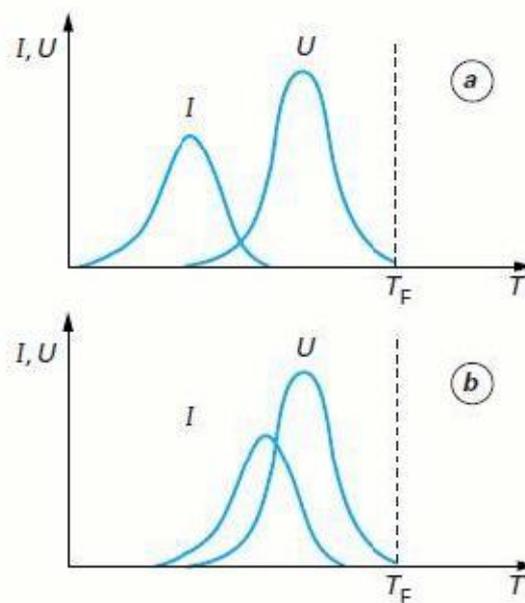


Figure 1.5 : Evolution de la vitesse de nucléation et vitesse de croissance en fonction de la température.

Les vitesses de germination comme les vitesses de croissance sont maximales pour une température donnée. À très basse température, la diffusion atomique étant très faible, un

germe ne peut ni se former, ni croître. Le maximum de la vitesse de croissance est généralement localisé vers les hautes températures.

A la température de fusion T_f la vitesse de croissance est nulle. Si les courbes de germination et croissance empiètent l'une sur l'autre (Figure 1.5b) dans un grand domaine de température, alors, tout germe formé croît de manière instantanée pour donner naissance à un cristal de taille conséquente. Au contraire, si les courbes sont nettement séparées (Figure 1.5a), au refroidissement, le liquide surfondu passe tout d'abord dans un domaine de température où la croissance de germes serait possible mais ces germes n'ont pu se former. À plus basse température, les germes apparaissent, mais leur croissance est interdite puisque la vitesse de croissance est nulle. Aucun cristal ne sera formé.

Bien que qualitativement d'intérêt, cette approche ne traduit pas le fait que la formation du verre dépend de la vitesse de trempé, c'est-à-dire de la vitesse avec laquelle le matériau traverse les domaines de nucléation et de croissance [36].

I.5 Les grandes familles de verres :

Les compositions verrières sont ajustées en fonction de l'usage auquel elles sont destinées, en tenant compte à la fois des performances obtenues et des prix de revient. On distingue, selon le domaine d'applications, plusieurs grandes familles.

I.5.1 Les verres d'oxydes :

Les verres d'oxydes sont historiquement les plus anciens, et industriellement les plus exploités et plus particulièrement les verres de silicates qui constituent 95% du tonnage des verres industriels. La silice est un formateur de verre de premier choix grâce à ses propriétés, telles que sa résistance aux agents chimiques (sauf HF) et sa résistance aux chocs thermiques de par un très faible coefficient de dilatation ($\sim 0.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). La silice possède en outre une bonne transparence dans l'ultraviolet. Mais son domaine de transparence dans l'infrarouge est limité par une importante énergie de phonons (1120 cm^{-1} pour la liaison Si-O [37]).

L'anhydride borique B_2O_3 donne également un verre au refroidissement et sa structure est à base d'unités triangulaires BO_3 . Mais à cause de sa mauvaise tenue à l'eau, il entre dans des compositions vitreuses avec d'autres éléments. C'est le cas également de l'anhydride phosphorique P_2O_5 qui de par son caractère hautement hygroscopique, est souvent associé à d'autres oxydes pour former un verre stable chimiquement.

Sa structure vitreuse est à base de tétraèdres distordus PO_4 dont l'une des quatre liaisons est double ($\text{P}=\text{O}$).

Des verres ont été obtenus par l'association de plusieurs formateurs cités précédemment, mais également par l'association avec d'autres oxydes (oxydes alcalins ou alcalino-terreux). Ces oxydes « modificateurs » améliorent souvent les propriétés des verres et élargissent leur domaine d'application.

C'est le cas du verre commercial silico-sodo-calcique ($\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$) qui constitue le verre à vitre. Na_2O abaisse la viscosité, diminue la résistance chimique (le verre $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ est soluble dans l'eau) et augmente le coefficient de dilatation. L'oxyde de calcium CaO améliore la résistance chimique des verres en diminuant leur solubilité.

Les oxydes « intermédiaires » peuvent également modifier les propriétés des verres. Par exemple, l'alumine Al_2O_3 améliore la résistance mécanique et chimique et diminue la tendance à la démixtion. L'oxyde de zinc ZnO augmente la dureté des verres.

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 GeO_2 [38], As_2O_3 [39], Sb_2O_3 [20], TeO_2 [40]. De tels verres possèdent un indice de réfraction plus élevé et une transmission dans l'infrarouge plus étendue jusqu'à 6- 7 μm [2]. Ils sont utilisés dans la mise en œuvre des instruments d'optiques (lentilles, objectifs), ou jouer le rôle de filtre (verre de protection), ou guides d'ondes pour la transmission des signaux, etc.

Lorsqu'ils sont dopés avec des terres rares, les verres d'oxydes lourds sont utilisés comme source laser ou comme amplificateur optique.

I.5.2 Les verres de chalcogénures :

Les verres de chalcogénures sont basés sur les éléments du groupe VI (S, Se, Te). Une multitude d'autres éléments peut entrer dans la composition des verres, ces éléments sont plutôt situés dans les groupes III (Ga, In), IV (Ge, Si), V (Sb, As) et VII (F, Cl, Br ou I).

Les verres de chalcogénures sont issus de travaux concernant la recherche de matériaux transparents dans l'infrarouge. Dans les années 1950, de nombreuses recherches se

sont intéressées aux verres à base de sélénium amorphe, de sulfure d'arsenic et de séléniure d'arsenic [41-44].

Puis au début des années 1960, de nouvelles recherches faisaient intervenir des éléments comme le germanium, l'arsenic, le phosphate, le tellure ou l'antimoine [45, 46] permettant la découverte de larges domaines vitreux et notamment dans les systèmes, Ge-As-S [47] et Ge-As-Se [48, 49]. Les recherches se sont ensuite plus concentrées sur la structure des verres et l'amélioration de leur transmission infrarouge. En effet, les verres présentaient des fortes bandes d'absorption liées à la présence d'eau, d'hydrogène et d'oxygène. L'amélioration des propriétés optiques est alors obtenue par diverses purifications des éléments de départ [50, 51].

Ces matériaux présentent des liaisons plus faibles que celles existant dans les oxydes ; des liaisons homopolaires et hétéro polaires peuvent coexister. La configuration électronique des éléments chalcogènes est s^2p^4 , 2 électrons p pouvant former des liaisons avec 2 voisins. La bande de valence est composée des électrons p non-appariés, tandis que la bande de conduction est composée des états d'anti-liaison des liaisons covalentes. Contenant des éléments plus lourds (S, Se, Te), ces verres sont plus denses que les verres oxydes. Le nombre de coordination, les forces de liaison et les angles de liaison montrent une structure ordonnée à courte distance (jusqu'au second plus proche voisin), proche du cristal correspondant. En revanche, la structure à moyenne distance est controversée : une structure quasi cristalline distordue ou un réseau continu aléatoire (Continuous Random Network structure) peuvent être envisagés.

Les verres chalcogénures sont, pour la plupart, opaques dans le domaine visible mais présentent une bonne transmission dans l'infrarouge. La coupure dans l'infrarouge atteint jusqu'à 20 μm . La plupart de ces verres contient les deux fenêtres de transparence atmosphérique, 3-5 μm et 8-12 μm . Ils présentent des indices de réfraction élevés et des énergies des phonons réduites. Les valeurs de leur gap optique se trouvent dans le domaine 1-3 eV. Les verres chalcogénures présentent des propriétés non linéaires très intéressantes (leur indice de réfraction non linéaire peut être jusqu'à 500 fois plus élevé que celui de la silice).

Actuellement les verres de chalcogénures sont exploités pour fabriquer des éléments d'optique de caméras infrarouge et sous forme de fibres optiques, pour transférer le rayonnement du laser CO_2 et pour la spectroscopie infrarouge à distance. Mais l'application la

plus remarquable de cette transition concerne les DVD-RW (digital versatile disc-rewritable) [52].

I.5.3 Les verres de fluorures :

Les verres fluorés, comme leur nom l'indique, sont formés d'un mélange de fluorures qui ont chacun un rôle déterminé : formation de verre, diminution de la température de transition vitreuse, affinageetc.

Les verres fluorés, constituent une classe complètement nouvelle de matériaux vitreux de par leur structure de verres minéraux non tétraédriques et de par leur faible énergie de phonons qui leur confère des propriétés physiques remarquables. Des études spectroscopiques [53, 54] ont permis de proposer un modèle basé sur une charpente tridimensionnelle, d'octaèdres MF_6 et de polyèdres plus riches en fluor MF_7 , MF_8 voir MF_{10} . Ces polyèdres partagent leurs sommets ou leurs arêtes. Le modèle structural commun à tous les verres fluorés est celui d'un empilement compact désordonné d'anions fluorure au sein duquel les cations viennent s'insérer de façon aperiodique [55].

Ces verres ont une zone de transmission optique qui s'étend de $0.3\mu m$ dans l'ultraviolet à $20\mu m$ dans l'infrarouge (voir figure I.6).

Les premiers verres fluorés connus depuis longtemps dérivent de BeF_2 [56] (Goldschmidt, 1927). Ils sont décrits comme les analogues de la silice. Heyne [57] a ensuite été le premier à signaler la présence de verres fluoro béryllates formés de l'association du BeF_2 avec des fluorures alcalins et alcalino-terreux. Ces verres ont été étudiés et développés plus systématiquement vers 1945 par K.H. SUN [58] qui l'amenait à décrire des nouveaux composés de fluorures d'aluminium, de plomb et d'éléments alcalino-terreux. D'autres auteurs ont repris ces travaux et confirmés que la substitution de béryllium par l'aluminium tend à diminuer les problèmes de résistance à l'humidité et de toxicité.

Le fluorure de Béryllium BeF_2 qui est un formateur de verre possède un réseau formé de tétraèdres BeF_4 . Malgré des propriétés optiques intéressantes telles qu'un faible indice de réfraction et une faible dispersion, les premiers verres de BeF_2 n'ont connu aucune application, en raison soit de la toxicité et du coût élevé de béryllium, soit de la forte tendance à la cristallisation des verres basés sur AlF_3 .

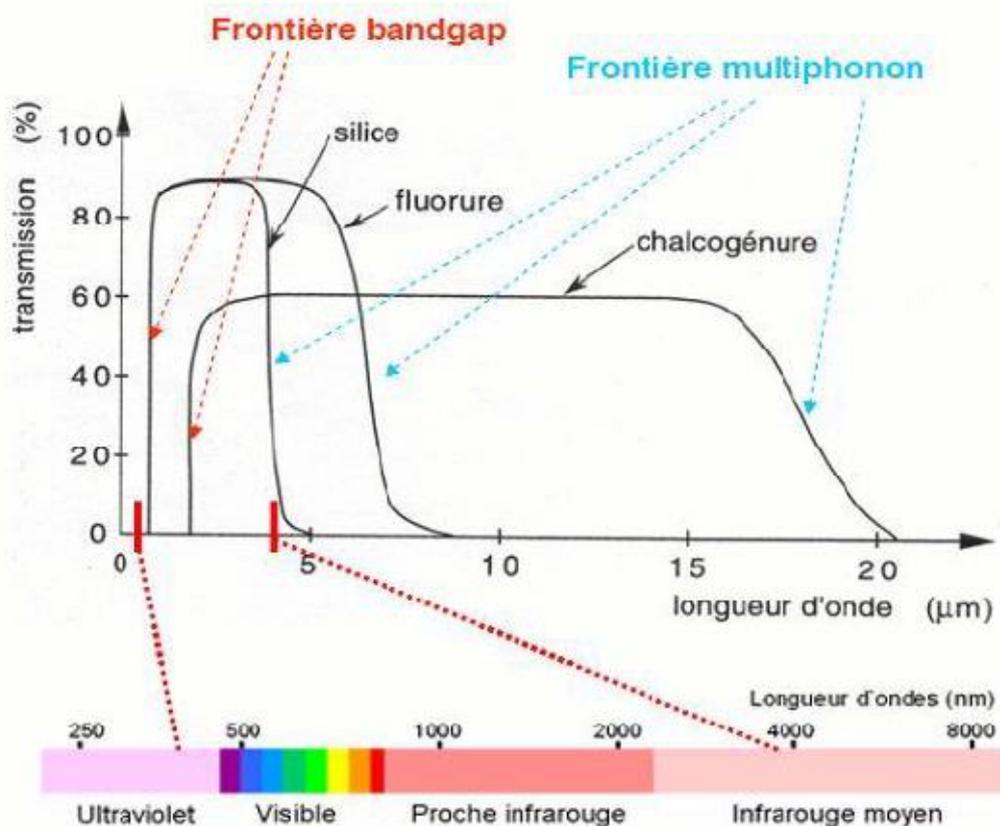


Figure I.6 : Spectres de transmission des trois grandes familles du verre : Oxydes, fluorures, et chalcogénures.

Depuis la découverte des verres à base de fluorure de zirconium par les frères Poulain en 1974 [59], des milliers de compositions vitreuses inédites ont été explorées et leur science n'a cessé de se développer jusqu'à ce jour.

Comme les oxydes les divers fluorures agissent en tant que formateurs de verre quand ils sont associés à des modificateurs ou des intermédiaires ; cependant un composé fluoré ne vitrifie jamais seul à l'exception du BeF_3 .

Les premiers verres ont été obtenus à partir des binaires $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2$ [59] auxquels on a incorporé des fluorures MF_n (MF_n = fluorure de thorium ou de terres rares). Le fluorure de zirconium agit comme vitrificateur en formant un réseau tridimensionnel par l'association de polyèdres ZrF_6 , ZrF_7 , ZrF_8 . L'ion Ba^{2+} brise la périodicité du réseau, et le troisième fluorure en augmente la stabilité thermodynamique. Dans ce cas le fluorure de baryum joue le rôle de modificateur. Ces verres n'ont aucun homologue sur le plan structural. Ils se caractérisent par un rapport anion/cation deux fois plus élevé que les verres d'oxydes. Les températures

caractéristiques sont, pour un verre standard, de 320°C pour la transition vitreuse, de 450°C pour la recristallisation et de 550°C pour la fusion. Ce sont des verres lourds, d'une densité moyenne de 4,5 à 5 g/cm³. Leur domaine de transparence optique s'étend, sans discontinuité, de 210 nm dans l'U.V. à 7500 nm dans l'I.R.

L'incorporation de plusieurs autres éléments dans le système précédent ZrF₄-BaF₂-MF_n a donné naissance à des verres multi composants très stables. C'est le cas des verres de fluorure de métaux lourd (HMFG) qui sont devenus depuis, le sujet des nombreuses études [60-64].

Le principal représentant de ces verres est le ZBLAN (53 ZrF₄-20 BaF₂- 4LaF₃-3AlF₃-20NaF) [65] remarquable par sa faible vitesse de refroidissement et sa très bonne stabilité thermique vis-à-vis de la dévitrification. Des dispositifs spéciaux dans le domaine médical et des fibres optiques ont été développés à partir de ces verres. [66,67].

I.5.4 Les verres d'halogénures :

Les verres à base d'halogénures (fluorures, chlorures, bromures, iodures) transmettent plus loin dans l'infrarouge que les verres d'oxydes. Cette limite spectrale de transparence dépend des énergies de vibration moléculaire du réseau. En remplaçant l'oxygène par des éléments plus lourds comme le fluor, le chlore, le bore ou l'iode. Pour la plupart, les verres d'halogénures sont instables chimiquement. Seuls les verres de fluorures présentent des propriétés mécaniques et chimiques satisfaisantes. Depuis leur découverte, Les verres halogénés ont été largement étudiés pour leurs propriétés originales et uniques. En effet, ces verres sont particulièrement attrayants pour leur utilisation dans les composants optiques à infrarouge ou dans les fibres optiques à faibles coefficients d'atténuation par rapport aux verres de silice.

I.5.5 Les verres de chlorure :

Le système vitreux à base de ZnCl₂ qui est le plus connu des verres de chlorures [68], il forme un verre tétraédrique comme le verre de silice. Cependant des études se basant sur les mesures de la viscosité concluent à l'existence de couches de complexes (ZnCl₆) [69]. Des études plus récentes [70] ont montré que la structure de ZnCl₂ vitreux peut être décrite par un empilement compact désordonné de sphères Cl⁻ formant avec les ions Zn²⁺ des tétraèdres distordus (ZnCl₄⁻²). Ces tétraèdres se partagent les sommets et les liaisons Zn-Cl ont un

caractère covalent. Des verres de chlorures dans le système ternaire $\text{ThCl}_4\text{-NaCl-KCl}$ ont été obtenus [71] et apparaissent comme structurellement analogues aux verres fluorozirconates. D'autres ternaires à base de CdCl_2 ont été également synthétisés ($\text{CdCl}_2\text{-BaCl}_2\text{-NaCl}$). Ces verres sont hygroscopiques et peu stables. Leur intérêt pratique est négligeable. Néanmoins, les compositions les plus stables en CdCl_2 sont obtenues en combinant des fluorures et des chlorures dans des systèmes polyhalogénés [72] qui représentent une nouvelle classe de verres potentiellement intéressants dans la transmission infrarouge et dans les fibres optiques à faibles pertes.

Plus récemment, des études [73, 74] ont montré l'existence de systèmes stables confirmant l'aptitude à la vitrification des poly halogénures de cadmium. Dans ces systèmes, l'incorporation du Pb a eu pour effet d'en améliorer la durabilité chimique [73].

Dans le but d'étendre la transparence infrarouge, des investigations ont été entreprises pour trouver des compositions chlorofluorées à base de Cd [75, 76]. Ces travaux montrent que ces verres sont sensibles à la corrosion à cause de la présence des ions de chlorure. La contamination par l'eau se fait par un mécanisme d'échange ionique entre Cl^- et OH^- à la surface du verre suivi par la diffusion des groupes hydroxyles dans le verre.

L'addition d'ions chlorures engendre des températures de transition vitreuse plus basses et des indices de réfraction plus élevés en comparaison aux verres fluorés purs. Ce comportement est dû principalement aux faibles liaisons M-Cl et à la forte polarisabilité des ions Cl^- . Néanmoins, ce type de verres possède des domaines de transparence en infrarouge beaucoup plus étendus (jusqu'à $9\ \mu\text{m}$) par rapport aux verres fluorozirconates. Leur faible énergie de phonons en fait également des candidats potentiels pour l'amplification optique autour de $1,3\ \mu\text{m}$.

I.5.6 Les verres métalliques :

Les premiers alliages métalliques, dont le caractère amorphe fut vérifié par diffraction de rayons X, étaient obtenus en couches minces, soit par condensation de vapeur, soit par dépôt chimique, soit par électrodéposition. Ce n'est qu'en 1960 que fut rapportée la première élaboration de métal vitreux par hyper trempe de liquide [77] et c'était un alliage Or-Silicium. Les verres métalliques sont généralement obtenus par trempe ultra-rapide sous forme de rubans ou de fils. Les premiers verres métalliques de forte épaisseur (Bulk Metallic Glasses) ont été synthétisés en 1990 à base de La-Mg-Zr [78-84]. Au cours de l'année 1995 il apparait la première composition vitreuse basé sur le fer : Fe-Al-Ga-P-C-B [85].

Trois règles empiriques doivent être remplies afin de stabiliser la fonte métallique surfondue [86-88] :

- 1- Il faut avoir des systèmes à multi composants (au moins trois).
- 2- Il faut avoir une différence significative entre les rayons atomiques des principaux constituants (supérieur à 12%).
- 3- Les éléments devraient avoir une chaleur négative dans le mélange.

Les verres métalliques présentent un ordre à courte distance ; cette échelle tient importance pour l'étude des systèmes Métal-métalloïde. Mais un ordre à moyenne distance (MRO) est omniprésent dans les autres cas. Cette échelle d'ordre (MRO) peut-être décrit au moyen des unités structurales polyédriques. Afin de s'arranger en trois D, ils peuvent se connecter par leurs : bord ; faces ; ou sommets [89-91].

Le nombre de coordinance N_c peut être formulé avec [92] :

$$N_c = 4\pi \left(1 - \frac{\sqrt{3}}{2}\right) (1 + x) \left[1 + x + \sqrt{x(x + 2)}\right]$$

Où x représente le rapport des rayons atomiques : $x = r_a/r_b$. Pour $x=1$, $N_c=4\pi$.

Si on considère $r_a < r_b$, donc $x < 1$, donc $N_c(x) < 4\pi$.

Afin d'explorer les détails de la structure des verres métalliques (surtout à MRO) on fait appel à des moyens d'investigation conventionnels et souvent lourds. On citera l'EXAFS (Extended X ray Absorption Fine Structure) ; la diffraction des rayons X aux petits angles [93-97] ; la microscopie électronique [98,99] (à haute résolution, ionique, en transmission, de fluctuation....etc.) ; la spectroscopie d'annihilation de positron (PAS) [100-104].

Bibliographie :

- [1] D. C. Boyd, D. A. Thompson. *Glass*, 3rd Edition Kirk-Othmer : Encyclopedia of Chemical Technology. **11**, (1980).
- [2] R. W. Douglas, and, S. Frank. *A History of Glass Making*, Foulis & Co, London, UK, (1972).
- [3] C. Zerwick. *A Short History of Glass*, H. N. Abrams Inc, New York, (1990).
- [4] C. Bray. *Dictionary of Glass Materials and Techniques*, University of Pennsylvania Press, Philadelphia, PA, (2001).
- [5] J. Zarzycki. *Les Verres et l'Etat Vitreux*, Masson, Paris, (1982).
- [6] P. Nandi, G. Jose. *Optical Fibr Technology*. **14**. 257-280, (2008).
- [7] P. J. Moore et al. *Optical Fibr Technology*. **15**. 377-379, (2009).
- [8] K. Oh et al. *Optical Fibr Technology*. **12**. 297-304, (2006).
- [9] Z. Xiong, T. Chen. *Optical Fibr Technology*. **13**. 81-84, (2007).
- [10] E. F. Chillcce et al. *Optical Fibr Technology*. **12**. 185-195, (2006).
- [11] W-P. Lin, R. C. Li. *Optical Fibr Technology*. **14**. 214-221, (2008).
- [12] K. T. V. Grattan et al. *Sensors and Actuators*. **82**. 40-61, (2000).
- [13] J. Canning, *Optics and Lasers in Engineering*. **44**. 647-676, (2006).
- [14] A. Bellmare. *Progress in Quantum Electronics*. **27**. 211-266, (2003).
- [15] R. Haase. *Termodinamik der Mischphasen*. Berlin, Spriger, (1956).
- [16] H. Scholze. *Le Verre : Nature, Structure et Propriété*. 2^{ème} édition ; Institut du Verre Paris, (1980).
- [17] F. James et al. *Spriger Science + Business Media, LLC*, (2008).
- [18] C. Barry Carter, M. Grant Norton. *Ceramic Materials Science and Engineering* ; Springer New York, (2007).
- [19] Z. P. Lu, Y. Liu, C. T. Liu, *Bulk Metallic Glasses : evaluation of glass forming ability* ; Chapter 4, Springer US, (2008).
- [20] B. Dubois, Thèse, Université de Bordeau I, (1984).
- [21] H. Rawson. Vol 2, 1 st ed. London : Academic Press, (1967).

- [22] V. M. Goldschmidt, V.A., Skr,Oslo, 137-142, (1926).
- [23] Zachariasen, W.H., *The atomic arrangement in glass*. J.Am.Chem.Soc. **54**. 3841-3851, (1932).
- [24] W. Vogel, *Glass Chemistry*. 2nd ed. New York : Springer-Verlag, (1994).
- [25] B. E. Warren, Z. Kristallogr, Mineral. Petrogr. **86**. 349, (1933).
- [26] B. E. Warren, *X-ray determination of structure of liquid and glass*, Jour. Appl. Phys. **8**, **10**, 654-655, (1937).
- [27] B. E. Warren, *The basic principles involved in the glassy state*, Jour. Appl. Phys. **13**. 602-610, (1942).
- [28] B. E. Warren, J. Am. Ceram. Soc. **24**. 256, (1941).
- [29] B.E. Warren, H. Krutter et O Morningstar, J. Amer. Ceram. Soc **19**. 202, (1936).
- [30] A.G. Smekal, J. Soc. Glass. Tech **35**. 411T-20T, (1951).
- [31] J.E. Stanworth, J. Soc. Glass. Tech **32**. 154-72T, (1948).
- [32] J.E. Stanworth, J. Soc. Glass. Tech **36**. 217-41T, (1952).
- [33] K. H. Sun. J. Am. Ceram. Soc. **30**, P. 277, (1947).
- [34] H. Rawson. *Inorganique glass forming systems* ; Academic Press, New York, Chap. 7 et 8, (1967).
- [35] J.E. Stanworth, *properties of glass* ; Clarendon Press Oxford, (1950).
- [36] J. Phalippou, *Verres Aspects théoriques*, Techniques de l'Ingénieur, p: 3.
- [37] F. Auzel, *Rare earths in fluoride glasses*. Mat. Sci. Forum, **67-68**. 489-502, (1991).
- [38] K. Nassau, D.L.C., J. Amer. Chem.Soc. **665**. 332. (1983).
- [39] M. Imakoa, H.H., Phys. Chem. Glasses. **67**. 212. (1980).
- [40] C. J. Prébende, B. Dubois, J. J. Videau, J. Portier, Revue de Chimie Minérale, **t23**. 231. (1986).
- [41] F. Frerich, Phys. Rev. **78**. 643, (1950).
- [42] F. Frerich, J. Opt. Soc. Am. **48**. 1153, (1953).
- [43] W. A. Fraser, J. Opt. Soc. Am. **48**. 823, (1953).
- [44] G. Dewulf, Rev. Opt. **33**. 513 (1954).
- [45] B. T. Kolomiets, Phys. Status solidi. **7**. 359 (1964).

- [46] A. R. Hilton, C. F. John, M. Brau, *Infrared Phys.* **4**, 213, (1964).
- [47] J. A. Savage, *Comptes rendus VII Int. Congress on Glass*, Brussels. 105, (1965).
- [48] J. A. Savage, S. Nielson, *Phys. Chem. Glasses.***5**, 82 (1964).
- [49] J. A. Savage, S. Nielson, *Infrared phys.* 5. 195, (1965).
- [50] J. A. Savage, *Infrared optical materials and their antireflection coating*. Ed Adam Higlger, (1985).
- [51] V. F. Kokorina, *Glass for infrared optic*. Ed C.R.C Press, (1996).
- [52] J. Gonzalez-Hernandez, B.S.Chao, S.R. Ovshinsky, D. Pawlik & P. Gasiorski, *Cristallization studies of Ge, Sb, Te Optical memory materials*. *Appl. Phys. Communications* **11**, 557-581, (1992).
- [53] G. Fonteneau, N. Aliaga, O. Corre et J. Lucas, *Rev. Chim. Min.* **15**, 537–541 (1978).
- [54] M. Poulain, J. Lucas, P. Brun, M. Drifford, *Colloques internationaux du C.N.R.S. N° 255*, 257- 263, (1977).
- [55] M. Poulain, *Fluoride Glasses*, *Optical Reports on Applied Chemistry*, Chap. Structure Vol. **27**. 22.
- [56] V.M. Goldschmidt, *Geochemical distribution laws of the elements, VIII. Researches on the structure and properties of crystals*, *Skifter.Norske.Videnskaps.Akad.*, (Oslo), *I.Matemal.Naturv.klass.*, N° **8**, **7**, 7-156, (1927).
- [57] G. Heyne, *The preparation and properties of some beryllium fluoride glasses*, *Angew. Chem.* **46**, 473-477, (1933).
- [58] K.H. Sun, *Fluoride glass*, US Patent N°**2466509**, (1949).
- [59] M. Poulain, M. Poulain, J. Lucas and P. Brun, *Mat. Res. Bull.* **10**. 243, (1975).
- [60] M. Poulain, *Heavy Metal Fluoride Glasses, in Non crystalline Materials for Optoelectronics*, M Popescu ed, INOE publishing, Chapter 12, 335-361, (2004).
- [61] A. Comyns, *Fluoride Glasses*, J. Wiley & Sons, Chichester, p 219, (1989).
- [62] I. Aggarwal and G. Lu, *Fluoride Glass Fiber Optics*, Acad. Press, Boston, 401. (1991).
- [63] M. Poulain, *in: Fluoride Glass Fiber Optics*, Fluoride Glass Composition and Processing, ed. I. Aggarwal. and G. Lu, Acad. Press. Boston. **1**, (1991).
- [64] M. Poulain, M. Poulain & M. Matecki, *Fluoride glasses with a wide range of optic transmission and with a good chemical resistance*, *Mater.Res.Bull.* **16** (5). 555-564, (1981).

- [65] K. Ohsawa & T. Shibata, *Preparation and characterization of zirconium fluoride-barium fluoride-lanthanum fluoride-sodium fluoride-aluminium fluoride glass optical fibers*, J.Lightwave.Technol. LT-2(5). 602-606, (1984).
- [66] G. Mazé, in: *Fluoride Glasses, Applications and Prospects*, ed. A. Comyns, J. Wiley & Sons, Chichester. 201, (1989).
- [67] P. France, in: *Fluoride glass optical fibres, Applications*, ed. P. W. France, Blackie, Glasgow. 238, (1990).
- [68] H. Rawson, *Inorganic glass-forming systems*, Academic Press (New York), (1976).
- [69] J.A.E. Desa, A.C.W., J. Wong & R.N. Sinclair, *A neutron diffraction investigation of the structure of vitreous zinc chloride*. J. Non-Cryst. Solids. **51** (1). 57-86, (1982).
- [70] J.A.E. Desa, A.C. Wright, J. Wong & R.N. Sinclair, J. Non. Cryst. Solids. **51** (1). 57-86, (1982).
- [71] H. Hu & J.D. Mackenzie, J. Non. Cryst. Solids. **51** (2). 269-272, (1982).
- [72] M. Matecki, M. Poulain & M. Poulain, J. Non. Cryst. Solids. **56** (1-3). 81-86, (1983).
- [73] M. Matecki & M. Poulain, Mater. Sci. For. **32-33** (Halide Glasses 5). 167-172, (1988).
- [74] A. Jha & J.M. Parker, Phys. Chem. Glasses. **32** (1). 1-12, (1991).
- [75] M. Matecki & M. Poulain, J. Non-Cryst. Solids. **140** (1-3). 82-86, (1992).
- [76] J. L. Adam, C. Ricordel & B. Boulard, Eur. J. Solid. State. Inorg. Chem. **35** (6-7). 509-518, (1998).
- [77] W. Klement, W.R.H, P.Duwez, Nature. **187**(869), (1960).
- [78] S. Aashamd et al, J. Non-Crist. Solids. **213&214**. 341-344, (1997).
- [79] S. R. Elliott, J. Non-Crist. Solids. **81**. 71, (1986).
- [80] A. Apling et al, J. Non-Crist. Solids. **23**. 369, (1977).
- [81] A. Inoue et al, J. Appl.Phys. Part 2 **27**(12).L2248-L2251, (1988).
- [82] A. Inoue,T. Zhang and T. Masumoto, Mater. Trans. JIM **30** (12). 965-972, (1989).
- [83] A. Inoue,T. Zhang and T. Masumoto, Mater. Trans. JIM **31** (3). 177-183, (1990).
- [84] A. Peker and W. L. Johnson, Appl.Phys. Lett. **63** (17). 2342-2344, (1993).
- [85] A. Inoue,T. Y. Shinohara and J. S. Gook, Mater. Trans. JIM **36** (12). 1427-1433, (1995).
- [86] A. Inoue, Mater. Trans. JIM **36** (7). 866-875, (1995).
- [87] A. Inoue, Acta Mater. **48** (1). 279-306, (2000).

-
- [88] A. Inoue, Mater. Sci. Eng. A. **304-306**. 1-10, (2001).
- [89] D. B. Miracle, Nat. Mater. **3** (10). 697-702, (2004).
- [90] D. B. Miracle et al, Philos. Mag.A **83** (20). 2409-2428, (2003).
- [91] H. W. Sheng et al, Nature. **439** (7075). 419-425, (2006).
- [92] T. Egami and S. Aur, J. Non-Crist. Solids. **89** (1-2). 60-74, (1987).
- [93] S. Schneider et al, Appl.Phys. Lett. **68** (4). 493-495, (1996).
- [94] S. Schneider et al, Mater. Sci. Forum **225-227**. 59-64, (1996).
- [95] S. Schneider et al, Physica. B Forum **241-243**. 918-920, (1997).
- [96] P. Uebele et al, Physica. B Forum **234-236**. 426-427, (1997).
- [97] H. Hermann et al, Physica. B Forum **241-243**. 352-354, (1997).
- [98] J. Goldstein et al, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, 3rd ed Springer, Berlin Heidelberg New York, (2003).
- [99] M. M. J. Treacy and J. M. Gibson, Acta Cryst. A **52**. 212-220, (1996).
- [100] P. Asoka-Kumar et al, Appl. Phys. Lett. **77** (13). 1973-1975, (2000).
- [101] C. Nagel et al, Phys. Rev. B **57** (17). 10224-10227, (1998).
- [102] C. Nagel et al, Phys. Rev. B **60** (13). 9212-9215, (1999).
- [103] D. Suh et al, J. Mater. Res. **18** (9). 2021-2024, (2003).
- [104] K. M. Flores, Scripta Mater. B **54** (3). 327-332, (2006).

CHAPITRE II

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, et EDS, la seconde partie de ce chapitre sera consacrée aux mesures mécaniques : la densité, la dureté Vickers et les modules élastiques. La troisième partie décrira les techniques de caractérisation optique : transmission UV-Visible et infrarouge, le calcul du gap optique et la mesure de l'indice de réfraction.

II.2 Analyse calorimétrique différentielle à balayage –DSC- :**II.2.1 Présentation:**

L'analyse thermique est une ancienne méthode d'exploration de la matière. Son intérêt n'a été mis en évidence qu'en 1887 par l'œuvre de Henry Le Chatelier [1] sur les argiles. Les études qui ont suivi, ont montré qu'une comparaison des effets thermiques apporte des renseignements quantitatifs et qualitatifs d'une grande importance.

Elle permet de suivre le comportement d'un matériau donné en fonction de la température. Ce qui permet de mettre en évidence les changements physiques et chimiques qui interviennent sur ce matériau par augmentation de la température et de déterminer la valeur de ses températures caractéristiques. En effet lorsqu'un matériau subit une transformation physique ou chimique, ce changement est accompagné d'un dégagement ou d'une absorption de chaleur. On dit que le phénomène est exothermique ou endothermique respectivement. L'analyse thermique consiste donc à augmenter la température du matériau et à enregistrer les variations du flux thermique de l'échantillon.

Les caractéristiques thermiques telles que les températures de transition vitreuse, les températures de cristallisation et les températures de fusion de nos échantillons de verres ont été déterminées par Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC). Cette technique permet de mesurer les températures et les flux de chaleur associés aux transitions des matériaux.

L'appareil que nous avons utilisé est une DSC Q20 (TA Instruments) avec une vitesse de chauffe $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ et la précision sur les températures caractéristiques du verre est estimée à $\pm 2^{\circ}\text{C}$ (voir figure II.1).

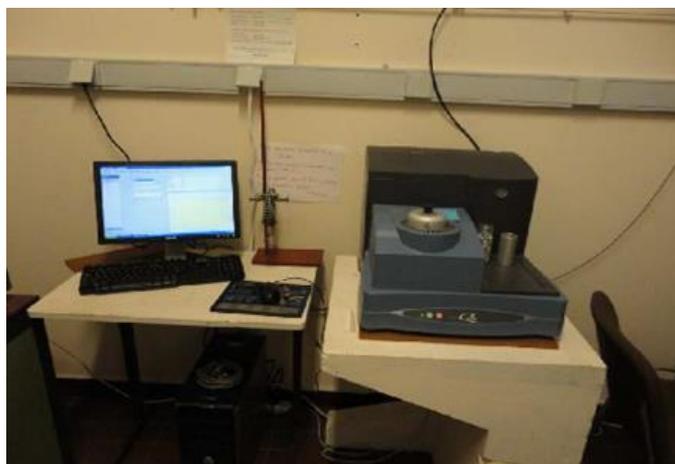


Figure II.1 : DSC Q20 (TA Instruments).

Cette technique donc permet de peindre l'histoire complète d'un échantillon sous influence de la température. En effet l'échantillon et un corps inerte (référence) sont placés dans deux capsules identiques scellées mise en contact avec les thermocouples dans la cellule de l'appareil (voir figure II.2).

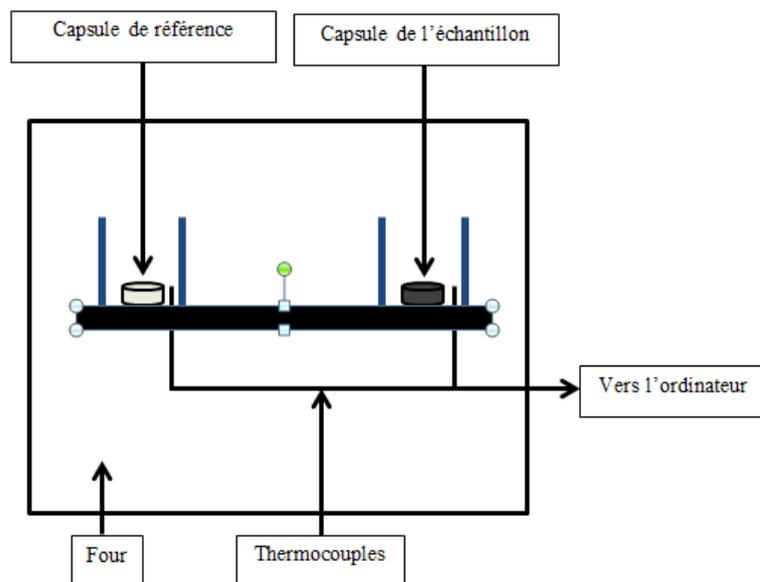


Figure II.2 : Schéma d'une cellule DSC.

Les deux capsules sont chauffées selon un profil analogue avec une vitesse de montée régulière sous une atmosphère contrôlée. Le moindre écart de chaleur détecté entre la référence et l'échantillon est enregistré et neutralisé par un système de compensation de puissance qui permet de maintenir les deux capsules à la même température. Cet écart de chaleur présente l'enthalpie associée à un changement chimique ou physique (accident thermique) que subit l'échantillon. Un flux thermique se traduisant par un dégagement ou absorption de chaleur correspond respectivement à un phénomène exothermique ou endothermique.

II.2.2 Principe expérimental de mesure de T_g , T_x , T_p , T_f :

L'échantillon vitreux est placé dans la capsule scellée, les deux introduits dans la cellule DSC puis chauffés avec une vitesse de chauffe régulière. On enregistre alors le flux thermique dégagé ou absorbé par l'échantillon.

Au début du chauffage, l'échantillon et la référence ne subissent aucune transformation et absorbent la chaleur du four d'une manière continue. Comme il n'y a aucun flux thermique, le thermogramme présente un palier appelé ligne de base. A la température de transition vitreuse T_g qui est la caractéristique essentielle du verre, on remarque une déviation de la ligne de base qui se fait 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". L'échantillon vitreux au passage de cette température T_g , se comporte comme un matériau mou, avant la température de transition vitreuse T_g , la viscosité du verre est infinie (état solide), à T_g la viscosité est de 10^{13} poises (définition de la T_g) et au-delà, la viscosité diminue continûment et progressivement avec la température. C'est ainsi qu'au-delà de sa température de transition vitreuse T_g , le verre peut être mis en forme. Lorsque la viscosité devient faible, la mobilité des atomes est telle qu'ils peuvent avoir la possibilité de créer un réseau ordonné : c'est la cristallisation (elle se caractérise en analyse thermique par un pic exothermique). La cristallisation a des conséquences catastrophiques pour le matériau, perte des propriétés viscoplastiques et perte des propriétés de transparence optique. Deux températures marquent cette étape, la température de début de cristallisation T_x et la température de cristallisation totale T_p au sommet du pic exothermique. A une température plus élevée, le cristal fond à son tour et le thermogramme présente alors un pic endothermique

car cette fusion nécessite une absorption de chaleur. On note alors T_f la température de fusion au début de ce pic de fusion.

Il faut préciser par ailleurs que les températures T_g , T_x , et T_f sont déterminées par l'intersection de la ligne de base avec la tangente au point d'inflexion de la courbe (figure II.3).

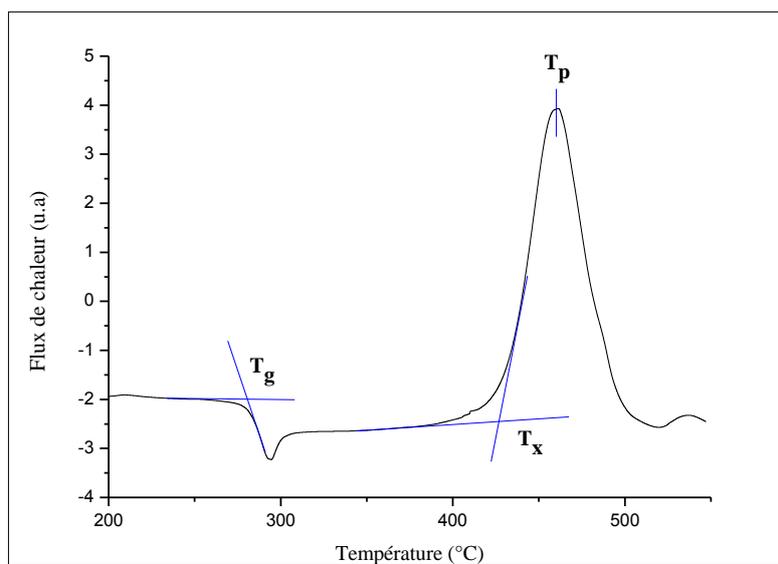


Figure II.3 : Courbe DSC du verre 68.57Sb₂O₃-10K₂O-11.43WO₃-10PbO.

On utilise fréquemment ces températures caractéristiques pour évaluer la stabilité du verre. Cette stabilité pour un verre donné est définie comme sa résistance à la dévitrification, donc à la cristallisation. Elle prend donc en compte l'aptitude d'un verre à être chauffé au-dessus de sa température de transition vitreuse sans cristalliser. Il existe plusieurs critères plus ou moins empiriques.

- Un premier facteur dit critère de Hruby (H_r) qui permet de quantifier ce comportement. Il est calculé à partir de la formule suivante [2] :

$$H_r = \frac{T_x - T_g}{T_f - T_x}$$

Plus H_r est élevé, plus le verre est stable face à la cristallisation. Cependant, il est parfois difficile de mesurer la température de fusion. Dans notre cas, les mesures sont réalisées

jusqu'à 550°C maximum en raison des vapeurs dégagées à plus haute température, pouvant endommager la cellule de mesure. Il n'est donc pas possible d'avoir accès à la température de fusion T_f comme il est observé sur la figure II.3.

- Un deuxième facteur de stabilité S introduit par Saad et Poulain [3] tient compte de la forme du pic de cristallisation. Plus le pic de cristallisation est large et donc $(T_p - T_x)$ grand, plus le verre sera stable vis à vis de la dévitrification, est donnée par l'expression :

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

- On utilise enfin un critère simplifié pour estimer la stabilité du verre :

$$\Delta T = T_x - T_g$$

Un verre ayant un ΔT supérieur à 100°C est considéré comme stable face à la cristallisation. A partir de cette valeur, il devient possible d'envisager une mise en forme des verres (fibrage, moulage). Il ne faut pas perdre de vue que certains paramètres peuvent intervenir sur les valeurs des températures caractéristiques lors de la synthèse :

- ☞ homogénéisation.
- ☞ température de synthèse.
- ☞ la rapidité de la trempe.
- ☞ masse réduite de l'échantillon.

Pour la stabilité vis-à-vis de la dévitrification, on peut prendre en considération le rayon ionique des nouveaux cations introduits dans la composition du verre, leur charge ou leur pouvoir polarisant [4].

II.3 Dilatation thermique linéaire :

II.3.1 Présentation :

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 α . Expérimentalement, la détermination de α repose sur la mesure de la variation de la longueur de l'échantillon en fonction de la température suivant la relation :

$$\alpha = \frac{L - L_0}{L_0 \Delta T}$$

Avec

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

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

ΔT : différence de température entre T et température ambiante.

La connaissance de ce paramètre physique se révèle 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 plus le coefficient de dilatation d'un verre est faible plus sa résistance aux chocs thermique n'est grande.

L'analyse Thermo Mécanique (TMA) permet de déterminer non seulement le coefficient linéaire de dilatation thermique α , mais aussi les températures de transition vitreuse et de ramollissement dilatométrique.

II.3.2 Principe expérimental de mesure de α :

Les mesures de dilatation ont été effectuées via l'analyseur thermomécanique « TMA 2940: Thermal Analysis Instruments ». Un soin particulier est apporté à la préparation des échantillons qui doivent présenter deux faces parfaitement parallèles. Les échantillons sont de forme cylindrique d'un diamètre compris entre 5-10 mm et d'une hauteur entre 4-8 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 $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ et sous une faible charge appliquée d'une force de 0,1 N. Le chauffage est effectué sous atmosphère inerte d'argon (Ar) entre la température ambiante jusqu'à $T=T_g-10^{\circ}\text{C}$. Pendant le 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 de la montée en température. Les résultats sont exprimés tel que le coefficient de dilatation thermique représente la pente moyennée de la section linéaire de la courbe enregistrée correspondant à la variation de l'élongation $(L - L_0) / L_0$ en fonction de la température et cela avec une erreur d'environ $\pm 2 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. La figure II.4 illustre une courbe typique de dilatométrie avec l'évolution de la dilatation relative $(L - L_0) / L_0$ suivant la température.

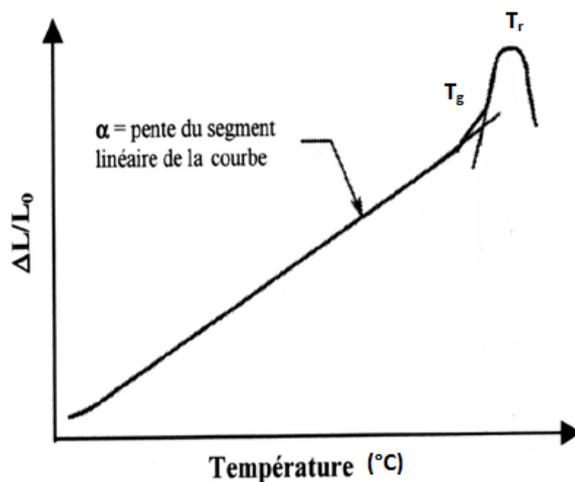


Figure II.4 : Courbe dilatométrique d'un matériau vitreux avec ses températures caractéristiques.

T_g : température de transition vitreuse dilatométrique.

T_r : température de ramollissement dilatométrique.

II.4 Masse volumique :

II.4.1 Présentation :

La masse volumique ne constitue pas une caractéristique majeure, mais par contre, elle a une grande importance pour le calcul d'autres propriétés, notamment le module d'élasticité, elle est très utile pour les contrôles de production, comme elle nous précise le rôle que peut jouer les différents constituants dans les réseaux vitreux. On peut la mesurer par la méthode du pycnomètre qui permet en travaillant soigneusement d'atteindre la quatrième décimale. L'autre méthode est celle de la poussée hydrostatique. Les deux méthodes ont été utilisées dans ce travail.

II.4.2 Principe expérimental de mesure :

II.4.2.1 Méthode de pycnomètre :

L'appareillage utilisé est un ACCUPYC 1330 (MICROMERITICS à déplacement d'hélium (He). Cet appareil utilise usuellement trois volumes de chambre (1 cc, 3.5 cc, 10 cc). Le gaz est introduit avec une pression de 19.5 Psi sous température ambiante (Figure II.5). L'échantillon pesé (masse ≥ 1 g) est introduit dans la chambre hermétique ou cellule de mesure, accompagné de deux billes dont le volume est initialement connu. L'appareil permet de mesurer le volume de l'ensemble et de déduire donc le volume de l'échantillon. L'erreur de mesure a été évaluée par l'erreur maximale de reproductibilité qui a pu intervenir sur un même échantillon. Elle est de $\pm 0.001 \text{ g/cm}^3$.



Figure II.5 : Pycnomètre à hélium modèle ACCUPYC 1330 MICROMERITICS.

II.4.2.2 Méthode de poussée d'Archimède :

L'échantillon est pesé à l'air (M_{air}), puis dans l'eau distillée (M_{eau}). L'échantillon immergé dans l'eau distillée subit une poussée ($M_{air} - M_{eau}$), proportionnelle à son volume. La masse volumique du l'échantillon est donné par l'expression :

$$\rho = \frac{M_{air} \times \rho_{eau}}{M_{air} - M_{eau}}$$

Avec

M_{air} : Masse de l'échantillon dans l'air.

ρ_{eau} : Densité de l'eau distillée.

M_{eau} : Masse de l'échantillon dans l'eau distillée.

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

II.5 Microanalyse chimique :

La microanalyse chimique est effectuée au moyen d'une sonde associée à un microscope électronique à balayage. Cette investigation a été faite au C.M.E.B.A (Centre de Microscopie Electronique à Balayage et Microanalyse) de l'université de RENNES 1.

La technique consiste à bombarder un échantillon par un faisceau d'électrons primaires. L'impact induit l'émission de rayon X caractéristiques des éléments constituant l'échantillon. Le pourcentage des éléments est déterminé par le rapport entre deux signaux, l'un associé au pic d'émission de l'échantillon et l'autre de l'étalon.

Les électrons du faisceau qui irradiant la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume d'interaction électron-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 des 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 de l'ordre de micron cube.

Les échantillons doivent être conducteurs ou rendus conducteurs par un procédé de métallisation à savoir un dépôt de carbone, d'or ou de tout autre matériaux n'absorbant pas dans la même gamme d'énergie que l'échantillon concerné. Ce procédé a le mérite d'éviter l'accumulation de charges et d'en assurer un écoulement sur la surface d'échantillons isolants. La planéité des échantillons est un paramètre important, surtout lorsqu'il s'agit d'analyses quantitatives afin de limiter les effets de relief. Il est donc préférable d'avoir des surfaces polies.

La microanalyse chimique a été faite au C.M.E.B.A (Centre de Microscopie Electronique à Balayage et Microanalyse) de l'université de RENNES. L'appareil utilisé est un microscope électronique à balayage JEOL JSM 840 fonctionnant sous 35 kV avec une résolution de 5 nm. Ce microscope est couplé à un microanalyseur X KEVEX série Delta.

II.6 Microdureté Vickers :

II.6.1 Présentation :

La dureté Vickers d'un verre H_v caractérise l'aptitude d'un verre à rayer ou à être rayé par un autre matériau plus dur. C'est-à-dire sa résistance à la déformation. Cette notion intuitive de dureté est bien connue mais sa transformation en une grandeur mesurable est plus délicate. 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.

Nous avons utilisé la méthode de microdureté VICKERS [1] pour la mesure de la dureté de nos échantillons vitreux. Le principe consiste à appliquer sur une 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 égale à 136° (voir figure II.6 a).

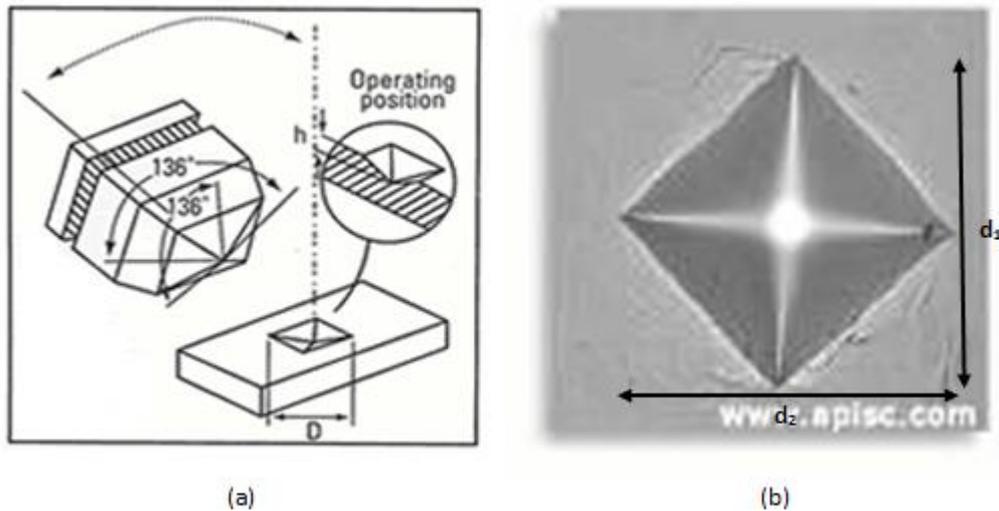


Figure II.6 : (a) Schéma de l'indenteur pyramidal à base carrée Vickers. (b) exemple d'une empreinte Vickers montrant la surface carrée projetée à la surface du matériau.

II.6.2 Principe expérimental de mesure :

L'appareil utilisé est un microduromètre Matsuzawa MXT 70 à lecture directe (figure II.7). Les essais de micro dureté ont été réalisés sous très faible charge ($m = 100g$) pour une durée $t=10s$. 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. Pour accéder à la dureté Vickers, il faut mesurer la longueur d de la diagonale de la base carrée de l'empreinte. En pratique, la valeur moyenne des longueurs d_1 et d_2 des deux diagonales (figure II.6 b) est mesurée et permet à l'appareil de calculer directement la dureté selon l'équation:

$$H_v = \frac{P}{S} = \frac{2P \sin(\theta/2)}{d^2} = 1,854 \frac{P}{d^2}$$

Avec :

P : charge d'indentation (N).

S : surface de l'empreinte (mm^2).

d : valeur moyenne arithmétique des diagonales d_1 et d_2 (mm) de la diagonale de l'empreinte.

θ : valeur de l'angle au sommet du diamant (136°).

H_v : dureté Vickers est exprimée en kg/mm^2 .



Figure II.7:Microduromètre Matsuzawa MXT 70.

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 : $\Delta d = \pm 0.5 \mu\text{m}$.

II.7 Modules élastiques :**II.7.1 Présentation :**

Si une contrainte de traction est appliquée sur un matériau élastique, il se déforme généralement en respectant la loi de Hooke [1] :

$$\sigma = E \cdot \varepsilon .$$

E : est la constante élastique de Hooke.

$$\varepsilon = \Delta l / l_0$$

$$\Delta l = l - l_0$$

l_0 : est la longueur initiale de l'échantillon et l : la longueur sous sollicitation. En même temps il se produit un rétrécissement latéral : $\Delta a / a_0$; alors le coefficient de Poisson est défini comme suit :

$$\nu = \frac{a/a_0}{l/l_0}$$

Il y a d'autres sollicitations (mécanique) simples qu'un matériau peut subir, notamment un cisaillement pur : $\tau = G \gamma$; où G est le module de Coulomb et γ la déformation angulaire. Dans le cas où il y a un changement de pression hydrostatique ΔP exercées sur un matériau élastique ; cela entraîne une variation relative de volume ε_v : $\Delta P = K \cdot \varepsilon_v$; K : est le module élastique volumique.

II.7.2 Principe expérimental de mesure :

L'ultrason est une onde sonore dont la fréquence est située entre 20kHz 1GHz, inaudible par l'homme. Celle-ci correspond comme pour les autres ondes sonores à un déplacement d'une faible variation de pression, cela explique le fait qu'elle ne puisse se propager dans le vide [5, 6].

On appelle onde longitudinale, une onde dont la direction de la déformation est identique à celui de la propagation. Les ondes sonores sont longitudinales dans les fluides. En

effet, elles correspondent à un déplacement de proche en proche et non de matière ; or dans un fluide les entités ne sont ni fixes ni trop espacées, et de ce fait, la déformation va s'effectuer dans le sens de la propagation.

On appelle onde transversale, ou onde de cisaillement, toute onde dont la déformation a pour direction la normale à la direction de propagation. Les ondes ultrasonores transversales peuvent se propager dans des milieux solides, et non liquides. En effet, ce milieu n'étant pas rigide, le coefficient de Lamé μ , correspondant à l'une de propriétés de rigidité du matériau, est nul. Selon les différents milieux utilisés, la vitesse de l'onde sera différente, ce qui va permettre de caractériser les différents matériaux par l'analyse des ondes réfléchies [5-7]. Ces analyses sont possibles si l'émetteur envoie un signal sous forme de pulsations récupérées par un capteur puis retransmises à l'oscilloscope. On observe alors des suites d'échos (figure : II.8) correspondant au phénomène suivant :

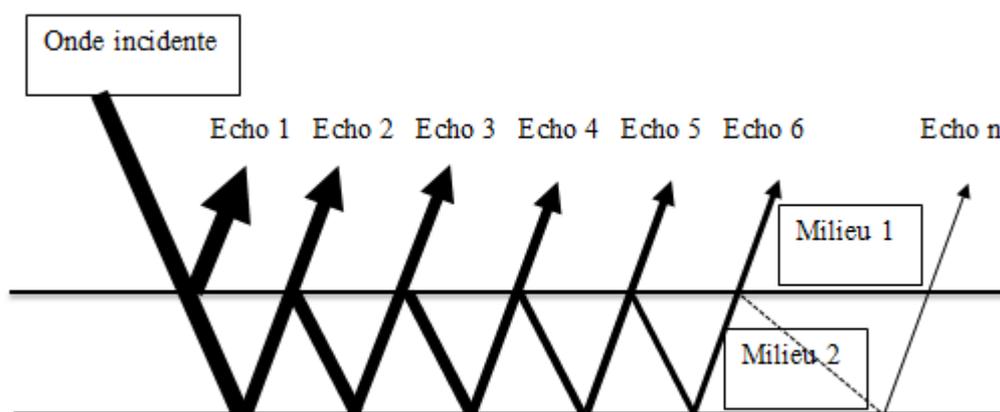


Figure II.8 : Schéma représentant l'écho d'une onde ultrasonore lors de son passage entre les deux milieux 1 et 2.

Pour un faisceau d'ultrasons émis, il y aura pour chaque transmission une réflexion consécutive et donc un écho représenté. On définit donc un écho comme la réflexion d'une onde. L'atténuation de son amplitude à l'oscilloscope s'explique du fait de la division du faisceau à chaque interface en faisceau transmis et réfléchi.

Lorsque le faisceau arrive avec une inclinaison normale à la séparation de deux milieux la direction des ondes transmises et réfléchies, est identique à celle du rayon incident, les échos sont toujours observables mais il faut que le capteur se trouve au niveau de l'émetteur, c'est le principe de l'échographie [8].

II.7.3 Matériel utilisé :

Le générateur utilisé est un générateur d'impulsions électriques qui fournit le signal électrique de départ. Il est relié à une sonde ultrasonore « Panametrics 5800 » et à un oscilloscope numérique « Hewlett-Packard ». La sonde ultrasonore a deux fonction principales : celle de transformer le signal électrique en onde ultrasonore et celle de capter les ondes ultrasonores réfléchies les transformer en signaux électriques. Les sondes mises à notre disposition sont des transducteurs à ondes longitudinales de différentes fréquences et des transducteurs à ondes transversales de fréquences variées. L'oscilloscope numérique permet de visualiser le signale électrique de départ et les signaux électrique correspondant aux échos. On parle d'échogramme. Un pied à coulisse permet la mesure précise des épaisseurs des échantillons analysés.

II.7.4 Principe de fonctionnement et de l'enregistrement d'échos :

Le générateur fournit l'impulsion électrique. Cette impulsion est transmise à la sonde qui la transforme en onde ultrasonore longitudinale ou transversale de fréquence déterminée. La sonde est placée en incidence normale sur la lame de matériau que nous souhaitons étudier. L'onde créée est donc réfléchié par le matériau et captée par la sonde qui la transcrit en signal électrique enregistré par l'oscilloscope.

L'échogramme permet donc la visualisation du pic électrique de départ et des différents échos générés. On constate que l'amplitude d'un écho croît jusqu'à un maximum puis décroît. Ceci s'explique du fait de l'excitation puis de la désexcitation progressive du piézoélectrique. L'oscilloscope nous donne la possibilité de mesurer les temps séparent les différents échos ; chose nécessaire au calcul des vitesses de propagation de l'onde dans le matériau.

II.7.5 Détermination et mesure des vitesses longitudinales et transversales :

Nous avons réalisé le montage avec le générateur et l'oscilloscope afin de pouvoir mesurer expérimentalement les vitesses des ondes longitudinales dans différents verres grâce à des transducteurs longitudinaux. Il faut noter que nous avons dû ajouter une fine couche de gel entre le transducteur et le matériau à étudier. En effet de fines couche d'air peuvent subsister entre le transducteur et le matériau ce qui peut perturber et affaiblir le signal, car les ondes ultrasonores se propagent plus facilement dans le liquide que dans l'air. En ajoutant un matériau de couplage à l'interface transducteur matériau on maximise le contact et de ce fait les espaces d'airs sont minimaux voire inexistants. Pour déterminer les vitesses longitudinales dans les différents matériaux nous avons mesuré la position temporelle à l'oscilloscope de plusieurs échos. Ensuite nous en avons déduit un temps moyen entre les échos, ce qui nous a ensuite permis de trouver les vitesses longitudinales.

La figure II.9 représente le schéma permettant de calculer la vitesse longitudinal V_l avec les grandeurs mesurées jusqu'ici.

Le temps moyen entre deux échos correspond au temps d'aller et retour du rayon émis par le transducteur dans la lame de verre. Ainsi le rayon parcouru deux fois l'épaisseur de la lame de verre. D'où $d = 2e$, étant la distance parcouru par le rayon entre deux échos.

On en déduit alors la vitesse longitudinale :

$$V_l = \frac{d}{t} = \frac{2e}{t}$$

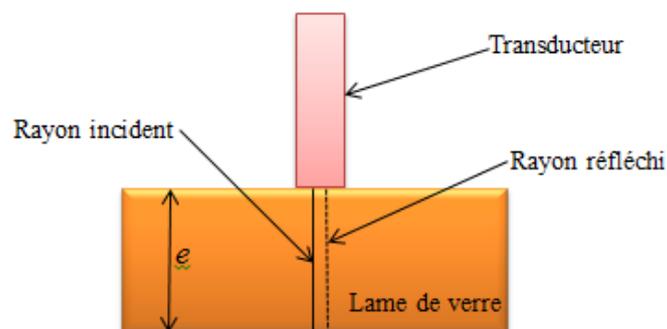


Figure II.9 : Représentation schématique de cycle aller-retour d'une onde ultrasonore longitudinale dans une lame de verre.

Pour mesurer les vitesses transversales V_t , nous avons remplacé le transducteur longitudinal par un transducteur transversal dans les différents verres à étudier. Les ondes transversales ultrasonores ne propagent pas dans les liquides comme on l'a vu précédemment. De plus, un solide serait trop difficile à manipuler car il faudrait exercer une pression très importante pour avoir une couche extrêmement fine de matériau de couplage et pour chasser l'air à l'interface transducteur matériau. Il faut donc un matériau visqueux (mi liquide, mi solide). Comme précédemment, pour déterminer les vitesses transversales dans les différentes compositions vitreuses nous avons mesuré la position temporelle à l'oscilloscope de plusieurs échos. Ensuite nous en avons déduit un temps moyen entre les échos, ce qui nous a ensuite permis de trouver les vitesses transversales.

On déduit la vitesse transversale :

$$V_t = \frac{d}{t} = \frac{2e}{t}$$

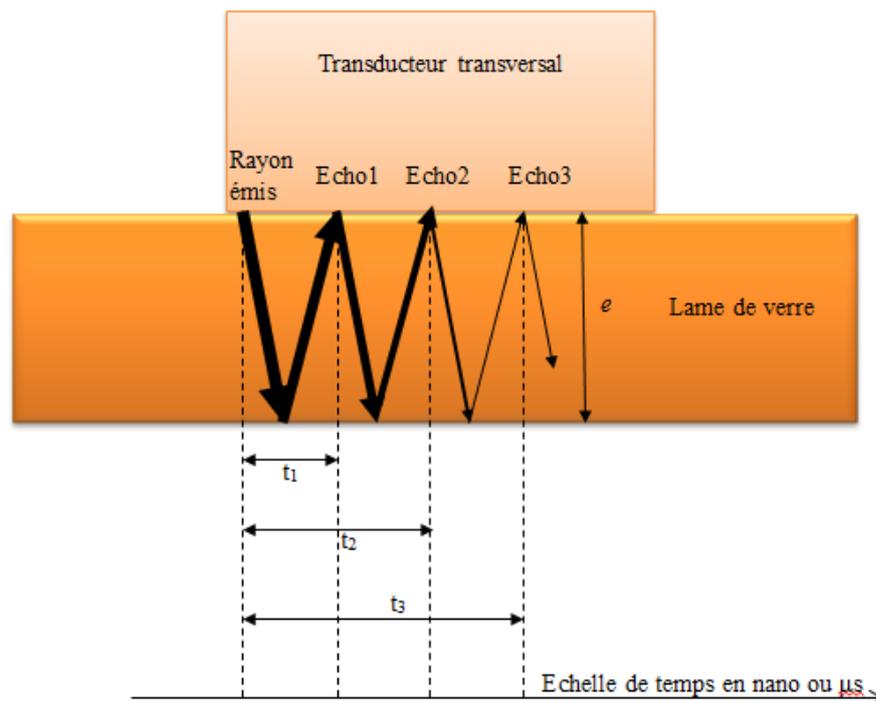


Figure II.10 : Représentation schématique de la propagation d'une ultrasonore transversale dans une lame de verre sous couplage visqueux.

Dans un matériau isotrope tel que le verre, nous pouvons calculer le module élastique, le module de cisaillement, et le coefficient de Poisson à partir de la vitesse de la propagation des ondes selon :

❖ Module d'Young E :

Si la contrainte est une traction simple unie axiale, la déformation se produit sous forme d'un allongement caractérisé par le module d'élasticité ou d'allongement appelé module de Young.

$$E = \rho V_t^2 \frac{3V_l^2 - 4V_t^2}{V_l^2 - V_t^2}$$

Le module d'Young d'un matériau est un paramètre important car il permet de définir la résistance de ce matériau avant la rupture. Les matériaux de module faible sont flexibles et subissent des déformations importantes sous charge. Dans la plupart des applications mécaniques, on recherche des matériaux de modules d'Young élevés.

❖ Modules de cisaillement G , L et K :

On définit le module de cisaillement noté G « Shear modulus » ou module de glissement, comme étant une matrice de coefficients qui relie à aire variable, la déformation d'une monocouche subie par l'application d'une contrainte tangentielle.

$$G = \rho V_t^2$$

Le module longitudinal qui exprime l'allongement de l'échantillon sous l'effet de la contrainte appliquée est calculé à partir de la relation :

$$L = \rho V_l^2$$

Dans le cas d'une sollicitation hydrostatique (pression exercée sur toutes les faces), on utilise le module volumique K « Bulk modulus »

$$K = \frac{\rho}{3} (3V_l^2 - 4V_t^2)$$

❖ Coefficient de Poisson ν :

Le rapport entre la contraction transversale relative et l'allongement relatif correspond au facteur ν appelé coefficient de Poisson. Il caractérise la contraction de la matière perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué, Il est calculé à partir de la relation :

$$\nu = \frac{V_l^2 - 2V_t^2}{2(V_l^2 - V_t^2)}$$

Ces trois modules sont reliés au coefficient de Poisson comme suit :

$$G = \frac{E}{2(1 + \nu)}$$

$$K = \frac{E}{3(1 - 2\nu)}$$

Tous ces paramètres peuvent décrire les qualités ou les défauts du verre dans toutes les situations de mise sous contrainte.

II.8 Transmission optique :

II.8.1 détermination de la fenêtre optique :

La transmission de la lumière est la propriété la plus connue et importantes du verre. Dans le cas des verres d'oxydes, cette lumière est transmise de l'ultra-violet (0.3 μm) à l'infrarouge (7 μm). La fenêtre optique des matériaux est délimitée par trois phénomènes.

- La lumière interagit avec les électrons du matériau, il y a alors excitation de ceux-ci si l'énergie lumineuse est suffisante. L'énergie qui détermine la limite d'absorption du matériau (Figure II.11) est appelée le band- gap. S'il s'agit d'électrons libres comme dans le cas des métaux, il y a réflexion totale de la lumière. Par contre, s'il s'agit de matériau tel que le verre, avec des électrons plus localisés, plus les électrons excitables, et plus l'énergie nécessaire sera faible. La limite d'absorption peut être ainsi déplacée de l'UV vers le proche IR, en changeant la nature des éléments du verre. Ainsi, pour SiO_2 , la limite d'absorption est délimitée par les électrons non liants de l'oxygène. Si l'on remplace l'oxygène par l'atome S ou Se, possédant des électrons plus hauts en énergie et donc plus excitables, la limite d'absorption est déplacée de l'UV vers le visible et le proche infrarouge.

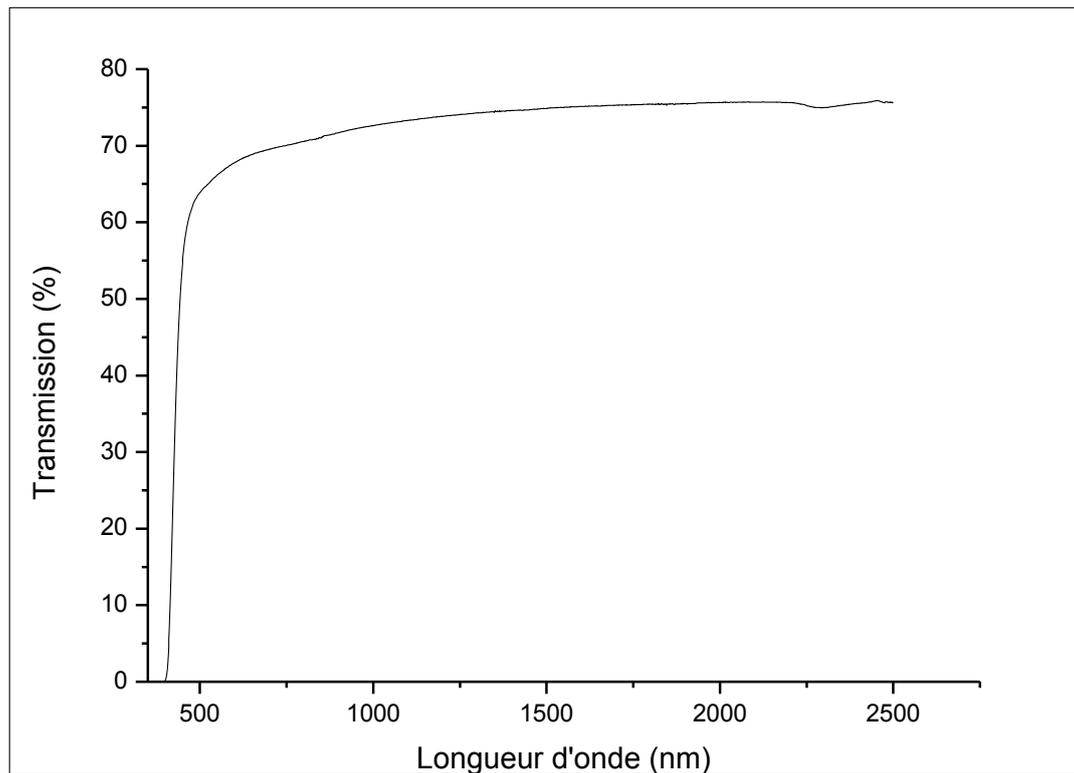


Figure II.11 : Spectre de transmission UV-Visible du verre $60\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}10\text{K}_2\text{O}\text{-}20\text{PbO}\text{-}10\text{WO}_3$.

- Si l'on poursuit le spectre de transmission d'un verre vers l'infrarouge lointain, la lumière interagit avec le matériau et entre en résonance avec les liaisons chimiques. L'énergie de phonon E , nécessaire à la vibration fondamentale d'une liaison, est donnée par la relation :

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

Avec :

h : Constante de Planck.

c : Vitesse de la lumière dans le vide.

λ : Longueur d'onde de la radiation électromagnétique.

k : Constante de force de la liaison, dépend de la distance interatomique et de la charge.

μ : masse réduite des deux atomes : $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$.

L'absorption multiphonon est la coupure de transmission du verre dans l'infrarouge, elle est due aux vibrations simultanées des liaisons formant le réseau vitreux.

Ainsi, plus les atomes sont lourds et plus la coupure multiphonon se fera dans l'infrarouge lointain.

- Entre les deux limites de transmission intrinsèques, on peut rencontrer des bandes d'absorptions intrinsèques (Terres Rares) ou extrinsèques (impuretés, eau, oxygène ou hydrogène).

On remarque que la transmission des verres, même dans leur domaine de transmission, n'atteint 100%. La raison en est la réflexion R , du faisceau incident sur l'échantillon ; elle diminue la transmission d'un facteur $2R$, où $R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}$. Dans le cas d'un verre d'oxyde à base de Sb_2O_3 , avec un indice de réfraction supérieur à 2 la perte par réflexion sur ses deux faces est au minimum de 22%, soit un maximum de transmission de 78%.

II.8.2 Mise en œuvre :

Pour déterminer le domaine de transparence des verres synthétisés, nous avons utilisé un spectromètre Perkin Elmer Precisely couvrant le domaine UV-Visible jusqu'à le proche infrarouge opérant entre 200 et 3000 nm, ainsi qu'un spectromètre BRUKER TENSOR 37 couvrant le domaine proche et moyen infrarouge opérant entre 4000 et 400 cm^{-1} (2,5 et 25 μm).

II.8.3 Calcul de la longueur d'onde associée au gap optique :

La valeur de la longueur d'onde associée au gap optique (λ_g) est déterminée par la méthode de l'absorption optique dans le visible. λ_g correspond à la longueur d'onde pour laquelle le coefficient d'absorption du matériau atteint 10 cm^{-1} [9].

Le coefficient d'absorption est déterminé par la loi de Beer-Lambert :

$$I = I_0 e^{-\alpha x}$$

Avec I , l'intensité du faisceau transmis, I_0 l'intensité du faisceau incident, α le coefficient d'absorption en cm^{-1} et x l'épaisseur du matériau en cm.

Le coefficient d'absorption est alors déterminé par l'équation suivante :

$$\alpha = \frac{1}{x} \text{Ln} \left(\frac{I_0}{I} \right)$$

La conversion entre la longueur d'onde du gap optique et son énergie est donnée par :

$$E_g = \frac{hc}{\lambda_g} = \frac{1.24}{\lambda_g}$$

Avec

E_g : Énergie de gap optique en eV.

λ_g : Longueur d'onde du gap optique en μm .

h : Constante de Planck en $\text{eV}\cdot\text{s}^{-1}$.

c : Vitesse de la lumière en $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

II.9 Indice de réfraction linéaire :

II.9.1 Définition :

L'indice de réfraction n d'un milieu est égal au rapport entre la vitesse de la lumière dans le vide c sur la vitesse de la lumière dans le matériau v .

$$n = \frac{c}{v}$$

L'indice de réfraction peut également faire intervenir un facteur lié au coefficient d'extinction du milieu (absorption). n s'écrit alors :

$$n^* = n - ik$$

Avec

$$k = \alpha\lambda/4\pi$$

Et α le coefficient d'extinction et λ la longueur d'onde utilisée. L'indice de réfraction est déterminé par radiation monochromatique, et dépend de la longueur d'onde, comme l'explique la relation de Cauchy :

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}$$

L'indice de réfraction linéaire augmente généralement avec la masse molaire des éléments qui composent le verre. Plus la densité électronique des éléments présents dans le milieu est importante, plus n est élevé. L'indice dépend ainsi de la polarisabilité des éléments et de la densité du matériau. L'indice des verres à base de silicium est donc plus faible que celui des verres à base d'antimoine.

II.9.2 Mesure de l'indice de réfraction :

L'indice de réfraction linéaire peut être mesuré par plusieurs méthodes. Dans ce travail l'indice de réfraction linéaire est mesuré à l'aide d'un Metricon 2010.

La mesure d'indice à l'aide du Métricon est présentée sur la Figure II.12. L'échantillon à analyser (généralement une pastille de verre d'épaisseur de l'ordre du millimètre) est placé entre un prisme d'indice connu (n_p) et une tête pivotante.

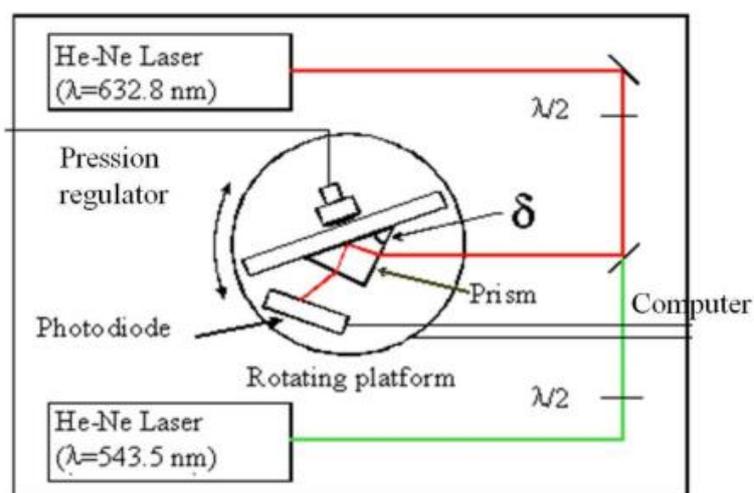


Figure II.12 : Schéma de principe du Métricon.

Le faisceau incident émis par la source laser pénètre dans le prisme en contact avec l'échantillon à analyser. Après réflexion à l'interface prisme-verre, le faisceau sort du prisme et est recueilli par un photodétecteur. Le faisceau est ainsi totalement réfléchi jusqu'à ce que l'angle d'incidence θ atteigne la valeur de l'angle critique θ_c (figure II.13). L'angle critique θ_c donné par :

$$\theta_c = \arcsin \frac{n}{n_p}$$

La valeur de l'angle critique θ_c peut alors être mesurée sur la courbe représentant l'intensité lumineuse enregistrée par le photodétecteur en fonction de l'angle d'incidence (figure II.14). On peut déterminer l'indice de réfraction à l'aide de l'Équation précédente, connaissant l'indice de réfraction du prisme n_p .

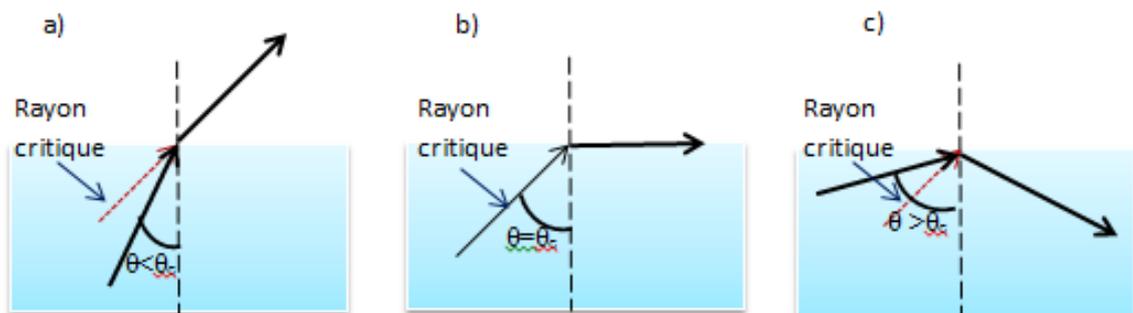


Figure II.13 : Propagation d'une onde lumineuse du milieu I vers le milieu II d'indice plus faible : (a) si $\theta < \theta_c$ l'onde passe en milieu II par réfraction. (b) $\theta = \theta_c$ le rayon réfracté se propage à l'interface. (c) $\theta > \theta_c$ réflexion interne totale.

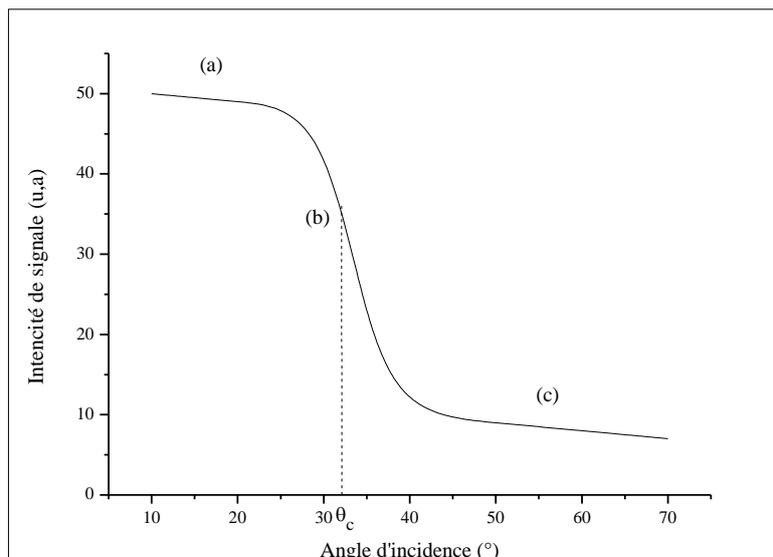


Figure II.14 : L'intensité de signal chute à $\theta \geq \theta_c$ où se produit la réflexion totale interne.

L'indice de réfraction linéaire du verre $70\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}10\text{K}_2\text{O-}10\text{PbO-}10\text{WO}_3$ en fonction de la longueur d'onde selon la relation de Cauchy est présenté sur la figure II.15.

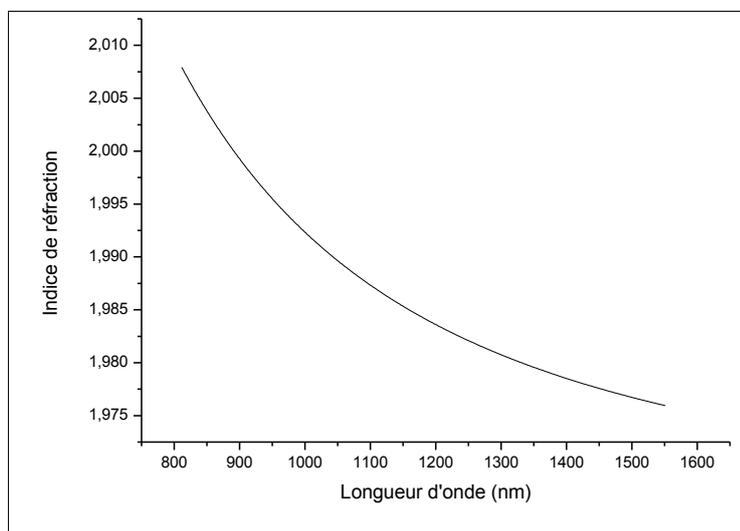


Figure II.15 : Evolution de l'indice de réfraction du verre $70\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}10\text{K}_2\text{O-}10\text{PbO-}10\text{WO}_3$ et le fit de la courbe selon l'équation de Cauchy.

Bibliographie :

- [1] H. Scholze. *Le Verre : Nature, Structure et Propriété*. 2^{ème} édition ; Institut du Verre Paris, (1980).
- [2] A. Hruby, *Evaluation of glass-forming tendency by means of DTA (Differential Thermal Analysis)*. Czech. J. Phys., **22** (11), 1187-1193, (1972).
- [3] M. Saad, M. Poulain, Mat. Sci. Forum **11**. 19-20, (1987).
- [4] M. Poulain, Nature. 293, 279, (1981).
- [5] J. Blitz, *Fundamentals of ultrasonics*. 2nd ed. New York : Plenum Press, (1967).
- [6] D. F. Gaitan and L. A. Crum, *Frontiers of Nonlinear Acoustics*. New York : Elsevir Applied Science. pp 49-463, (1990).
- [7] W. P. Masson, *Physical Acoustics : Principles and Methods*. Vol 1, Part A. New York : Academic Press, Chapters 3-5, (1964).
- [8] D. Ensminger, *Ultrasonics : Fundamental, Technology, Applications*. 2nd ed. New York : Marcel Dekker, Inc, (1988).
- [9] C. Kittel, N. Bardou, and E. Kolb, *Physique de l'état solide*. Dunod, Paris, (1998).

CHAPITRE III

III.1 Introduction :

Les verres basés sur les oxydes de métaux lourds (HMOG : Heavy Metal Oxide Glasses) comme Sb₂O₃, TeO₂, Bi₂O₃,...etc. sont remarquables pour leur faible énergie de phonon comparée à celle des verres d'oxydes conventionnels tels que les verres de silicates, Borates ou de phosphates. Les verres de tellures ont été largement étudiés, notamment pour leurs propriétés optiques spécifiques [1], ce qui recouvre aussi bien leur domaine de transmission infrarouge que leurs caractéristiques non linéaires et leur aptitude à dissoudre de fortes proportions des ions de terres rares. Bien que plus restreintes, les études sur les verres à base d'oxyde d'antimoine ont mis en évidence des propriétés comparables [2-4], des tentatives ont été précédemment réalisés dans l'amélioration des caractéristiques physiques des verres d'oxyde d'antimoine en ajoutant du P₂O₅, TeO₂, Fe₂O₃, etc [5-8].

Parmi les différents systèmes vitreux à base de Sb₂O₃, les verres PbO-Sb₂O₃ sont révélés résistants à l'humidité et possèdent un faible taux de cristallisation, en raison de la présence de PbO [9, 10]. La transparence optique de ces verres a été améliorée dans la région du bleu en ajoutant As₂O₃ [11-13].

Les verres PbO-Sb₂O₃ ont manifesté un intérêt à la fois académique et technologique. Ils sont appropriés pour des applications dans l'optique non linéaire et des dispositifs tels que les amplificateurs optiques à large bande fonctionnant autour de 1,5µm [14-17] ainsi que dans un certain nombre de dispositifs à semi-conducteurs ioniques puisque ces verres possèdent une grande susceptibilité optique non-linéaire (χ^3) [18]. Cette dernière propriété physique a pu se manifester à partir de la déformabilité de la seule paire d'électrons de Sb₂O₃ de l'unité structurale de [SbO₃] qui peut être considérée comme un tétraèdre avec l'oxygène au trois coins et une paire libre d'électrons au quatrième angle localisée dans la troisième direction équatoriale de l'atome Sb [19-21].

L'objectif du présent chapitre porte sur la recherche de nouveaux verres d'antimoine. Nous avons opté pour le choix des nouveaux verres dans les systèmes quaternaires Sb₂O₃-M₂O-PbO-WO₃ avec M = (K, Na ou Li). Les domaines vitreux de systèmes ont été systématiquement explorés et la composition chimique des verres est analysée par EDS. La densité des verres et les températures caractéristiques ont été mesurées et les critères de stabilité thermique qui ont découlent calculées.

III.2 Historique des verres d'oxyde d'antimoine :

L'oxyde d'antimoine Sb₂O₃ satisfait bien les conditions des formateurs vitreux énoncées par Zachariassen en 1932 [22]. Mais à cette époque la préparation de Sb₂O₃ vitreux fut impossible sans ajouts de formateurs classiques tels que SiO₂, P₂O₅, B₂O₃. En 1939, Kordes [23] fut le premier qui ait pu obtenir des fragments de verres de Sb₂O₃ par hypertrempe d'un bain rapidement amené à la fusion. Tandis que le premier verre d'antimoine élaboré par la méthode de fusion-trempe a été mis en évidence par Koster et al [24] au voisinage de l'eutectique Sb₂O₃-Sb₂S₃. Puis la synthèse des verres massifs s'orienta vers l'addition de petite proportions d'oxyde d'alcalins, par laquelle Hedden et Asklini [25] ont obtenu des verres ternaires Sb₂O₃-Al₂O₃-R₂O (R= Na, K).

Des tentatives d'élaboration d'un verre massif de Sb₂O₃ pur effectuées par A. Winter [26] avaient abouti à la variété cristallisée de Sb₂O₃.

Historiquement la deuxième phase de recherche sur les verres d'antimonite a mis à l'évidence la bonne transmission de ces nouveaux verres dans le domaine infrarouge. Dans ce contexte King et al [27] avaient proposé le système ternaire Sb₂O₃-Sb₂S₃-K₂O en 1958.

En 1960 Hadden et al [28] développèrent des verres d'antimonites contenant MnO₂, Co₃O₄ ou As₂O₃ afin de les utiliser en dosimétrie de radiation γ . L'année suivante, ce furent Nielson et al qui étudièrent la transmission optique des verres Sb₂O₃-GeO₂-PbO [29]. Afin d'améliorer la qualité optique dans le visible, d'autres systèmes ternaires virent le jour avec l'utilisation de 5% (mol) de Bore, tels que Sb₂O₃-B₂O₃-R₂O (R= Na, K, Li) [30]. Il en est de même pour Hasegawa [31], et Bednarik [32] qui avaient synthétisé des verres de Sb₂O₃ par différentes méthodes en présence d'oxydes formateurs tels que SiO₂, B₂O₃. Après ces années, le débat sur l'existence de Sb₂O₃ vitreux est à nouveau relancé. Les études de Hasegawa et al ainsi que Cody [31, 33], concluent que sa préparation est impossible, alors que Miller [34] affirme le contraire.

Un grand nombre de compositions vitreuses à base d'oxyde d'antimoine et d'halogénures ont été mis en évidence. L'ensemble de résultats obtenus par Dubois et al a fait l'objet d'un brevet [35]. Ils ont confirmé que ces verres présentent un domaine de transparence plus étendu que celui des verres classiques, avec des caractéristiques différentes : leurs températures de ramollissement et d'élaboration sont plus faibles, tandis que le

minimum de leur atténuation théorique est de l'ordre de 10^{-1} dB/Km entre 2,5 et 3 μm . Simultanément Ahmed et Holland [36] présentèrent les verres Sb_2O_3 - $PbCl_2$ - $ZnCl_2$.

Ainsi, Michel Poulain pour sa part à mis en évidence Sb_2O_3 -CuI-Pb (Cl, Br ou I)₂ [37], des combinaisons d'oxyde d'antimoine et les halogènes incluant $PbCl_2$ et d'autres chlorures [38, 39], les phosphates de sodium et d'antimoine [40]. Par la suite, au sein du laboratoire des matériaux photoniques dirigé par le Pr. Marcel Poulain, plusieurs compositions de verres d'oxyde d'antimoine ont été mises en évidence et l'exploration de nouveaux verres d'antimoines continue jusqu'à ce jour.

III.3 Structure :

L'oxyde d'antimoine existe sous plusieurs formes comprenant le trioxyde d'antimoine (Sb_2O_3), le peroxyde d'antimoine (Sb_2O_4) et le pentoxyde d'antimoine (Sb_2O_5). De ces derniers, Sb_2O_3 se produit comme polymorphe cubique ou orthorhombique (généralement connu sous le nom de sénarmontite et de valentinite (figure III.1 (a) et (b)) respectivement), tandis que Sb_2O_4 peut être monoclinique (clinocervantite) ou, généralement, orthorhombique (cervantite) (figure III.1 (c)). Le tétroxyde d'antimoine est un mélange contenant des ions de Sb^{3+} et de Sb^{5+} dans des proportions égales dans son réseau cristallin [41] et est stable autour de 1000°C [42]. La valeur précise dépend de l'atmosphère et la méthode de préparation d'échantillon [33].

On doit noter que la structure moléculaire de la sénarmontite (Figure III.1.a) ne semble pas se prêter à la formation de verre par comparaison avec la double-chaîne de la structure valentinite (Figure III.1.b) dont on peut prévoir qu'elle formera le réseau aléatoire continu décrit par Zachariassen [22] avec une plus grande facilité. En outre, les similitudes entre les structures de la valentinite et le cervantite (Figure III.1.c) se sont avérées appropriés au processus d'oxydation.

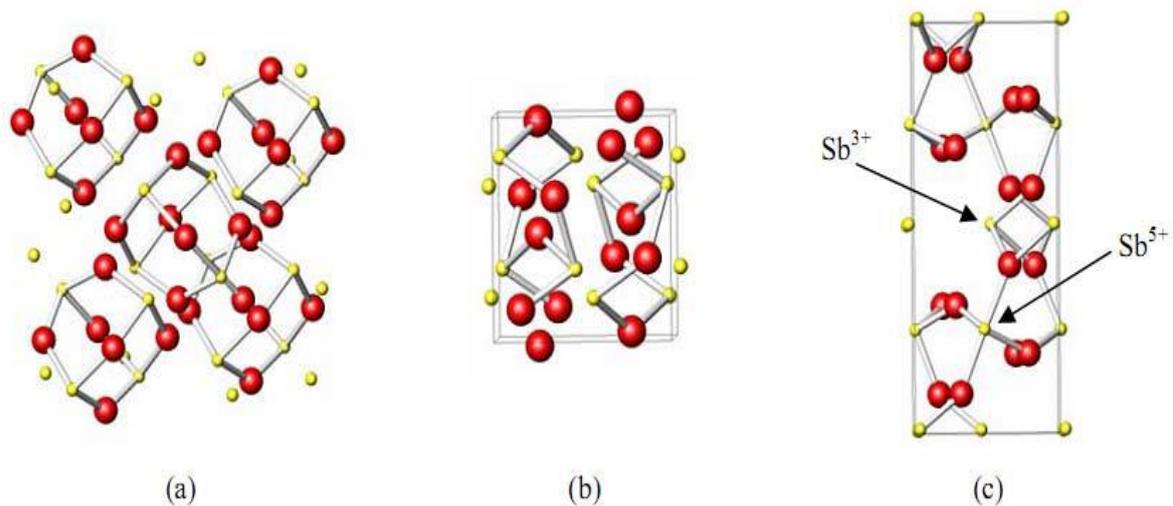


Figure III.1: Schématisation des structures :

(a) Sb_2O_3 sénarmontite, (b) Sb_2O_3 valentinite et (c) Sb_2O_4 cervantite.

Des études thermiques des oxydes d'antimoine ont été entreprises par plusieurs chercheurs, mais il y a un manque d'uniformité dans les données obtenues, en particulier en ce qui concerne les deux polymorphes du Sb_2O_3 .

III.4 La Transition thermique Sénarmontite-Valentinite :

Tandis que la valentinite orthorhombique est généralement considérée comme le polymorphe stable à haute température du trioxyde d'antimoine, la température de transition solide-solide de la sénarmontite cubique (la forme stable à basse température) est une question qui a suscité un certain désaccord dans la littérature (tableau III.1).

Température (°C)	Année	Référence
570±10	1928	[43]
606±5	1967	[44]
600±10	1975	[45]
629	1981 et 1989	[42, 43]
640-655	1987	[46]
556	1988	[47]
606	1993	[48]

Tableau III.1 : La transition de Sénarmontite-Valentinite selon différentes références.

III.5 Synthèse des verres :

III.5.1 Produits de départ :

Les produits chimiques de départ utilisés pour la synthèse de nos verres sont, pour l'essentiel, des produits commerciaux en poudre très pur, fournie par Alfa Aesar. Le tableau III.2 présente la pureté et la température de fusion des produits de départ.

Produits	Pureté (%)	Température de fusion (°C)
Sb ₂ O ₃	99.999	656
Li ₂ CO ₃	99.998	723
Na ₂ CO ₃	99.999	853
K ₂ CO ₃	99.998	891
PbO	99.999	886
W O ₃	99.998	1473

Tableau III.2 : Pureté et température de fusion des produits de départ.

III.5.2 Choix du creuset :

Le choix du creuset dépend aussi bien de la composition du verre à savoir la température de fusion du mélange et le temps de fusion, mais également de la réactivité des produits de départ avec le creuset lui-même.

Nous avons utilisé le creuset en pyrex ou en verre sodocalcique dans l'étape d'exploration de nouveaux systèmes vitreux. Si la fusion du mélange n'est pas atteinte on fera recours aux creusets de silice, qui peuvent résister à des températures de fusion supérieure.

Dans tous les cas, le creuset de silice ne présente aucune dégradation chimique. Ce dernier est réutilisé après nettoyage dans l'eau régale ou une solution d'acide fluorhydrique. Les tubes sodocalciques sont déformés lors de la synthèse des verres, ils sont jetés après usage.

III.5.3 Mode opératoire :

Les produits de départ sont pesés dans les proportions souhaitées et broyés intimement dans un mortier en agate. Le mélange (entre 3 et 5g) est introduit dans un creuset sodocalcique ou de silice. Ce dernier est chauffé à une température comprise entre 750°C et 900°C pendant 5 à 10 minutes à cause des risques d'évaporation des divers constituants (généralement l'antimoine). La fusion se fait sur un bec de benzène qui peut monter jusqu'à la température de 900°C. Au cours de cette montée en température, la composition enfournée subit diverses transformations complexes: déshydratation, dissociation des carbonates avec dégagement de CO₂, formation locale des composés par réaction en phase solide, fusion de certains composants et enfin dissolution des composants les plus réfractaires à des températures bien inférieures à leurs points de fusion propres.

Le bain fondu est visible à travers le creuset, il contient, de nombreuses bulles de gaz piégées. Pour les éliminer, on procède à l'affinage qui consiste à maintenir le mélange fondu un temps nécessaire avec une agitation mécanique qui favorise l'homogénéisation et le dégazage.

Les matériaux vitreux sont obtenus par deux processus correspondant à des vitesses de refroidissement différentes :

- 1- Si l'on veut seulement vérifier que la composition étudiée est vitrifiable, le liquide affiné est coulée sur une plaque de laiton à température ambiante (on a parfois recours à un pressage par un marteau en laiton pour augmenter la vitesse de refroidissement), le verre obtenu est sous forme de billes de 2 à 3 mm de diamètre.
- 2- Par contre, si l'on veut obtenir un échantillon vitreux massif, le liquide est coulé dans un moule en laiton préchauffés à une température inférieure de $10^\circ C$ à sa température de transition vitreuse suivie immédiatement d'un recuit d'environ 9 h à cette même température pour relaxer les contraintes thermiques infligées aux matériaux lors de la trempe. Le verre est ensuite refroidi lentement jusqu'à la température ambiante (12 h).

Les échantillons massifs sont taillés et polis à l'aide d'une polisseuse animé d'une vitesse de rotation d'environ 300 tr/min. Les abrasifs utilisés sont des disques de carbure de silicium (SiC-FEPAP Struers) de granulométrie décroissante numérotée de 800 (20-24 μm), 1200 (13-16 μm) et 4000 (taille < 6 μm) et avec une dernière étape de finition sur un feutre.

III.6 Exploration des domaines vitreux :

L'objectif de ce travail est l'obtention de nouveaux verres à base d'antimoine et contenant d'autres oxydes lourds (PbO et WO_3). Notre étude a consisté à explorer des nouveaux domaines vitreux pour cela nous avons choisi les systèmes quaternaires Sb_2O_3 - M_2O - PbO - WO_3 avec (M: Li, Na et K).

Les verres à base d'oxyde d'antimoine ont été explorés dans plusieurs systèmes binaires et quaternaires. Dans tous les cas, les verres sont synthétisés dans des tubes de verre sodocalcique ou de silice.

III.6.1 Systèmes Binaires :

L'exploration a été faite en utilisant le processus (1) décrit précédemment, et la synthèse est pratiquée dans des tubes sodocalciques si la fusion du bain est atteinte facilement, sinon on aura recours aux tubes de silice. Les systèmes binaires possibles sont schématisés sur la figure III.2.

Les verres contenant WO_3 ont des couleurs qui passent de l'orange au rouge sombre en allant vers les fortes proportions de WO_3 . Par contre les verres contenant PbO ont une couleur jaune claire. La formation du verre tient lieu lorsque 15% de WO_3 est ajouté à l'oxyde d'antimoine, alors que 20% sont nécessaire pour la formation d'un verre contenant l'oxyde de plomb. En outre, PbO et WO_3 peuvent être introduit jusqu'à 50%(mol) dans la matrice vitreuse de Sb_2O_3 .

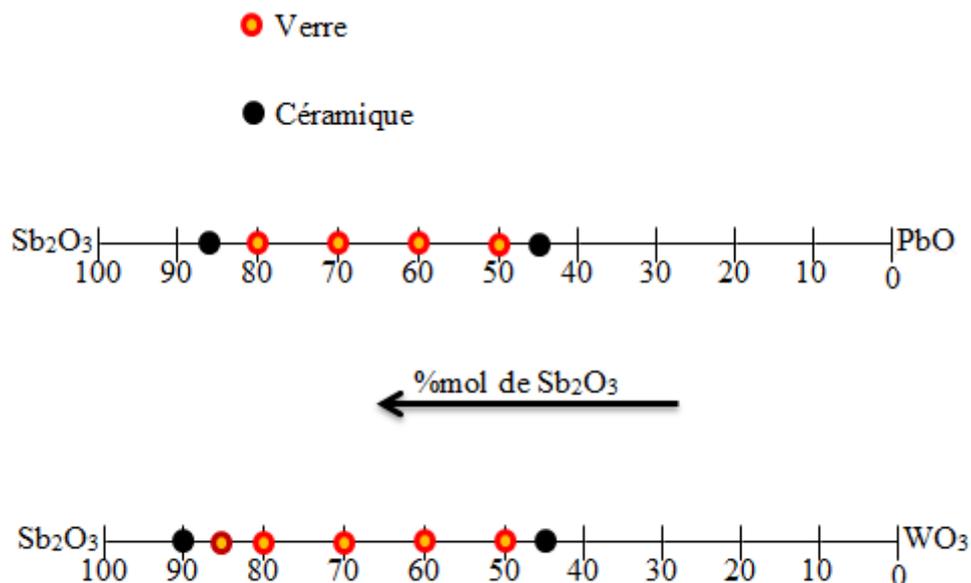


Figure III.2 : Domaine vitreux des systèmes binaire Sb_2O_3 - PbO et Sb_2O_3 - WO_3 .

Il est à noter que les résultats obtenus ici sont similaires à ceux rapportés par Soltani M. T. [49], les différences étant liées au produit de départ et processus de synthèse ainsi qu'à la vitesse de refroidissement.

Les oxydes WO_3 et PbO sont classés comme étant des oxydes intermédiaires [24] puisqu'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 WO_3 dans plusieurs systèmes vitreux SiO_2 , G_2O_3 , B_2O_3 et $NaPO_3$ a été signalée dans la littérature [27]. D'autres travaux ont montrés l'existence de verre WO_3 - Pb_3O_4 [50].

L'addition de PbO ou WO_3 à l'oxyde d'antimoine conduit à un verre qui cristallise rapidement. L'obtention d'échantillons vitreux de plus de 1mm d'épaisseur est très difficile dans

le système binaires Sb_2O_3 -PbO et impossible dans le système binaire Sb_2O_3 - WO_3 . Les deux domaines vitreux sont larges, donc les ions Pb^{2+} et W^{6+} peuvent être incorporé facilement dans le réseau vitrificateur de Sb_2O_3 .

II.6.2 Systèmes Quaternaires :

Dans un premier temps, nous sommes intéressés par le système ternaire Sb_2O_3 -PbO- WO_3 , on n'a pas trouvé des verres dans ce système, pour cela on a incorporé un quatrième élément qui aide à la vitrification et la stabilité des verres, en occurrence les oxydes alcalins M_2O (M : K, Na et Li).

La Figure III.3, III.4, et III.5 représente respectivement la zone vitreuse des systèmes pseudo-quaternaires : Sb_2O_3 -10% K_2O -PbO- WO_3 , Sb_2O_3 -10% Na_2O -PbO- WO_3 et Sb_2O_3 -10% Li_2O -PbO- WO_3 . Dans ces trois diagrammes quaternaires, on remarque que l'incorporation de 10% d'oxyde d'alcalin (K_2O , Na_2O et Li_2O) donne lieu à des domaines vitreux assez étendus en allant vers l'oxyde de plomb. Le pourcentage de la proportion molaire de PbO atteint 40% pour le système contenant K_2O et 50% pour le système contenant Li_2O ou Na_2O . Bien que la composition de 30 Sb_2O_3 -10% Na_2O -60PbO donne lieu à un verre trempé. La couleur de tous les verres synthétiser reste pratiquement jaunâtre et ne subit pas de changement relatif à la composition du verre quelque soit les éléments alcalins.

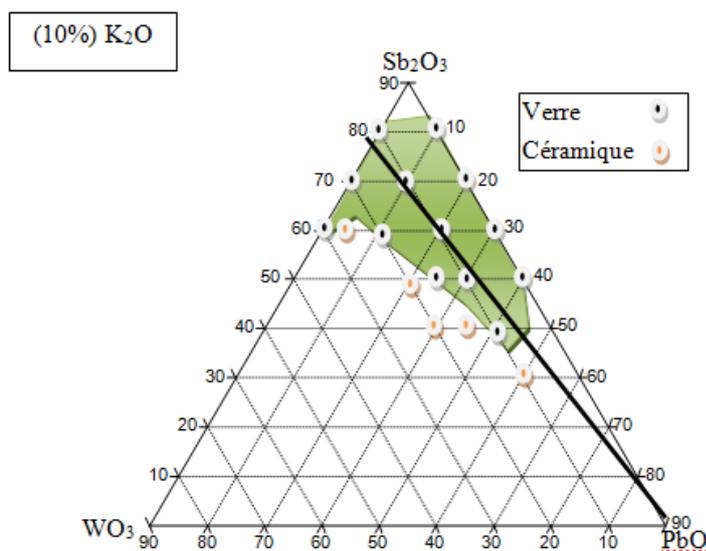


Figure III.3 : Domaine vitreux du système quaternaire Sb_2O_3 -10% K_2O - WO_3 -PbO.

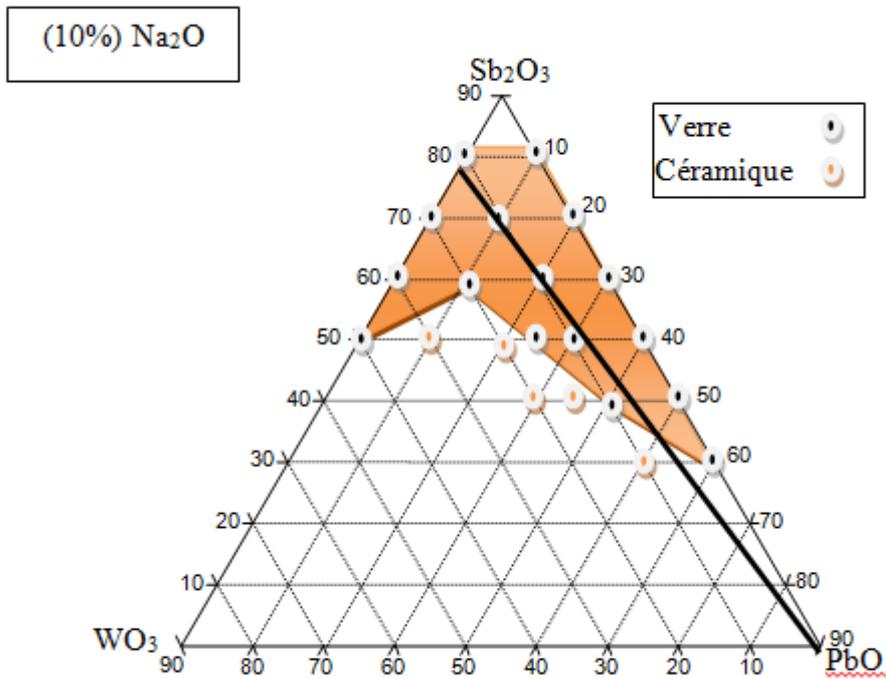


Figure III.4 : Domaine vitreux du système quaternaire Sb_2O_3 -10% Na_2O - WO_3 - PbO .

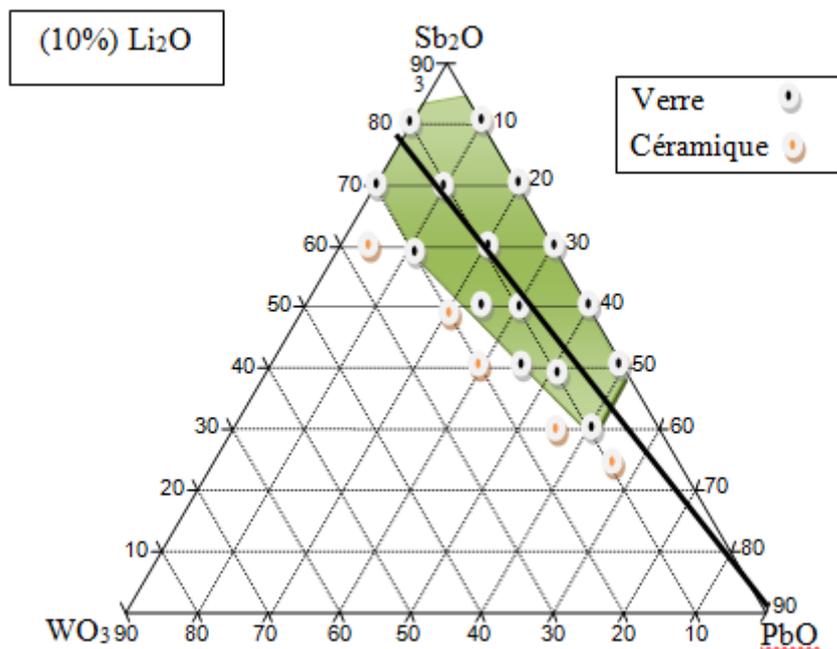


Figure III.5 : Domaine vitreux du système quaternaire Sb_2O_3 -10% Li_2O - WO_3 - PbO .

Dans chaque système, quatre à cinq compositions ont été préparées pour faire des caractérisations physiques. Pour chaque série d'échantillons, le rapport Sb_2O_3/WO_3 a été maintenu constant (figure III.3, III.4 et III.5). Les verres sont étiquetés SMWPx (M = Li, Na ou K) et où x indique la concentration molaire de PbO en%(x = 10 à 50). La nomenclature et les compositions des verres étudiés des trois séries sont indiqués dans le tableau III.3.

Echantillon	Sb2O3%	Li2O%	Na2O%	K2O%	WO3%	PbO%
SLWP1	68.57	10			11.43	10
SLWP2	60	10			10	20
SLWP3	51.43	10			8.57	30
SLWP4	42.86	10			7.14	40
SLWP5	34.29	10			5.71	50
SNWP1	68.57		10		11.43	10
SNWP2	60		10		10	20
SNWP3	51.43		10		8.57	30
SNWP4	42.86		10		7.14	40
SKWP1	68.57			10	11.43	10
SKWP2	60			10	10	20
SKWP3	51.43			10	8.57	30
SKWP4	42.86			10	7.14	40

Tableau III.3 : Compositions des échantillons étudiés.

III.7 Analyse chimique :

Durant la préparation des verres, on s'est aperçu qu'il y a plusieurs facteurs pouvant influés sur les compositions stœchiométriques étudiées. Le mode de préparation suit la procédure suivante :

- ✓ Pesée des différents constituants.
- ✓ Mixage du mélange.
- ✓ Introduction de la poudre dans les creusets.
- ✓ La fusion est faite dans des creusets de silice.

Echantillons	Composition nominale					Composition analysée					
	Sb	K	Na	W	Pb	Sb	K	Na	W	Pb	Si
SKWP1	76.80	11.20		6.40	5.60	74.76	10.73		6.93	5.55	2.04
SKWP2	70.59	11.76		5.88	11.77	69.10	11.22		5.88	11.28	2.52
SKWP3	63.72	12.39		5.31	18.58	60.71	11.48		5.73	17.34	4.73
SKWP4	56.08	13.08		4.67	26.17	52.42	10.55		4.82	23.51	8.70
SNWP1	76.80		11.20	6.40	5.60	79		7.63	7.54	5.82	00
SNWP2	70.59		11.76	5.88	11.77	69.99		9.28	6.59	11.63	2.51
SNWP3	63.72		12.39	5.31	18.58	62.63		9.03	5.85	18.36	4.12
SNWP4	56.08		13.08	4.67	26.17	53.50		10.93	5.17	24.05	6.35
SLWP1	86.49			7.21	6.30	84.97			7.66	6.38	0.99
SLWP2	80.00			6.67	13.33	76.57			7.24	12.51	3.69
SLWP3	72.73			6.06	21.21	72.15			6.24	19.78	1.83
SLWP4	64.52			5.37	30.11	63.28			5.29	28.32	3.11
SLWP5	55.18			4.59	40.23	53.76			4.76	36.71	4.77

Tableau III.4 : Composition des échantillons nominaux et analysés.

Toutes ces opérations se font à air. Pour lever toute ambiguïté sur les compositions stœchiométriques une analyse par MEB est faite sur quelques échantillons. Une valeur moyenne est prise pour une analyse de 3 points différents d'un échantillon de chaque composition. La microanalyse X nous a permis de vérifier et de comparer les compositions nominales à compositions élaborées et de vérifier que la composition nominale des verres élaborés est conservée après élaboration. Le lithium se présente dans le verre comme étant Li_2O , qui est un élément léger, donc impossible de le détecter par l'EDS ce qui fait que seuls les cations (Sb, Pb, W, Na, K) ont été pris en considération. Comme, la teneur en oxygène est reliée à la stœchiométrie, donc elle pourra être déduite directement à partir des cations. Les résultats d'analyse sont présentés dans le tableau III.4.

L'analyse par EDS a révélé une très faible différence entre les compositions cationiques nominales et analysées. Ces résultats d'analyse indiquent que les pertes induites par l'évaporation, au cours de la fusion sont très faibles. Des traces de silicium sont observées (observé à 1.75KeV dans le spectre du verre SKWP2 par exemple) dans tous les échantillons et sont originaires des creusets de silice utilisés dans la synthèse des verres. Un exemple de spectre EDS est montré dans la figure III.6 du verre SKWP2.

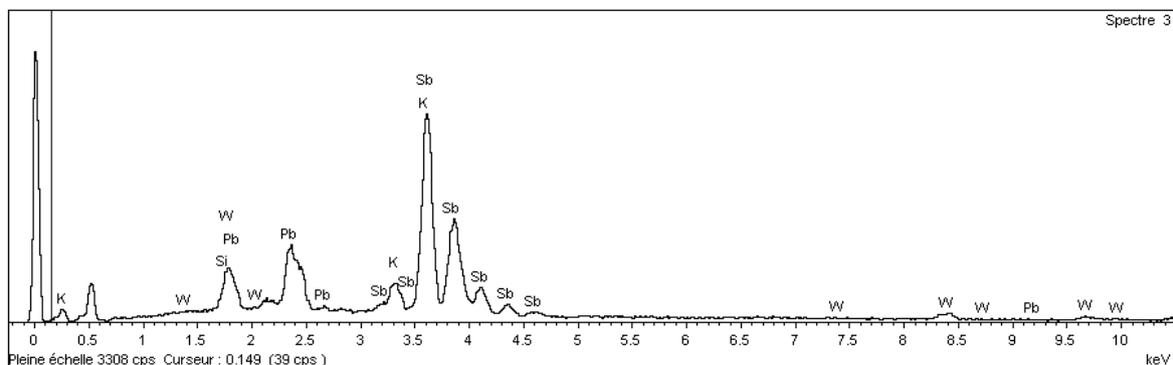


Figure III.6 : Spectre EDS du verre SKWP2.

D'après les figures (III.7, III.8 et III.9) L'écart à la stœchiométrie en % atomique des différents éléments étant :

- Sb < 3.66
- K < 2.53
- Na < 3.57
- W < -1.14
- Pb < 3.52

Le taux de SiO_2 introduit dans les compositions du quaternaire s'accroît progressivement pour les teneurs élevées en PbO .

Le taux en % atomique des éléments Sb , K , Na et Pb diminue par rapport à la composition stœchiométrique alors que seulement la teneur en W augmente.

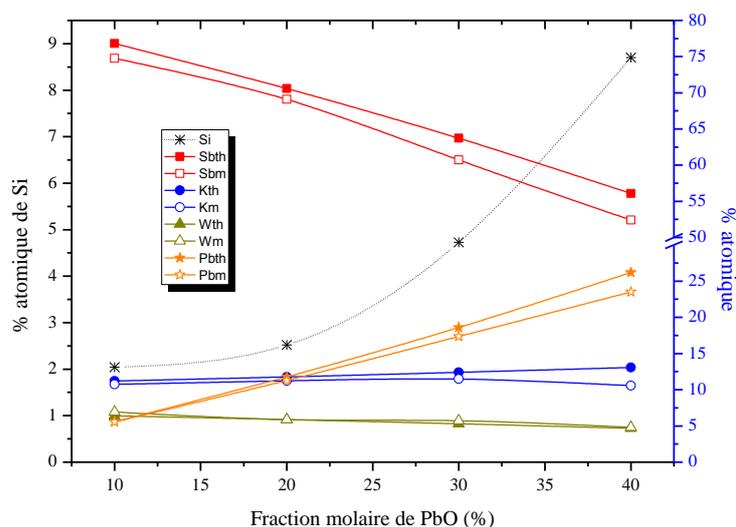


Figure III.7 : Pourcentages atomiques des éléments Sb , K , W , Pb et Si en fonction de la teneur en PbO .

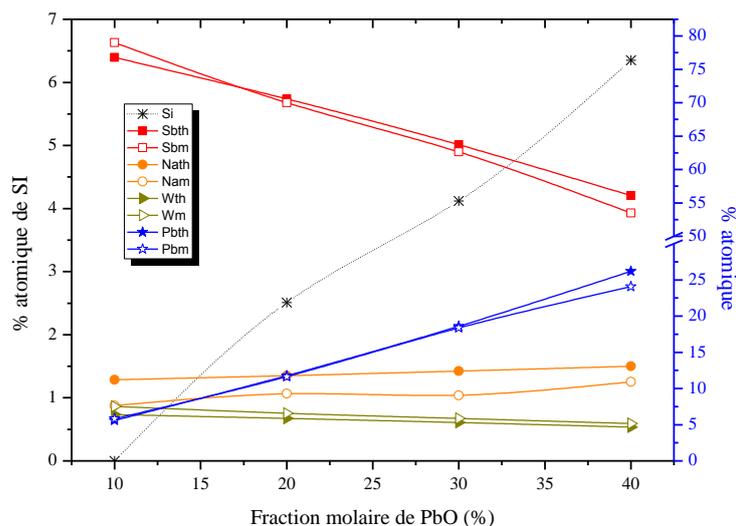


Figure III.8 : Pourcentages atomiques des éléments Sb , Na , W , Pb et Si en fonction de la teneur en PbO .

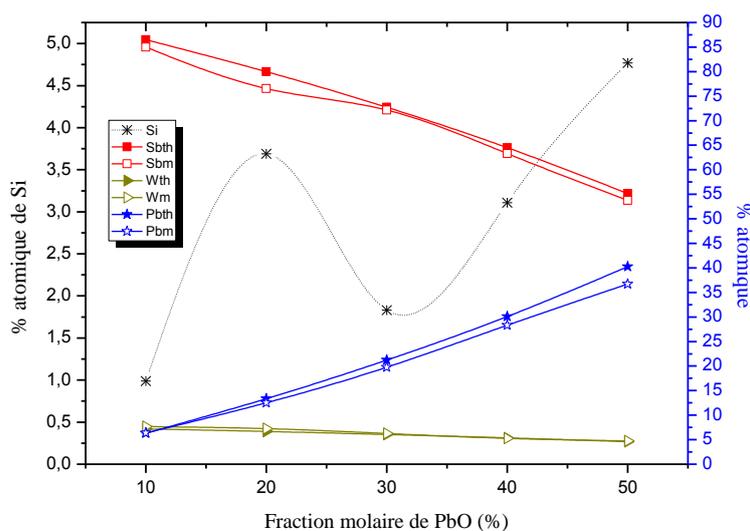


Figure III.9 : Pourcentages atomiques des éléments Sb, W, Pb et Si en fonction de la teneur en PbO.

Nous concluons qu'il y a conservation des compositions stœchiométriques des différentes compositions des verres étudiés, en négligeant bien sûr les erreurs de préparation. Notant que la volatilisation pendant le traitement de Sb_2O_3 est faible. L'incorporation de la silice dans les verres est inévitable. Il est trouvé que le taux de silice augmente lorsque le teneur en PbO est élevée, parce que le temps d'affinage pour les verres qui contiennent des proportions élevées de PbO est un peu long et même la température de fusion de mélange est élevée.

III.8 Analyse thermique :

Les températures caractéristiques des échantillons (la température de transition vitreuse T_g , la température de cristallisation T_x et la température de pic de cristallisation T_p) ont été mesurées par analyse calorimétrique différentielle à balayage DSC; son principe a été exposé dans le chapitre précédent (II). Les mesures sont réalisées par un appareil DSC 2910 (TA Instruments) entre la température ambiante et $550^\circ C$ avec une vitesse de montée en température de $10^\circ C/min$ sous atmosphère neutre d'hélium. L'incertitude absolue sur la mesure est estimée à moins de $\pm 2^\circ C$ pour T_g et T_x , et $\pm 1^\circ C$ pour T_p . 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.

La température de transition vitreuse est une mesure de la température, à laquelle la viscosité du système atteint la valeur de 10^{13} poises. Sa valeur est corrélée à la rigidité du réseau et dépend de son degré d'inter-connectivité. L'augmentation des valeurs de la température de transition vitreuse peut s'expliquer par une augmentation des énergies de liaison et une augmentation de la densité des liaisons.

Le but principal de l'analyse thermique est double : déterminer les températures caractéristiques des échantillons vitreux et évaluer les critères de stabilité vis-à-vis de la dévitrification. Le critère de stabilité thermique ($T_x - T_g$) est déduit pour les verres Sb_2O_3 -10%M₂O-WO₃-PbO, avec (M : K, Na et Li).

III.8.1 Résultats :

Les figures III.10, III.11 et III.12 représentent les courbes de DSC des différentes compositions vitreuses des systèmes Sb_2O_3 -10%M₂O-WO₃-PbO où (M : K, Na et Li).

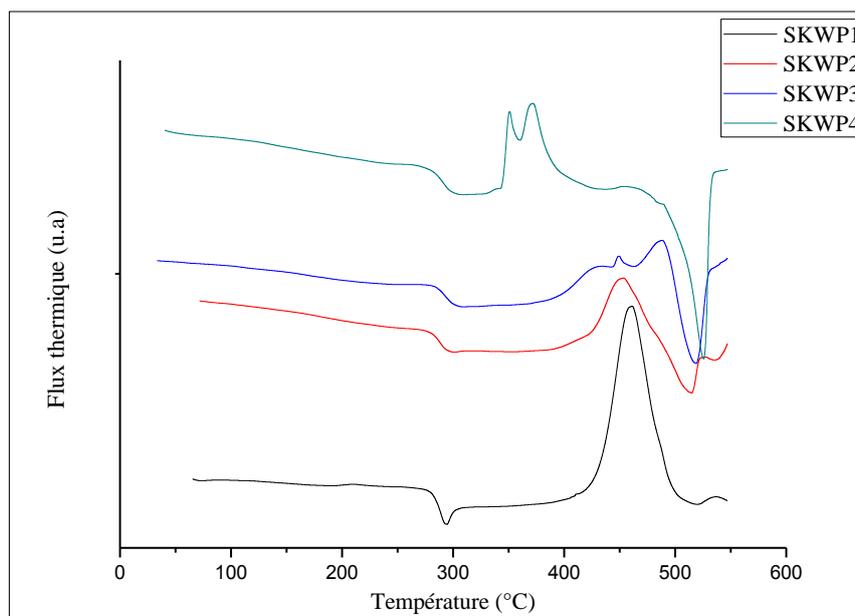


Figure III.10 : Courbes de DSC du système Sb_2O_3 -10%K₂O-WO₃-PbO.

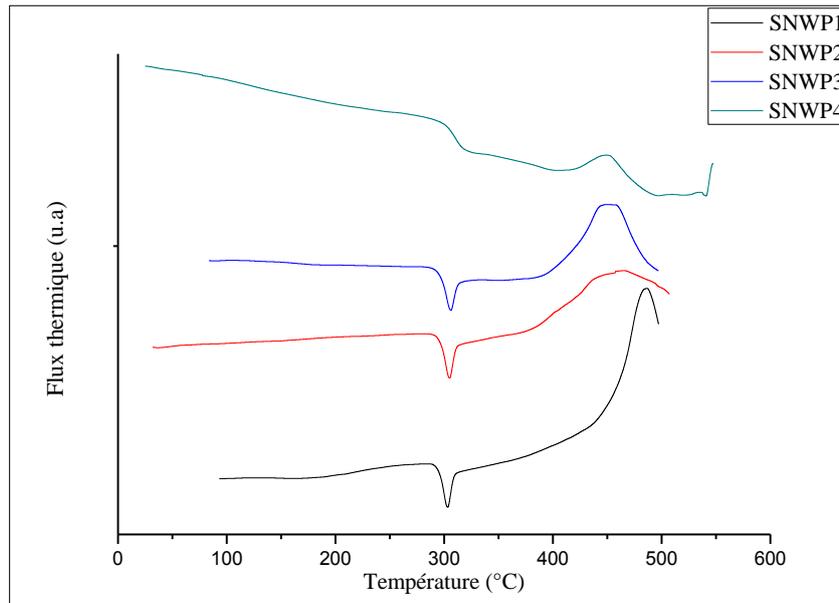


Figure III.11 : Courbes de DSC du système Sb_2O_3 -10% Na_2O - WO_3 - PbO .

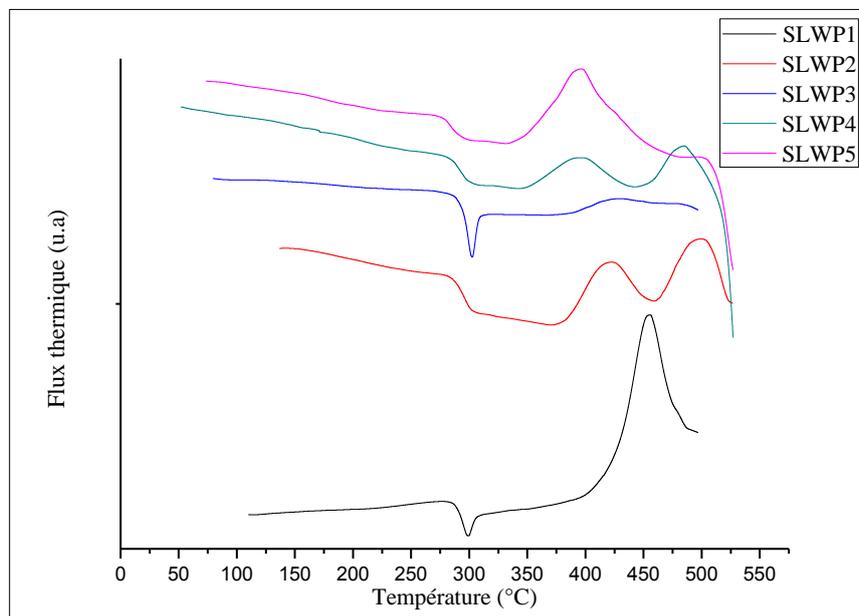


Figure III.12 : Courbes de DSC du système Sb_2O_3 -10% Li_2O - WO_3 - PbO .

Le tableau III.5 présente les caractéristiques thermiques pour les verres des systèmes Sb_2O_3 -10% M_2O - WO_3 - PbO (M : K, Na et Li).

Echantillon	T _g	T _x	T _p	T _x - T _g
SKWP1	281	429	459	148
SKWP2	279	421	453	142
SKWP3	283	390	449	107
SKWP4	279	343	351	64
SNWP1	294	455	486	161
SNWP2	295	396	464	101
SNWP3	295	393	449	98
SNWP4	300	411	447	111
SLWP1	288	423	455	135
SLWP2	287	382	421	95
SLWP3	291	385	428	94
SLWP4	285	349	394	64
SLWP5	277	343	396	66

Tableau III.5 : Températures caractéristiques pour différentes compositions vitreuses dans les systèmes Sb₂O₃-10%M₂O-WO₃-PbO (M : K, Na et Li).

Le critère de stabilité des verres est un paramètre important. En effet, les verres possédant de larges intervalles de températures entre la transition vitreuse et la cristallisation, permettent la conception de préformes pour le fibrage sans avoir le risque de provoquer une recristallisation. On admet généralement qu'un verre peut être façonné commodément si l'intervalle de stabilité thermique défini par la relation $(T_x - T_g) > 100^\circ\text{C}$.

D'après le tableau III.5, Presque tous les verres quaternaires caractérisés thermiquement possèdent un facteur de stabilité $T_x - T_g$ généralement supérieur à 100°C . Ce

qui veut dire que ces verres sont stables envers la cristallisation sauf exception pour les verres contenant de fortes proportions de PbO.

Les figures III.13, III.14 et III.15 présentent la variation des températures caractéristiques de tous les verres étudiés des systèmes Sb_2O_3 -10%M₂O-WO₃-PbO (M : K, Na et Li) en fonction de la fraction molaire de PbO.

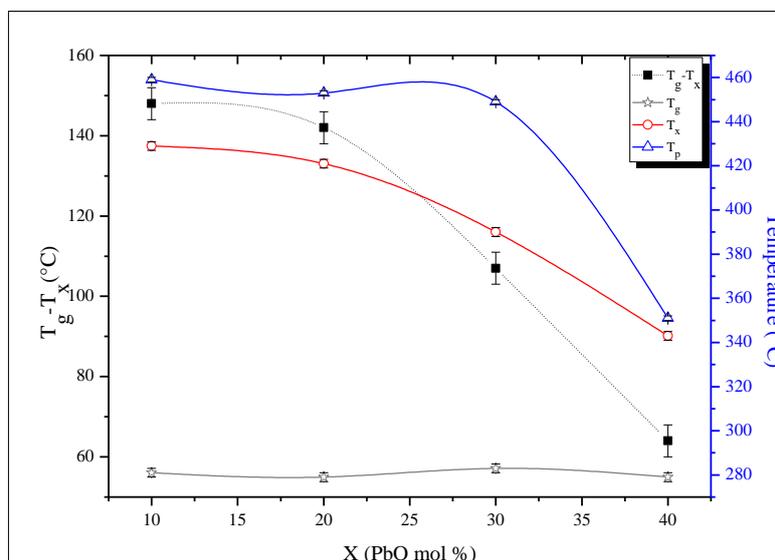


Figure III.13 : variation des températures caractéristiques T_g , T_x et T_p des verres en fonction de la fraction molaire de PbO dans le système Sb_2O_3 -10%K₂O-WO₃-PbO.

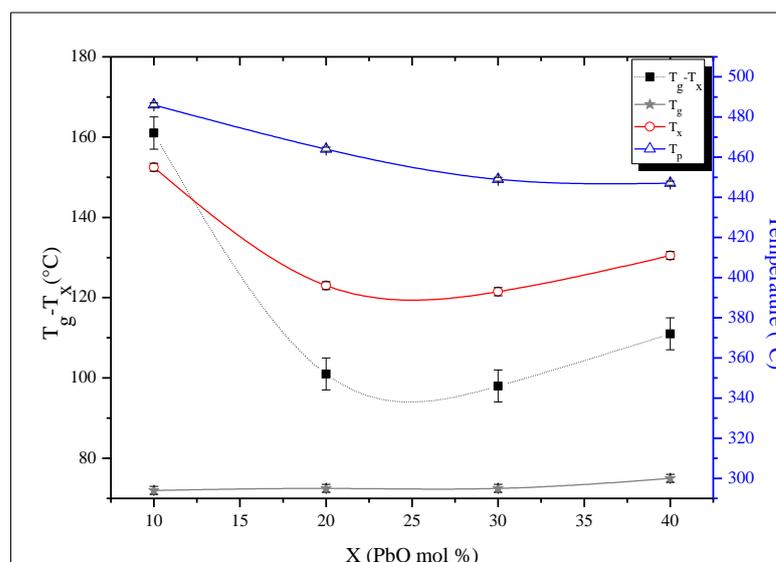


Figure III.14 : variation des températures caractéristiques T_g , T_x et T_p des verres en fonction de la fraction molaire de PbO dans le système Sb_2O_3 -10%Na₂O-WO₃-PbO.

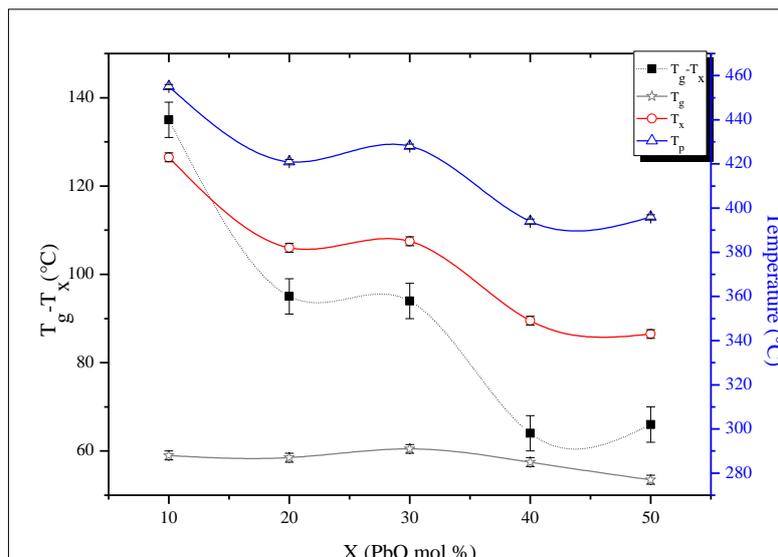


Figure III.15 : variation des températures caractéristiques T_g , T_x et T_p des verres en fonction de la fraction molaire de PbO dans le système Sb_2O_3 -10% Li_2O - WO_3 -PbO.

III.8.2 Discussion :

Dans les systèmes Sb_2O_3 -10% K_2O - WO_3 -PbO et Sb_2O_3 -10% Na_2O - WO_3 -PbO la température de transition vitreuse T_g des verres presque ne varie pas ($\Delta T_g \leq 4^\circ C$), donc l'addition du PbO dans ces systèmes n'influe pas sur la température de transition vitreuse. Par contre les autres températures caractéristiques T_x et T_p diminuent en fonction de la concentration de PbO.

Dans le système Sb_2O_3 -10% Li_2O - WO_3 -PbO, on a une légère augmentation de T_g avec l'augmentation de la quantité de PbO jusqu'à 30% molaire, puis une diminution pour de grande concentration de PbO. Par contre les autres températures caractéristiques T_x et T_p diminuent en fonction de la concentration de PbO. La variation $T_x - T_g$ dans tous les systèmes décroît avec l'augmentation de la concentration de PbO. Donc les verres qui contiennent moins de PbO sont plus stables envers la cristallisation que les verres qui contiennent plus de PbO.

La lecture des données thermiques permet de constater que l'introduction de PbO au dépend de Sb_2O_3 fait diminuer légèrement la température de transition vitreuse T_g à partir de 10 (% mol.) de PbO. La stabilité thermique des verres suit aussi le même profil de T_g , c.à.d. à

partir de (10% mol.) l'introduction de PbO fait diminuer la stabilité des verres. Souvent la température de transition vitreuse exprime la rigidité et la cohésion dans le verre. Un verre plus rigide présente une large valeur de T_g comme le cas de SiO_2 . Par ailleurs les gros ions comme Sb et Pb sont des éléments très lourds et par conséquent leurs liaisons avec l'oxygène sont beaucoup moins rigides que les liaisons Si-O par exemple. Cela revient aussi du fait que les éléments lourds sont très polarisables et facilement déformables comme on le verra dans les propriétés élastiques des verres. Cette interprétation pourra bien indiquer que PbO joue le rôle de modificateur de réseau de Sb_2O_3 par la rupture des chaînes $[SbO_3]$ et création d'oxygène non pontant (NBO) dans les liaisons suggérées : Sb-O-Pb. De plus, sur les courbes de DSC, on pourra remarquer que l'introduction de plus de 20 (% mol.) de PbO, fait apparaître deux pics de cristallisation. Ce qui pourra interpréter que le deuxième pic pourra donner lieu à une phase mixte entre Sb_2O_3 et PbO.

Il a été mentionné que Pb^{2+} joue un double rôle dans les verres [51-53]. Dans les verres de phosphate, il y a formation des unités structurales $[PbO_4]^{2-}$ pour certaines teneurs de PbO. Mais lorsque le taux de PbO augmente, il agit comme modificateur de réseau en occupant les sites interstitiels octaédriques. Par contre, un rôle totalement inverse a été signalé dans les verres silicatés.

Donc ce que l'on peut déduire dans cette partie, est que le PbO joue le rôle de modificateur de réseau en raison de la diminution de la température de transition vitreuse.

III.9 Conclusion :

Des nouveaux systèmes vitreux ont été explorés. L'incorporation de 10% des oxydes d'alcalin K_2O , Na_2O et Li_2O , dans le ternaire Sb_2O_3 - WO_3 -PbO a donné des verres avec un large domaine vitreux. L'analyse chimique a permis de confirmer la concordance entre la concentration nominale et l'analysé des différentes compositions des verres étudiés. L'analyse calorimétrique différentielle des échantillons confirme l'état amorphe de nos matériaux et d'évaluer leurs stabilités. Le calcul du facteur de stabilité ($T_x - T_g$) montre une grande stabilité de la plus part des verres ce qui nous a incité à choisir ces systèmes pour une étude approfondie dans le chapitre suivant.

La première lecture des données thermiques permet de constater que PbO joue le rôle de modificateur de réseau en raison de la diminution de la température de transition vitreuse.

Bibliographie

- [1] R.A.F.El-Mallawany, *Tellurite Glasses Handbook: Properties and Data*, Boca Raton: CRC Press. (2002).
- [2] M. Nalin, M.P., J. L. Ribeiro, Y. Messaddeq, *TE Antimony oxide based glasses*. J. Non-Cryst. Solids, **284**. 110-116. (2001).
- [3] B. V. Raghavaiah, P.Y.R., N. Veeraiah, *Thermoluminescence studies on PbO-Sb₂O₃-As₂O₃ glasses doped with iron ions*. Optical. Mater, **29**. 566-572. (2007).
- [4] M.Legouera, P.K., M. Poulain, *Glass formation in the Sb₂O₃-ZnBr₂ binary system*. J. Chem. Phys. Solids, **65**. 901-906. (2004).
- [5] K. Muruganandam, M.S., *Phys. Chem. Glasses*, **40**. 287. (1999).
- [6] V. Sudarsan, S.K.K., *J. Non-Cryst. Solids*, **286**. 99. (2001).
- [7] R.P. Tandon, S.H., *Phys. Stat. Sol.(a)*, **185**. 453. (2001).
- [8] H.H. Qiu, H.M., H. Sakata, T. Hirayama, *J. Ceram. Soc. Jpn*, 103. 32. (1995).
- [9] K. Nageswara Rao, N.V., *Ind. J. Phys*, **74A**. 37. (2000).
- [10] M.R. Reddy, S.B.R., N. Veeraiah, *J. Phys. Chem. Solids*, **61**. 1567. (2000).
- [11] B.V. Raghavaiah, N.V., *The role of As₂O₃ on the stability and some physical properties of PbO-Sb₂O₃ glasses*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, **65**. 1153-1164. (2004).
- [12] G. Srinivasarao, N.V., *J. Alloy Compounds*, **327**. 52. (2001).
- [13] G. Srinivasarao, N.V., *J. Phys. Chem. Solids*, **63**. 705. (2001).
- [14] M. Nalin, P.M., J.L. Ribeiro, Y. Messaddeq, *Antimony oxide based glasses*. J Non-Cryst Solids, **284**. 110-116. (2001).
- [15] G. Poirier, P.M., M.Poulain, *Copper and lead halogenoantimoniate glasses*. J Non-Cryst Solids, **284**. 117. (2001).
- [16] E. Fargin, B.A., T. Cardinal, G. Le Flem, L. Ducasse, L. Canioni et al., *Optical non-linearity in oxide glasses*. J. Non-Cryst Solids, **203**. 96-101. (1996).

- [17] G. Little Flower, S.B.G., N. Krishna Mohan, N. Machida Veeraiah, H. Eckert, *The structural role of tungsten ions in $PbO-Sb_2O_3-As_2O_3$ glass-system by means of spectroscopic investigations*. Mater Chem Phys, **100**. 211. (2006).
- [18] K. Terashima, H.T., T. Uchino, T.Yoko, *Structure and nonlinear optical properties of $Sb_2O_3-B_2O_3$ binary glasses*. J Ceram Soc Jpn, **104**. 1008. (1996).
- [19] A., W., *Structural inorganic chemistry*. Oxford: Clarendon Press ed. 88. (1975).
- [20] F. A. Cotton, W.G., CA. Murillo, M.Bochmann, *Advanced inorganic chemistry*. New York: Wiley ed. (1999).
- [21] JC. Sabadel, A.P., D. Cachau-Herreillat, P. Baldeck, O. Doclot, A. Ibanez et al, *Structural and nonlinear optical characterizations of tellurium oxide-based glasses: $TeO_2-BaO-TiO_2$* . J Solid State Chem, **132**. 411. (1997).
- [22] W. H. Zachariasen, J. Am. Chem. Soc, **54**. 3841-3851. (1932).
- [23] E. Kordes, Z. Phyd. Chem, **B 43**. 173-190. (1939).
- [24] Koster, Werner, Braumann, Franz, *The phase Diag $Sb_2O_3-Sb_2S_3$* . Zeitschrift fuer Metallkunde, **42**. 269-271. (1951).
- [25] W. A. Hendden et B. W. King, J. Am. Cer. Soc, **39**. 218. (1956).
- [26] A. Winter, *Glass formation*. J. Am. Cer. Soc, **40**. 54-58. (1957).
- [27] King, W. Burnham, Kelly, D. George, *Infrared transmitting glasses in the system $K_2O-Sb_2O_3-Sb_2S_3$* . J. Am. Cer. Soc. (1958).
- [28] W. A. Hendden, J. F. Kircher, B. W. King, J. Am. Cer. Soc, **43**. 413-415. (1960).
- [29] S. Nielson, W. D. Lawson, A. F. Fray, *Infrared Physics*, V 1, Issue 1. 21-26. (1961).
- [30] A. M. Bichay et P. Askalani, VII Inter. Glaskongre β, Brusel. (1965).
- [31] H. Hasegawa, M. Son, M. Imaoka, Phys. Chem. Glasses, **19**, **2**. 28. (1978).
- [32] J. K. Bednarik, J.A. Neely, Glastechn, Ber, **6**. 126 (1982).
- [33] C. A. Cody, L. Di Carlo, R. K. Darlington, Inorg. Chem., **18**. 1572. (1979).

- [34] J. P. Miller, C.A. Cody, *Spectrochem. Acta*, **38A**. 555 (1982).
- [35] J. Duffy and M. D. Ingram, *J. Non-Cryst Solids*, **58**. 143-144. (1983).
- [36] M. M. Ahmed et D. Holland, *Glass Techn*, **28**. 141. (1987).
- [37] M. Poulain, XI Internat. Symposium on Non Oxide and New Optical Glasses, Sheffield, (1998).
- [38] M. P. Glénot, Thèse de l'université de Rennes, (1999).
- [39] M. Legouera, Thèse de l'université d'Annaba, (2004).
- [40] M. Nalin, Y. Messaddeq, S. J. L. Ribeiro, M. Poulain, M. Poulain, and V. Brios. Proc. Int. Congr. Glass, Volume 2. Extended Abstracts, Edinburgh, Scotland, 1-6. July (2001).
- [41] S.E. Golunski and D. Jackson, *Appl. Catal*, **48**. 123-135. (1989).
- [42] S.E. Golunski, T.G. Nevell and M.I. Pope, *Thermochim. Acta*, **51**. 153-168. (1981).
- [43] Fenwick, E.J.R.a.F., *J. Am. Cer. Soc.*, **50**. 2125-2147. (1928).
- [44] W.B. White, F.D.a.R.R., *Z. Krist.*, **125**. 450-458. (1967).
- [45] Y.K. Agrawal, A.L.S.a.A.B.B., *J. Therm. Anal.*, **7**. 635-641. (1975).
- [46] S.A. Jones, J.F.a.J.P., *Thermochim. Acta*, **114**. 61-66. (1987).
- [47] Centers, P.W., *J Solid State Chem.*, **72**. 303-308. (1988).
- [48] I. Barin, *Thermochemical Data of Pure Substances*. VCH, Second Edition. (1993).
- [49] M. Toufik Soltani, thèse de l'université de Biskra. (2005).
- [50] King, W. Burnham; Hedden.Walter.A (Bradley mining Co). (1959).
- [51] P. J. Bray, S. G. Gravina, P. E. Stallworth, S. P. Szu and J. Zhong, *Exp. Tech. Phys.*, **36**. 397. (1988).
- [52] M. Irion, M. Couzi, A. Levasseur; J. M. Réau and J. C. Brethous, *J. Solid State Chem.*, **31**. 285. (1980).
- [53] A. E. Geissberger, F. Bucholtz and P. J. Bray, *J. Non-Cryst. Solids*, **49**. 117 (1982).

CHAPITRE IV

IV.1 Introduction :

Les propriétés physico-chimiques des verres d'antimonites ont fait l'objet de diverses études, principalement la famille des verres alcalino-antimonates et les verres oxyhalogénés [1, 9]. Tous ces verres présentent d'étroites similarités avec les verres basés sur l'oxyde de tellure TeO₂ qui ont été largement étudiés.

Malheureusement, les verres contenant des halogénures présentent généralement des propriétés mécaniques et une stabilité thermique de plus faible niveau que les verres contenant purement des oxydes. Ces derniers présentent donc un avantage réel à cet égard. Par ailleurs, les verres d'antimoines contenant des proportions en oxydes formateurs classiques (borates, silicates, phosphates) ont montrés une très grandes stabilités thermiques et des qualités optiques optimales, par contre, l'énergie de phonon assez grande de SiO₂, B₂O₃ ou P₂O₅ limite les rendements d'émission de certaines transitions de terres rares [10]. 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 [11, 12].

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.

IV.2 Masse volumique :

Les masses volumiques sont mesurées par la technique reposant sur le principe de la poussée d'Archimède. L'échantillon est immergé dans l'eau distillé dont la masse volumique en fonction de la température est connue. La précision de la mesure est estimée à $\pm 0.002 \text{g/cm}^3$.

Les valeurs obtenues de la masse volumique et du volume molaire des trois systèmes quaternaires sont reportées dans le tableau IV.1.

La densité de Sb₂O₃ vitreux estimée à $5,05 \text{ g cm}^{-3}$ [13]. Elle est presque similaire à celle mesurée par Hasegawa et al ($5,07 \text{ g cm}^{-3}$) [14].

Echantillon	Densité (g/cm ³)	Volume molaire (cm ³ /mol)
SKWP1	5.298	48.71
SKWP2	5.408	46.61
SKWP3	5.582	44.09
SKWP4	5,678	42.29
SNWP1	5.385	47.32
SNWP2	5.568	44.69
SNWP3	5.763	42.14
SNWP4	5.957	39.77
SLWP1	5,443	46.22
SLWP2	5,670	43.32
SLWP3	5,895	40.65
SLWP4	6,149	38.00
SLWP5	6,384	35.67

Tableau IV.1 : Densité et volumes molaires des verres des systèmes $Sb_2O_3-10\%M_2O-WO_3-PbO$ (M : K, Na et Li).

La densité des verres quaternaires varie linéairement de 5,29 à 6,38 g.cm⁻³. Elle augmente d'une façon notable au fur et à mesure que PbO substitue Sb_2O_3 et WO_3 et diminue lorsque le rayon atomique de l'oxyde alcalin augmente. L'ion Pb est plus volumineux et a une masse molaire supérieure à celle de Sb et W, son addition rend le verre plus dense. Par contre le volume molaire diminue linéairement de 48,71 à 35,67 cm³/mol.

Les variations de la densité et du volume molaire suivant la concentration en PbO sont reportées sur les figures (IV.1, IV.2 et IV.3).

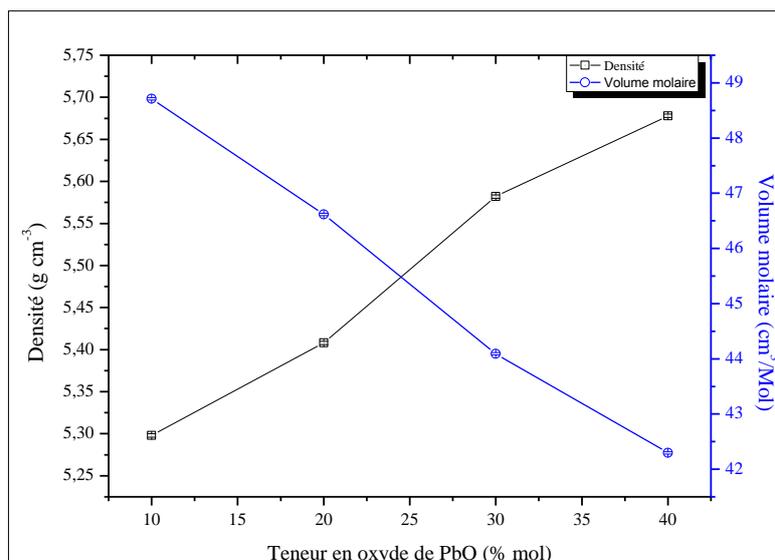


Figure IV.1 : Variation de la densité et du volume molaire des verres de système $Sb_2O_3-10\%K_2O-WO_3-PbO$.

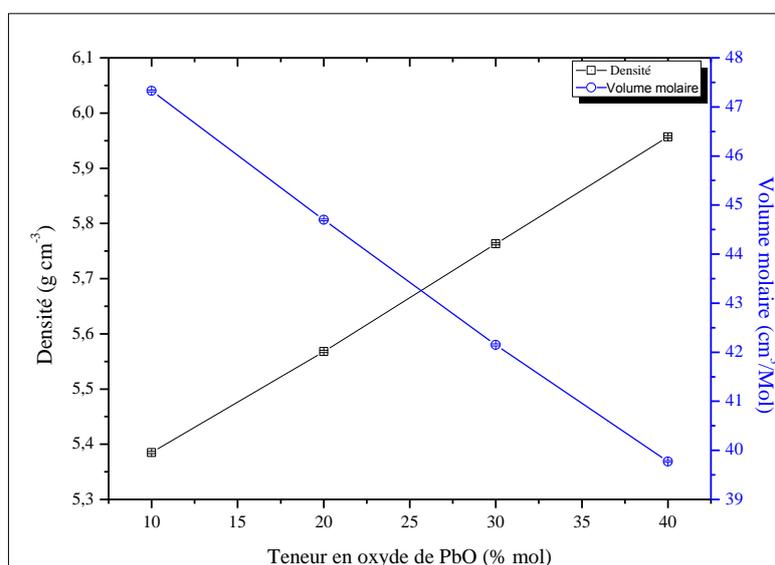


Figure IV.2 : Variation de la densité et du volume molaire des verres de système $Sb_2O_3-10\%Na_2O-WO_3-PbO$.

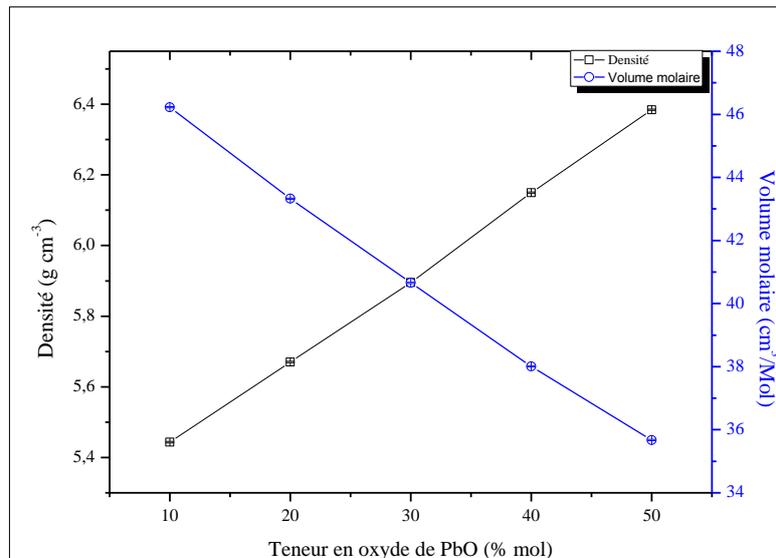


Figure IV.3 : Variation de la densité et du volume molaire des verres de système $Sb_2O_3-10\%Li_2O-WO_3-PbO$.

IV.3 Coefficient de dilatation thermique (TMA) :

En général, le verre et 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 β ou encore par le coefficient de dilatation linéaire α . Il est défini comme suit:

$$\alpha = \frac{L - L_0}{L_0 \Delta T}$$

Avec

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

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

ΔT : différence de température entre T et température ambiante.

La dilatation thermique est une des caractéristiques les plus importantes, car elle conditionne les possibilités de liaison par soudure. La connaissance de ce coefficient permet

de déterminer la résistance du verre aux chocs thermiques et de savoir son influence sur la valeur du coefficient dn/dT qui mesure la variation de l'indice de réfraction avec la température. Une différence de coefficient de dilatation des verres constituant les fibres optiques engendre des contraintes à l'interface cœur-gaine, ce qui en conditionne la tenue mécanique et peut entraîner des pertes optiques supplémentaires. Comme exemple, la figure IV.4 montre la courbe de dilatation linéaire du verre SNWP1.

Les valeurs du coefficient de dilatation linéaires des verres quaternaires déduites des courbes d'ATD sont regroupées dans le tableau IV.2.

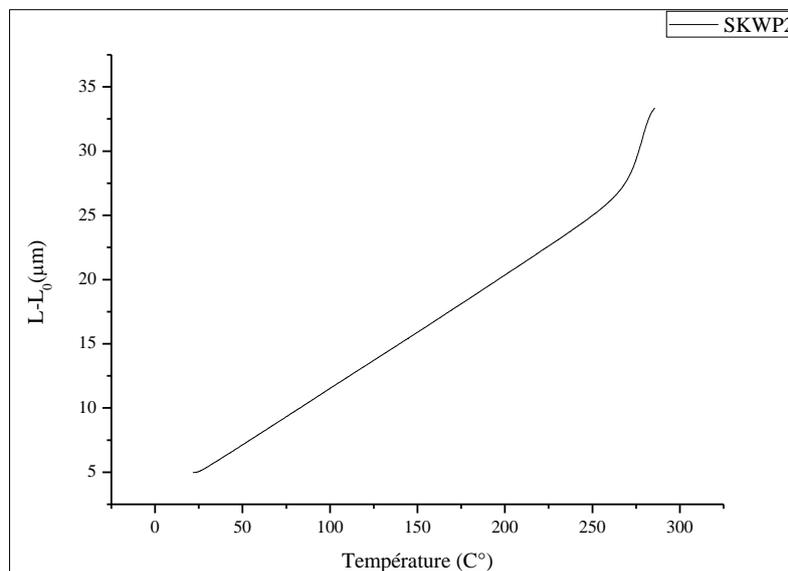


Figure IV.4 : Courbes de dilatation linéaire du verre SKWP2.

Les résultats obtenus concernant les coefficients linéaires de dilatation thermique α et les températures de transition vitreuse dilatométrique concordent, dans la mesure où il existe une corrélation empirique entre la température de transition vitreuse T_g et α , et qui stipule que le produit αT_g^2 est à peu près constant tel qu'il est rapportée par Van Uiter [15]. Les matériaux qui possèdent un faible coefficient de dilatation thermique et une température de transition vitreuse élevée, ont une bonne résistance aux variations de température et peuvent subir des chocs thermiques importants sans détérioration de leurs propriétés intrinsèques.

ECHANTILLAN	α ($10^{-7} K^{-1}$)	Tg (C°)	Tg ² x α
SKWP1	193.4	269	1.4
SKWP2	184.6	268	1.3
SKWP3	178.2	270	1.3
SKWP4	178.1	267	1.3
SLWP1	163	272	1.2
SLWP2	166	281	1.3
SLWP3	165	278	1.3
SLWP4	163	276	1.2
SLWP5	158	274	1.2
SNWP1	163.2	282	1.3
SNWP2	169.4	282	1.3
SNWP3	162	283	1.3

Tableau IV.2 : Coefficient de dilatation linéaire et température dilatométrique de la transition vitreuse des verres étudiés.

Pour les verres de nos systèmes, α se situant globalement dans l'intervalle 158.10^{-7} - $193,4. 10^{-7} K^{-1}$. Ces valeurs sont supérieures à ceux de silice pure certains verres d'oxydes tels que les verres à base de GeO_2 ($\alpha \approx 71. 10^{-7} K^{-1}$), les verres borate ($\alpha \approx 144. 10^{-7} K^{-1}$) ou encore les verres à base de P_2O_5 ($\alpha \approx 137. 10^{-7} K^{-1}$). Avec ces valeurs nos verres sont classés au tant que verres tendres ($\alpha > 60 10^{-7} K^{-1}$).

La figure IV.5 montre l'évaluation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la concentration de PbO dans les trois systèmes quaternaires.

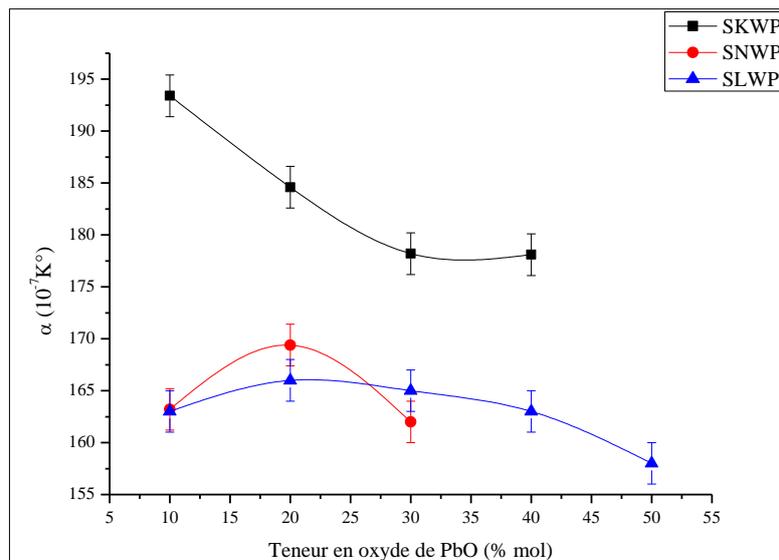


Figure IV.5 : Evolution du coefficient de dilatation linéaire thermique en fonction de la concentration de PbO dans les systèmes $Sb_2O_3-10\%M_2O-WO_3-PbO$ ($M : K, Na$ et Li).

Pour une même teneur en oxyde alcalin, il apparaît que la dilatation du verre augmente lorsque la taille de l'ion alcalin augmente. Par ailleurs, le coefficient de dilatation thermique diminue avec la teneur en plomb de $193,4$ à $178,1 \cdot 10^{-7} K^{-1}$ pour les verres du système $Sb_2O_3-10\%K_2O-WO_3-PbO$. Par contre dans les systèmes $Sb_2O_3-10\%Na_2O-WO_3-PbO$ et $Sb_2O_3-10\%Li_2O-WO_3-PbO$, le coefficient de dilatation thermique augmente légèrement entre 10 et 20 mol% PbO et diminue au-delà de cette valeur. Soit, au-delà de 20% de PbO , α pour tous les verres diminue progressivement. Cette diminution pourra être liée au rôle structural de PbO dans ces verres. En effet, la diminution de α est attribuée à l'augmentation de la rigidité des forces de liaison et le taux d'occupation spatial. Plus la structure possède un faible taux d'occupation spatiale qui permet le déplacement de particules dans les lacunes [8], autant que le coefficient de dilatation est faible. De ce fait, on pourra conclure que pour un taux de $PbO > 20\%$, il entre dans le verre en formant des liaisons covalentes pour former des unités structurales $[PbO]_4$ ou renforcer le réseau vitreux de l'oxyde d'antimoine par la formation des liaisons $Sb-O-Pb-O-Sb$, manifestés par la l'augmentation d'oxygènes pontant en reliant deux oxygènes non pontant. Par contre, pour des teneurs de $PbO < 20\%$, PbO agira comme étant un modificateur de réseau, par la formation des liaisons $Pb-O$ plus ionique et moins rigides que les liaisons covalentes.

IV.4 Microdureté Vickers :

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 ΔH_v est égale à 1%.

Le tableau IV.3 présente les valeurs de la micro-dureté en fonction de la composition.

Les valeurs de H_v compris entre 195 et 237 N/mm^2 , on peut noter que nos verres sont tendres par rapport à la silice.

Echantillon	Micro dureté (N/mm^2)
SKWP1	195,709
SKWP2	202,944
SKWP3	218,959
SKWP4	215,225
SNWP1	213,791
SNWP2	217,39
SNWP3	222,236
SNWP4	229,932
SLWP1	231,588
SLWP2	233,566
SLWP3	220,914
SLWP4	236,31
SLWP5	231,53

Tableau IV.3 : Valeurs de la micro-dureté des échantillons étudiés.

La variation de la microdureté Vickers suivant la concentration en PbO est représentée sur la figure IV.6. Mise à part les verres contenant 30% mol de PbO , on s'aperçoit que l'évolution de la microdureté tend à croître légèrement avec l'élévation de la quantité de PbO , dans tous les verres. Elle varie entre 195 et 215 (N/mm^2) pour les verres contenant K_2O

et entre 213 et 230 (N/mm^2) pour les verres contenant Na_2O . Par contre, la valeur de la microdureté reste pratiquement constante (230 (N/mm^2)) dans le cas des verres contenant Li_2O .

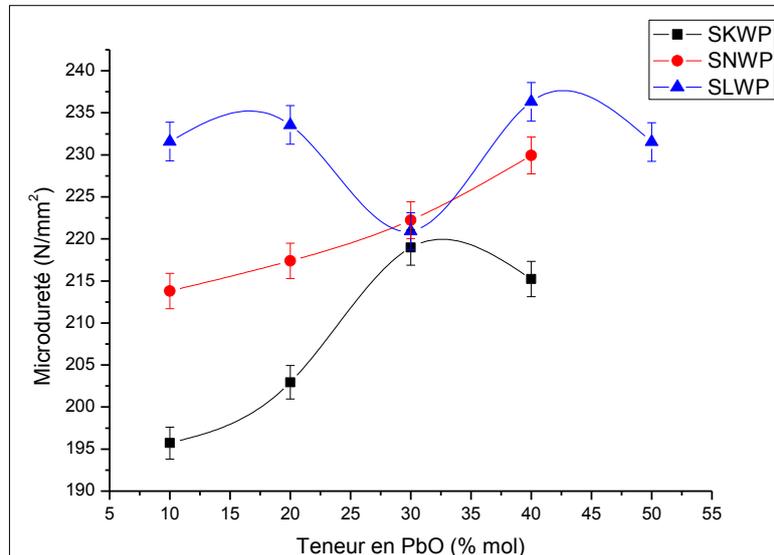


Figure VI.6 : Evolution de la micro dureté Vickers en fonction de la concentration molaire de PbO des verres dans les systèmes $Sb_2O_3 - 10\%M_2O - WO_3 - PbO$ ($M : K, Na$ et Li).

La micro-dureté de n'importe quel matériau est le résultat d'un processus complexe de déformation durant l'indentation, dont la nature est encore plus énigmatique dans le cas des verres en raison de notre connaissance limitée de la structure du verre. Au chargement, le verre subit une contrainte de compression hydrostatique et une contrainte de cisaillement [16]. Au stade initial, l'indenteur crée une zone de déformation irréversible autour du point de contact. Cette zone qu'on peut appeler zone « élastoplastique » croît avec la charge. A la décharge, la matière effectue un retour élastique plus ou moins important qui conduit à une relaxation des contraintes. Le surplus d'énergie est évacué par la formation d'un système de fissuration. En résumé, le retour élastique n'est pas total et la déformation s'installe sous forme d'une empreinte rémanente, on parle alors de déformation plastique ou permanente. La force de liaison d'un composé donné détermine comme le rapport de la déformation recouvrable et irréversible; une force de liaison élevée provoque un grand module élastique. En général, la variation de la micro-dureté suivant la composition se fait en parallèle avec la variation du module élastique.

Pour les verres, la micro-dureté est très sensible à la propriété de liaison [17]. Yamane et Mackenzi [18] ont estimé le nombre de micro-dureté par la relation suivante :

$$H_v = C(\alpha GK)^{1/2} \quad *$$

Ou

C : est une constante.

α : facteur de résistance de la liaison.

K : le module volumique.

G : le module de cisaillement.

La diminution du nombre de microdureté avec la diminution du module élastique est prédite par la relation (*) et observée pour nombreux verres [19, 20]. La microdureté est aussi reliée au point de ramollissement dilatométrique [20]. Il a été constaté que la microdureté des verres diminue systématiquement avec la diminution de la température de ramollissement [21]. Et comme ce dernier point est étroitement relié à la température de transition vitreuse, donc, l'évolution de la microdureté est un comportement similaire à celui de la température de transition vitreuse.

IV.5 Modules élastiques :

Les mesures des modules d'élasticité E , G , K , L et ν ont été réalisées par échographie ultrasonore en utilisant la méthode pulse-écho. Le principe de la méthode est basé sur la mesure des vitesses de propagation longitudinale V_l et transversale V_t d'une onde ultrasonore dans le matériau étudié (les détails de la méthode et les définitions des modules étudiés sont donnés au chapitre II).

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

Rappelons que les valeurs des modules élastiques sont calculées selon les relations :

$$E = \rho V_t^2 \frac{3V_l^2 - 4V_t^2}{V_l^2 - V_t^2}$$

$$G = \rho V_t^2$$

$$K = \frac{\rho}{3}(3V_l^2 - 4V_t^2)$$

$$L = \rho V_l^2$$

$$\nu = \frac{V_l^2 - 2V_t^2}{2(V_l^2 - V_t^2)}$$

Les valeurs des vitesses de propagation longitudinales V_l , transversales V_t , du module de Young E , du module de cisaillement (Coulomb) G , du module volumique K , module longitudinal L et du coefficient de poisson ν des verres des systèmes $Sb_2O_3-10\%M_2O-WO_3-PbO$ (M : K, Na et Li), sont regroupés dans le tableau IV.4.

D'après les résultats collectés on voit que les valeurs du module d'Young restent comprises entre 30 et 34 GPa pour les verres contenant K_2O , entre 34 et 38 GPa pour les verres contenant Na_2O ou Li_2O . Ces verres possèdent donc un module assez bas comparativement aux verres traditionnels de SiO_2 ou B_2O_3 , mais pratiquent dans le même ordre que les verres de tellure (38 GPa) [22]. Ce qui est tout à fait logique, puisque nos verres sont formés par des éléments lourds (Sb et surtout Pb) et donc facilement déformables lors du passage d'une contrainte élastique telle qu'une onde ultrasonore.

Echantillon	Densité (kg/m^3)	V_l (m/s)	V_t (m/s)	E (GPa)	G (GPa)	K (GPa)	L (GPa)	ν
SKWP1	5298	2513.957	1541.724	30.1876	12.5929	16.6927	33.4832	0.1986
SKWP2	5408	2794.239	1565.460	33.6968	13.2532	24.5535	42.2244	0.2713
SKWP3	5582	2823.020	1545.944	34.3076	13.3407	26.6979	44.4854	0.2858
SKWP4	5678	2769.706	1539.273	34.3476	13.4532	25.6198	43.5575	0.2766
SNWP1	5385	2872.852	1583.504	34.6158	13.5028	26.4402	44.4439	0.2818
SNWP2	5568	2800.017	1578.356	35.1528	13.8710	25.1589	43.6536	0.2671
SNWP3	5763	2800.525	1586.245	36.6525	14.5007	25.8646	45.1987	0.2638
SNWP4	5957	2848.682	1573.608	37.7751	14.7510	28.6730	48.3410	0.2804
SLWP1	5443	2829.952	1615.702	35.7554	14.2089	24.6457	43.5910	0.2582
SLWP2	5670	2847.327	1620.488	37.5348	14.8893	26.1158	45.9682	0.2605
SLWP3	5899	2784.826	1609.948	38.1941	15.2898	25.3618	45.7482	0.2490
SLWP4	6149	2852.217	1551.733	38.1933	14.8060	30.2816	50.0230	0.2898
SLWP5	6384	2788.029	1515.688	37.8451	14.6660	30.0688	49.6235	0.2902

Tableau IV.4 : Valeurs des modules élastiques dans les systèmes $Sb_2O_3-10\%M_2O-WO_3-PbO$ (M : K, Na et Li).

Dans la littérature, l'effet des ions alcalins sur le module d'Young E dépend de la structure vitreuse d'accueil. Leurs additions dans les verres de silice provoquent un affaiblissement de la structure à cause de la formation des oxygènes non pontant qui dépolymérise le réseau vitreux de silice. Par contre, l'incorporation de teneurs croissantes en Na_2O dans les verres binaires de borates augmente la rigidité de la structure en élevant sensiblement E [16]. Les études menées par El Mallawany et al sur la propagation des ondes ultrasonores sur les verres de tellure [23-28] ont montré que l'augmentation du taux de PbO ou de WO_3 dans une matrice vitreuse TeO_3-WO_3-PbO améliore les propriétés élastiques du verre.

Les figures IV.7, IV.8 et IV.9 indiquent l'évolution des modules élastiques E, G, K et L dans les systèmes $Sb_2O_3-10\%M_2O-WO_3-PbO$ (M : K, Na et Li).

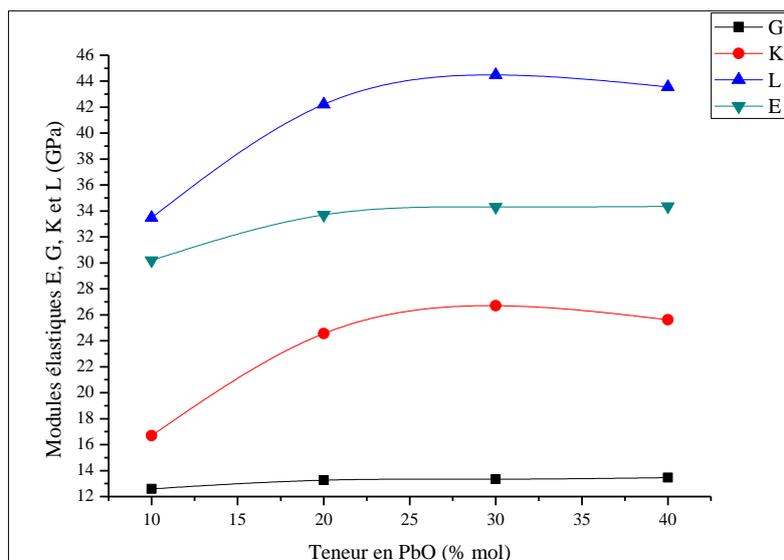


Figure IV.7 : Evolution des modules élastiques (E, G, K et L) des verres de système $Sb_2O_3-10\%K_2O-WO_3-PbO$.

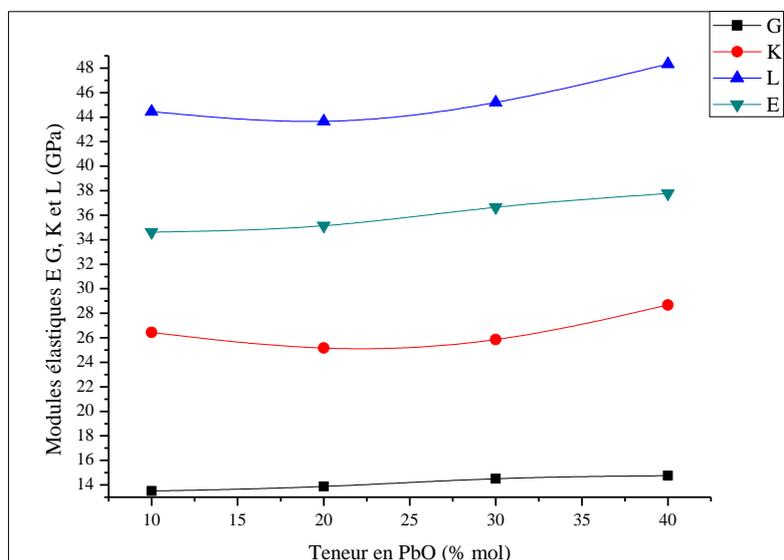


Figure IV.8 : Evolution des modules élastiques (E, G, K et L) des verres de système $Sb_2O_3-10\%Na_2O-WO_3-PbO$.

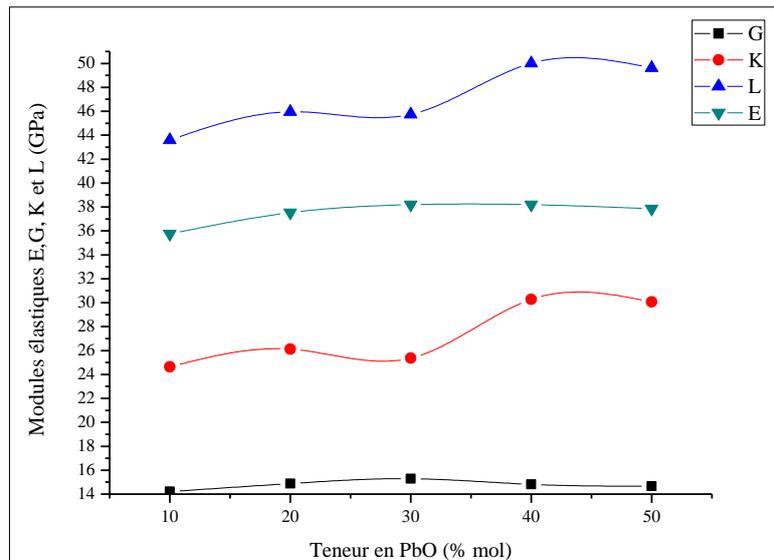


Figure IV.9 : Evolution des modules élastiques (E, G, K et L) des verres de système $Sb_2O_3-10\%Li_2O-WO_3-PbO$.

On constate que l'évolution du module de Young E et celui de Coulomb G, sont très faibles vis-à-vis la composition chimique. Ce comportement est omniprésent dans les verres silicatés [29-32], contrairement au module volumique K et module longitudinal L, pour lesquelles le changement est indicatif. En fait les verres de trois systèmes deviennent de plus en plus incompressibles sous contrainte hydrostatique si la teneur en PbO s'élève.

Les valeurs du module de Young E augmentent suivant l'augmentation de la concentration en oxyde de plomb dans le système $Sb_2O_3-10\%Na_2O-WO_3-PbO$. Par contre, pour les deux autres systèmes les valeurs E augmentent suivant l'augmentation de la concentration en PbO jusqu'à 30% puis elles restent presque constantes. L'ajout de PbO semble avoir peu d'effet sur l'organisation structurale de ces verres due à la légère variation du module d'Young. En effet, les modules élastiques ont tendance à augmenter lorsque le réseau évolue d'une structure unidimensionnelle constituée de chaînes à une structure tridimensionnelle hautement réticulée. Le module élastique E subit l'influence de la dimensionnalité et de la connectivité du réseau vitreux [20]. Cette constatation pourra être traduite par le calcul du coefficient de Poisson.

Le comportement de l'évolution des modules élastiques (E, G, K et L) et coefficient de poisson ν (Figure IV.10) en fonction de la concentration d'oxyde du plomb pour les trois systèmes est similaire à d'autres propriétés physiques précédentes comme la micro dureté.

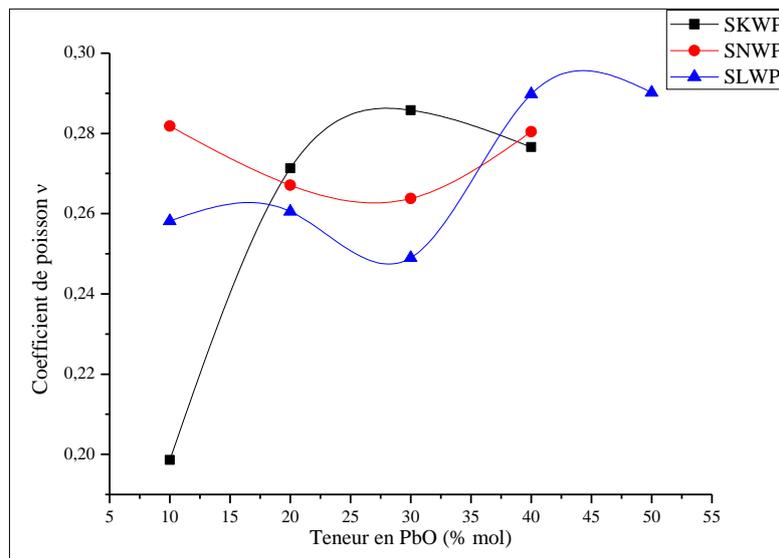


Figure IV.10 : Evolution du coefficient de poisson ν des verres des systèmes $Sb_2O_3-10\%M_2O-WO_3-PbO$ ($M : K, Na$ et Li) en fonction de la concentration en PbO .

IV.6 Propriétés optiques :

La transmission de la lumière est considérée comme la propriété du verre la plus connue. Elle est définie par le facteur : $T = I/I_0$. Dans cette expression, I_0 est l'intensité de la lumière incidente et I est celle recueillie après la traversée du matériau [33].

L'absorption de la lumière est formulée par la loi Beer-Lambert [34] ; de telle sorte que l'intensité d'un rayonnement électromagnétique traversant un matériau subit une dégradation exponentielle en fonction de l'épaisseur et la concentration des espèces absorbantes :

$$I(\lambda, X) = I_0(\lambda) \cdot e^{-\alpha X}$$

I_0 : est l'intensité de la lumière incidente.

I : est l'intensité de la lumière sortante.

α : est le coefficient d'absorption.

X : est la longueur du trajet optique.

Dans cette partie nous nous sommes intéressés à la transmission optique dans les spectres UV-Visible et infrarouge de nos verres quaternaires, ainsi que la détermination de l'énergie du gap optique et le coefficient d'absorption des différentes bandes et l'indice de réfraction.

IV.6.1 Transmission UV-Visible :

Les spectres UV-Visible sont représentés sur les figures IV.11, IV.12 et IV.13. Ils ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin Elmer Precisely couvrant le domaine UV-Visible opérant entre 200 nm et 3000 nm. L'épaisseur des échantillons est comprise entre 1 et 2 mm.

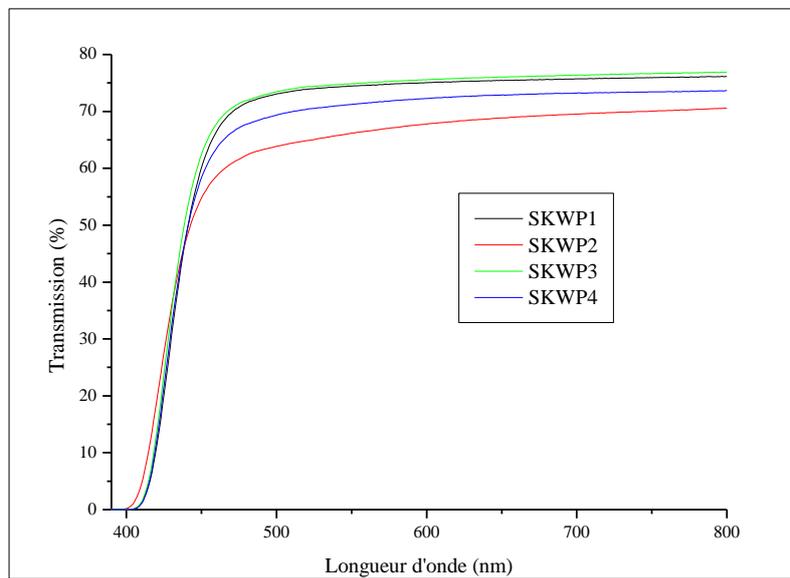


Figure IV.11 : Spectres de transmission UV-Visible des échantillons vitreux du système $Sb_2O_3-10\%K_2O-WO_3-PbO$.

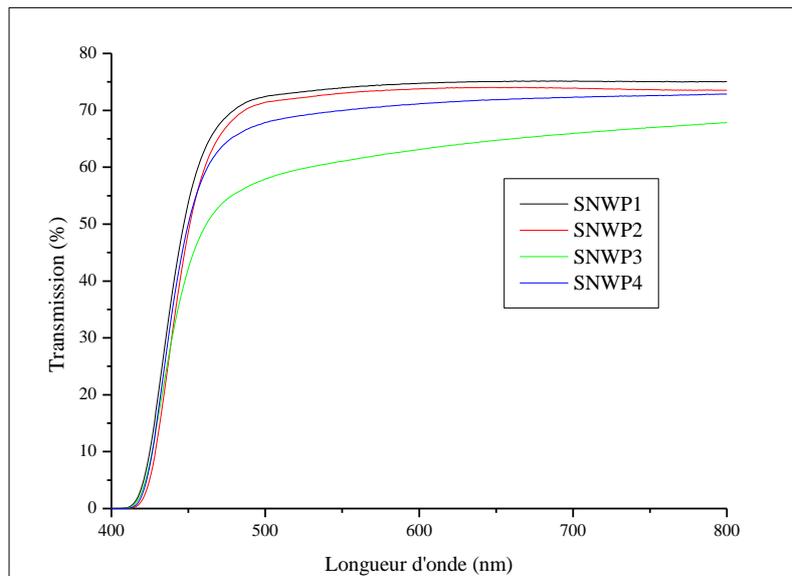


Figure IV.12 : Spectres de transmission UV-Visible des échantillons vitreux du système $Sb_2O_3-10\%Na_2O-WO_3-PbO$.

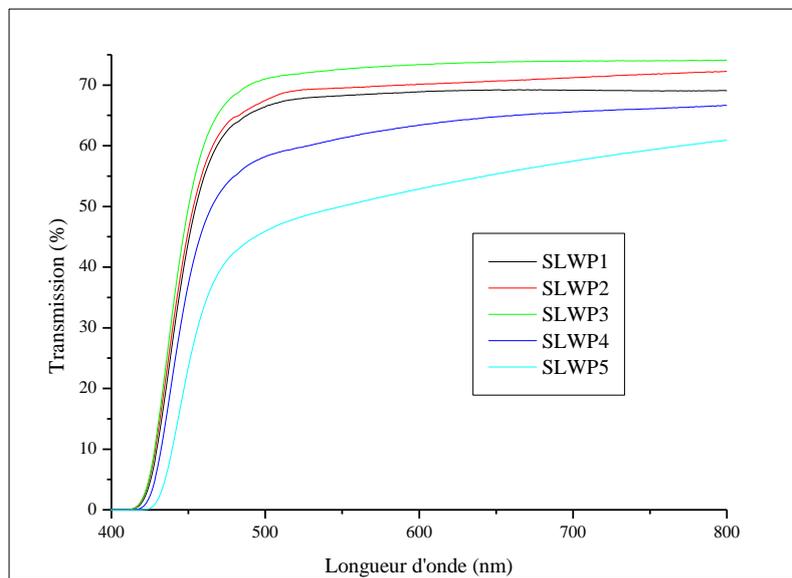


Figure IV.13 : Spectres de transmission UV-Visible des échantillons vitreux du système $Sb_2O_3-10\%Li_2O-WO_3-PbO$.

La transparence des échantillons dépend de la composition du verre. 75% au maximum de lumière transmise a été obtenu pour ces verres. Ce pourcentage est dû surtout à l'indice de réfraction des verres d'antimoine qui est supérieure à 2. Une partie du rayonnement incident subit des réflexions, qui dépendent de la relation suivante :

$$R = \frac{(n - 1)^2}{(n + 1)^2}$$

La coloration jaune des verres d'antimoine traduit bien leur limite de transmission vers l'ultraviolet vers 400 nm. Cela est dû au faible band gap électronique de la paire libre de Sb (III).

IV.6.2 Calcul du gap optique :

On constate que la limite de la frontière d'absorption dans le domaine UV-V dépend de la teneur en oxyde de plomb et la nature d'alcalin. La valeur de la longueur d'onde associée au gap optique (λ_g) est déterminée par la méthode de l'absorption optique dans le visible. λ_g correspond à la longueur d'onde pour laquelle le coefficient d'absorption du matériau atteint 10 cm^{-1} [35].

Le coefficient d'absorption est alors déterminé par l'équation suivante :

$$\alpha = \frac{1}{x} \text{Ln} \left(\frac{T_{max}}{T} \right)$$

La conversion entre la longueur d'onde du gap optique et son énergie est donnée par :

$$E_g = \frac{hc}{\lambda_g} = \frac{1.24}{\lambda_g}$$

Le tableau IV.5 illustre les valeurs de la longueur d'onde et l'énergie correspondante au gap optique des différents échantillons.

Les frontières d'absorption dans le domaine UV-Visible des courbes de transmissions des verres quaternaires d'antimoine sont situées dans l'intervalle 403-428 nm, ce qui prouvent que ces verres sont opaques au rayonnement ultraviolet et à expliquer la couleur jaunâtre des échantillons transparents.

Echantillons	λ_g (nm)	E_g (ev)	Echantillons	λ_g (nm)	E_g (ev)	Echantillons	λ_g (nm)	E_g (ev)
SKWP1	410	3,0244	SNWP1	417	2,9736	SLWP1	419	2,95943
SKWP2	403	3,0769	SNWP2	416	2,9808	SLWP2	419	2,95943
SKWP3	411	3,0170	SNWP3	417	2,9736	SLWP3	420	2,95238
SKWP4	412	3,0097	SNWP4	417	2,9736	SLWP4	424	2,92453
						SLWP5	428	2,89720

Tableau IV.5 : Les valeurs de la longueur d'onde et l'énergie du gap optique des différents verres.

Des travaux antérieurs indiquent que l'énergie du gap optique de Sb_2O_3 vitreux est égale à 3,8 eV [36], ainsi l'addition d'oxyde du plomb décale la limite d'absorption vers les grandes longueurs d'ondes, Par exemple, on a constaté que l'énergie de gap optique (E_g) passe de 2,959 à 2,897eV pour un taux de 10 à 50% (mole) de PbO dans le système $Sb_2O_3-10\%Li_2O-WO_3-PbO$. Par contre, il n'y a pas de différence significative pour les verres des systèmes $Sb_2O_3-10\%Na_2O-WO_3-PbO$ et $Sb_2O_3-10\%K_2O-WO_3-PbO$.

Une courbe non linéaire (représentant la dépendance de l'énergie de gap optique (E_g) en fonction du taux de PbO dans le système $Sb_2O_3-10\%Li_2O-WO_3-PbO$) est illustrée dans la figure IV.14. L'énergie du gap optique diminue progressivement lorsque la teneur en PbO augmente et la frontière UV est repoussée vers les longueurs d'ondes supérieures. Pour le système $Sb_2O_3-10\%K_2O-WO_3-PbO$, on aura une augmentation de E_g avec l'augmentation de la quantité de PbO jusqu'à 20% molaire, puis une diminution à de grande concentration de PbO comme on peut bien l'observer sur la figure IV.14. Par contre pour le système $Sb_2O_3-10\%Na_2O-WO_3-PbO$ l'addition de PbO n'influe pas sur l'énergie du gap optique. D'autre part on a constaté que l'énergie du gap optique augmente avec l'augmentation de rayon atomique d'alcalin.

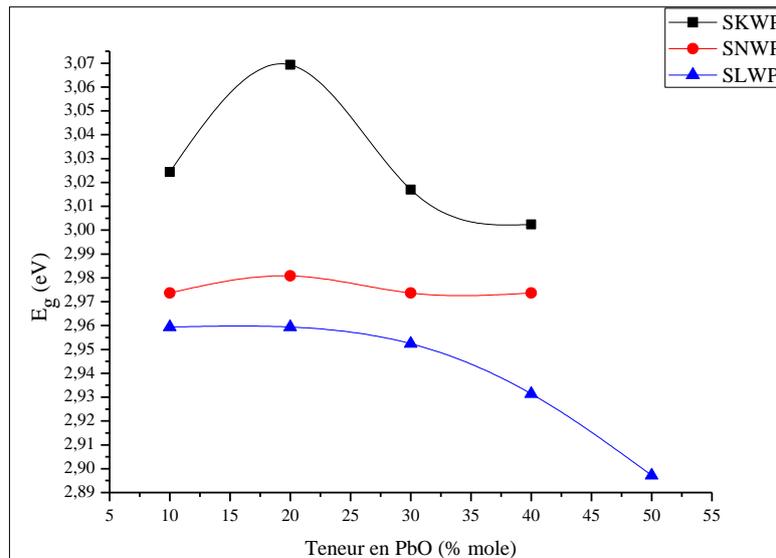


Figure IV.14 : Evolution de E_g en fonction du taux de PbO dans les systèmes $Sb_2O_3-10\%M_2O-WO_3-PbO$ (M : K, Na et Li).

La valeur de l'énergie du gap optique dépend donc surtout de l'énergie de l'état non-liant de départ : tout facteur de déstabilisation de ce dernier a pour effet d'abaisser l'énergie nécessaire au transfert de charge.

Deux facteurs de déstabilisation seront pris en compte :

- La transformation d'un oxygène pontant en un oxygène non-pontant.
- Le remplacement d'un ion modificateur par un autre, plus gros et/ou moins fortement chargé.

Tous deux affaiblissent la localisation des densités électroniques autour de l'oxygène, le rendant ainsi plus apte à donner un électron lors du transfert de charge.

Pour les oxydes métalliques (M-O), le maximum de la bande de valence se compose principalement des orbitales O (2p) et le minimum de la bande de conduction, se compose des orbitales M (nS) ou les ions contribués à la bande de valence.

Quand une liaison métal -oxygène est rompu, l'énergie de liaison est libérée et les orbitales non-pontant ont des énergies plus élevées que les orbitales pontant [37].

L'augmentation de la concentration des ions d'oxygènes non pontant, résulte, un déplacement des maximum de la bande de valence à des énergies plus élevées et de réduire la bande interdite.

IV.6.3 Transmission infrarouge :

Dans les verres, la limite de transmission infrarouge appelée coupure multi phonon est due aux vibrations des liaisons chimiques ou à des harmoniques de ces vibrations.

Les mesures en spectroscopie IR ont été réalisées à la température ambiante en transmission à l'aide d'un spectromètre BRUKER TENSOR 37 couvrant le domaine proche et moyen infrarouge opérant entre 4000 et 400 cm^{-1} ($2,5$ et $25\text{ }\mu\text{m}$), sur des échantillons à face parallèles de 1 à 2 mm d'épaisseur.

La figure IV.15 représente un exemple des spectres de transmission infrarouge des verres des systèmes $Sb_2O_3-10\%Na_2O-WO_3-PbO$.

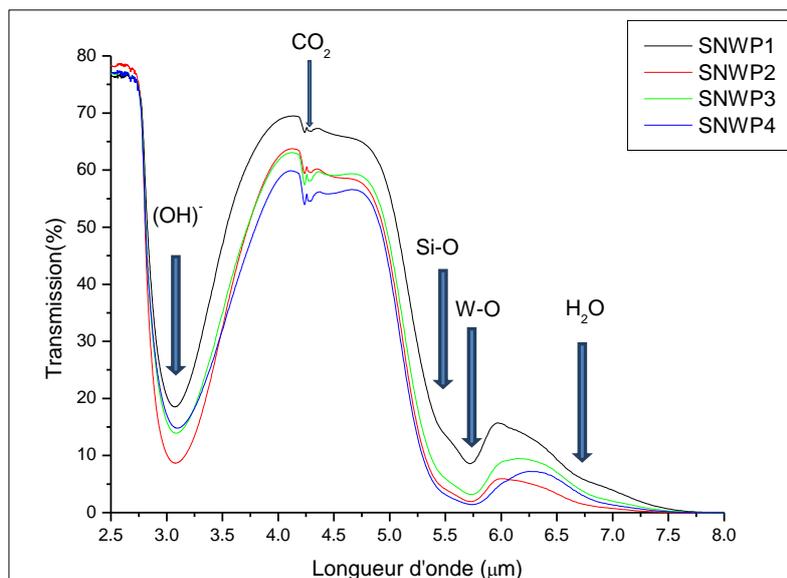


Figure IV.15 : Spectre infrarouge des verres de système $Sb_2O_3-10\%Na_2O-WO_3-PbO$.

Ces verres sont transparents jusqu'à $7,5\text{ }\mu\text{m}$ (figure IV.15). Tous les spectres montrent cinq bandes d'absorption, la première bande qui se localise à $3\text{ }\mu\text{m}$, est due à la présence de groupement hydroxyles de type O-H, indiquant une présence des molécules d'eau dans nos

verres. Cette contamination, a deux origines différentes: eau adsorbée par les matières premières et la contamination par l'humidité de l'air lors de la synthèse donnant une deuxième forte bande visible à $6.7 \mu m$ près de la limite de coupure multiphonon. Cette bande est présente pratiquement dans tous les différents types de verres, qui est due à la contamination par l'eau durant la synthèse des verres, son élimination est possible en utilisant des techniques appropriées [38,39]. Une troisième bande à $4,2 \mu m$ représente une petite perturbation de la transmission est due au CO_2 qui provient généralement de l'atmosphère de la cellule de mesure du spectrophotomètre. La bande présente à $5,4 \mu m$ est due aux vibrations Si-O, provenant de la contamination du bain de fusion avec la silice des creusets utilisés. Enfin, la dernière bande localisée à $5.7 \mu m$ pourra être bien liée à la deuxième harmonique des vibrations W-O.

Dans tous les spectres, on remarque que la transmission maximale est limitée à un taux 78- 79%. Cette limite est due à l'indice de réfraction supérieur à 2 pour ces verres.

Echantillons	$\alpha_{O-H} (cm^{-1})$	$\alpha_{Si-O} (cm^{-1})$
SKWP1	5.64	6.41
SKWP2	4.12	7.14
SKWP3	5.05	8.16
SKWP4	5.40	11.12
SNWP1	3.73	5.74
SNWP2	4.13	6.94
SNWP3	4.34	8.09
SNWP4	3.73	5.74
SLWP1	3.92	5.69
SLWP2	3.42	6.82
SLWP3	3.01	5.95
SLWP4	2.47	6.31
SLWP5	2.49	7.74

Tableau IV.6 : Les valeurs du coefficient d'absorption des bondes O-H et Si-O pour les systèmes $Sb_2O_3-10\%M_2O-WO_3-PbO$ (M : K, Na et Li).

Le tableau IV.6 rassemble les valeurs des coefficients d'absorption des bandes O-H et Si-O pour tous les échantillons des systèmes $Sb_2O_3-10\%M_2O-WO_3-PbO$ (M : K, Na et Li) et les figures IV.16 et IV-17, représentent l'évolution des coefficients d'absorption des bandes O-H et Si-O avec la teneur en PbO pour les verres des systèmes $Sb_2O_3-10\%M_2O-WO_3-PbO$ (M : K et Li)

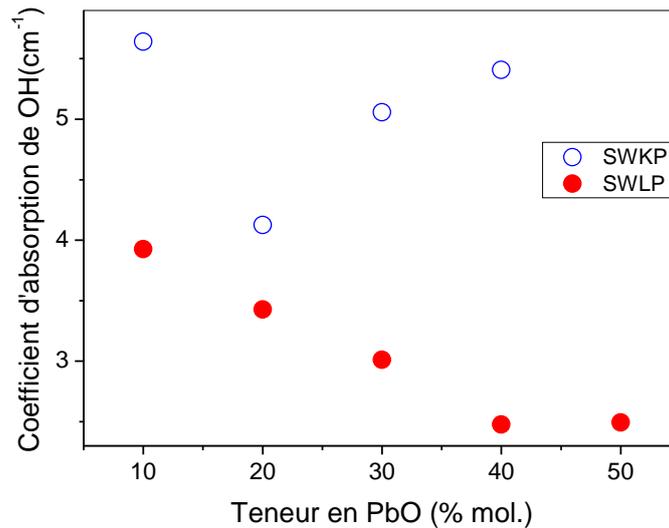


Figure IV.16 : Evolution du coefficient d'absorption de OH en fonction de la teneur en PbO dans les verres $Sb_2O_3-10\%M_2O-WO_3-PbO$ (M : K et Li).

Ce que l'on peut apercevoir dans les figures IV-16 et IV-17 est que les coefficients d'absorption d'OH et de Si-O varient avec la teneur en PbO dans le verre. Ils tendent à diminuer avec l'augmentation de PbO pour les ions hydroxyles et augmentent avec le taux de PbO pour les ions Si-O. La seule explication possible semble reliée au temps nécessaire à la synthèse des verres. Une grande quantité de PbO dans le mélange nécessite un temps de synthèse assez large, ce qui pourra être bénéfique à l'évaporation progressive des molécules d'eau adsorbés. Par ailleurs, un temps de synthèse assez large, pourra en effet permettre une grande dissolution de SiO_2 dans nos verres. On peut aussi constater que les verres contenant Li_2O sont les moins contaminés par les ions hydroxyles (OH) ou SiO_2 .

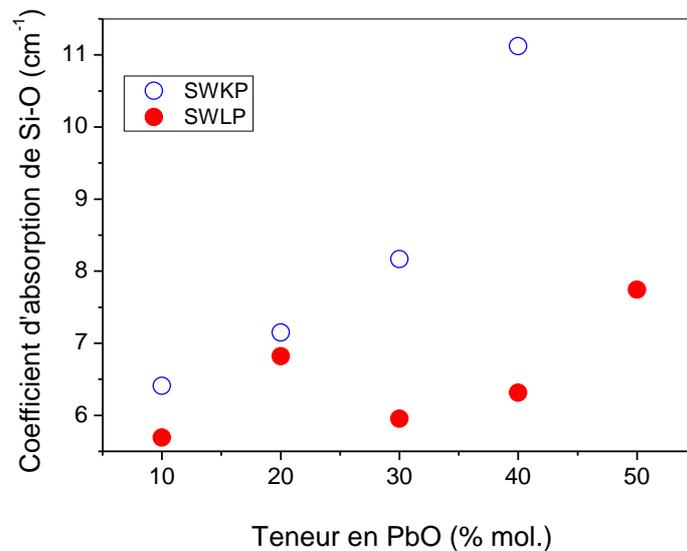


Figure IV.17 : Evolution du coefficient d'absorption de Si-O en fonction de la teneur en PbO dans les verres $Sb_2O_3-10\%M_2O-WO_3-PbO$ (M : K et Li).

IV.6.4 Indice de réfraction :

Les valeurs de l'indice de réfraction des échantillons massifs obtenus dans les systèmes $Sb_2O_3-10\%M_2O-WO_3-PbO$ (M : K, Na et Li), ont été mesurées à l'aide d'un Metricon 2010. Les valeurs de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde de mesure des verres $Sb_2O_3-10\%M_2O-WO_3-PbO$ (M : K, Na et Li), sont regroupés dans le tableau IV.7.

On constate que les verres quaternaires contenant Li_2O ont les valeurs d'indice de réfraction les plus élevés, par contre, les verres contenant K_2O ont un indice de réfraction inférieur. L'indice de réfraction augmente sensiblement avec l'augmentation de la concentration du PbO. La tendance générale est que l'indice de réfraction augmente lorsque la densité du verre augmente. La figure IV.18 illustre l'évolution de l'indice de réfraction (n) en fonction de la concentration d'oxyde de plomb des verres des systèmes $Sb_2O_3-10\%M_2O-WO_3-PbO$ (M : K, Na et Li) pour la longueur d'onde 633nm.

Echantillon	Indice de réfraction ± 0.001				
	633nm	825nm	1061nm	1311nm	1551nm
SKWP1	2.0255	2.0084	1.9925	1.9837	1.9769
SKWP2	2.0400	2.0064	1.9891	1.9805	1.9760
SKWP3	2.0451	2.0134	1.9956	1.9798	1.9816
SKWP4	2.0520	2.0197	2.0035	1.9951	1.9846
SLWP1	2.0939	2.0627	2.0453	2.0289	2.0288
SLWP2	2.1138	2.0787	2.0604	2.0508	2.0458
SLWP3	2.1332	2.0980	2.0787	2.0684	2.0629
SLWP4	2.1494	2.1134	2.0935	2.0827	2.0769
SLWP5	2.1559	2.1260	2.1068	2.0926	2.0847
SLWP6	2.1773	2.1373	2.1153	2.1042	2.0982
SNWP1	2.0623	2.0353	2.0180	2.0091	2.0032
SNWP2	2.0799	2.0470	2.0310	2.0206	2.0148
SNWP3	2.0894	2.0560	2.0381	2.0278	2.0221
SNWP4	2.0953	2.0620	2.0431	2.0334	2.0285

Tableau IV.7 : Indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde pour les échantillons des systèmes $Sb_2O_3-10\%M_2O-WO_3-PbO$ (M : K, Na et Li).

Les métaux lourds comme le plomb impliquent une grande densité électronique. Leur présence dans le verre élève donc l'indice de réfraction qui est généralement bien corrélé avec la masse volumique. Ce comportement de Pb est causée principalement par la structure électronique de l'ion Pb^{2+} contenant une paire d'électrons célibataires facilement polarisable. Le Sb_2O_3 contient aussi une paire libre d'électrons, mais moins déformable que celle des ions Pb^{2+} . Sachant que l'indice de réfraction de Sb_2O_3 est 2.087 alors que celui de PbO est de 2.51.

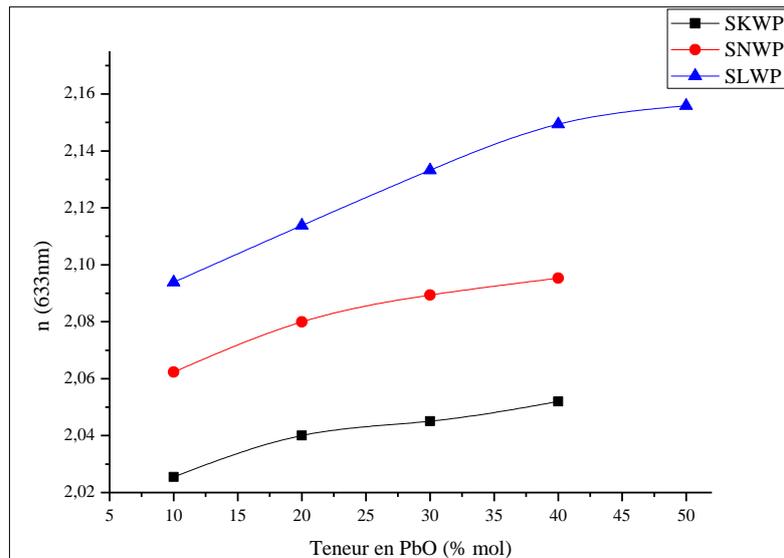


Figure IV.18 : Evolution de l'indice de réfraction en fonction de la concentration de PbO dans les systèmes $Sb_2O_3-10\%M_2O-WO_3-PbO$ ($M : K, Na$ et Li).

IV.7 Conclusion :

Nous avons étudié les propriétés physique et optique des verres des systèmes quaternaires $Sb_2O_3-10\%M_2O-WO_3-PbO$ ($M : K, Na$ et Li). Nous avons mesurés la densité, le coefficient de dilatation thermique, la microdureté et les modules élastiques. L'évolution de la plupart des propriétés physiques en fonction de la concentration d'oxyde de plomb est non monotone, avec un changement opérant à 30% mol de PbO . Ce comportement est expliqué par le double rôle (formateur ou modificateur) que peut jouer l'oxyde de plomb dans ces verres.

Les frontières d'absorption dans le domaine UV-Visible des courbes de transmissions des verres sont situées dans l'intervalle 403-428 nm. La frontière d'absorption multiphonon est située à 7,5 μm . L'indice de réfraction de ces verres est supérieur a 2.

Bibliographie :

- [1] A. Winter, Verres Refract, **36**. 353–356 (1982).
- [2] B. Dubois, H. Aomi, J.J. Videau, J. Portier, P. Haggemuller, Mater. Res. Bull., **19(10)** 1317–1323. (1984).
- [3] M. Nalin, M.J. Poulain, M.A. Poulain, S.J.L. Ribeiro, Y. Messaddeq, J. Non- cryst. Solids., **284**. 110–116. (2001).
- [4] G. Poirier, M.A. Poulain, M.J. Poulain, J. Non-Cryst. Solids., **284**. 117–122. (2001).
- [5] B.V. Raghavaiah, N. Veeraiah, J. Phys. Chem. Solids., **65**. 1153–1164. (2004).
- [6] M.T. Soltani, T. Djouama, A. Boutarfaia, M. Poulain, J. Optoelectron. Adv. Mater. Ymp., **1**. 339–342. (2009).
- [7] K. Nassau, D.L. Chadwick, J. Am. Ceram. Soc., **65**. 486–491. (1982).
- [8] R.E. de Araujo, C.B. de Araujo, G. Poirier, M. Poulain, Y. Messaddeq, Appl. Phys. Lett., **81**. 4694–4696. (2002).
- [9] M.T. Soltani, A. Boutarfaia, R. Makhloufi, M. Poulain, J. Phys. Chem. Solids., **64**. 2307–2312. (2003).
- [10] X. Pan, J. Yu, Y. Liu, S. Yoda, H. Yu, M. Zhang, F. Ai, F. Jin, W. Jin, J. Alloys Compd., **509**. 7504–7507. (2011).
- [11] J. Jakuti, L. Gomes, C.T. Amancio, L.R.P. Kassab, J.R. Martinelli, N.U. Wetter, Opt. Mater., **33** 107–111. (2010).
- [12] R. Xu, Y. Tian, M. Wang, L. Hu, J. Zhang, Opt. Mater., **33**. 299–302. (2011).
- [13] H. Hasegawa, M. Stone and M. Imaoka, Phys. Chem. Glasses., **19**. 28. (1978).
- [14] J. A. Johnson, D. Holland, J Bland, C. E. Johnson and M. F. Thomas J. Phys. Condens. Matter., **15**. 755–764. (2003).

- [15] L.G. Van Uitert, *Relations between melting point, glass transition temperature and thermal expansion for inorganic crystals and glasses*, J.Appl.Phys., **50**. 8052-8061. (1979).
- [16] H. Scholze, *Le verre nature, structure et propriétés*, Institut du Verre (Paris), (1974).
- [17] J. Zarzycki, *Materials Science and Technology*, Vol.9, Weinheim, New York, (1991).
- [18] M. Yamane, J. D. Mackenzie, J. Non Cryst. Solids., **15(2)**. 153. (1974).
- [19] A. Petzold, F. G. Withsmann, H. Von Kampiz, Glastech. Ber., **43** (1961).
- [20] J. E. Shelby, *Introduction to Glass Science and Technology*, Royal Soc. Chem., Cambridge, (1997).
- [21] Hilton AR, Jones CE et M. Baru. Phys. Chem. Lunettes de sept. 105. (1966).
- [22] J.A. Sampaio, M.L. Baesso, S. Gama, A.A. Coelho, J.A. Eiras, I.A. Santos, J. Non-Cryst. Solids., **304**. 293. (2002).
- [23] R. El Mallawany, Materials Chemistry and Physics, **53**. 93. (1998).
- [24] R. El Mallawany, M. A. Sidkey, A. Khafagy and H. Affifi, Materials Chemistry and Physics, **37**. 295. (1994).
- [25] H. Afifi and S. Marzouk, Materials Chemistry and Physics, **80**. 517. (2003).
- [26] M.A. Sidkey, R.A. El-Mallawany, R.I. Nakhla, A. Abdel-Moneim, J. Non-Cryst. Sol., **215**. 75. (1997).
- [27] R. El-Mallawany, M. Sidkey, H. Afifi, Glast. Ber. Glass Sci. Techn., **73** (3). 61. (2000).
- [28] F.A. Khalifa, Z.A. El-Hadi, F.A. Moustaffa, N.A. Hassan, Ind. J. Pure Appl. Phys., **27**. 279. (1989).
- [29] G. Gavrilur, Materials Letters, **48**. 199-204. (2001).
- [30] C.-C. Lin et al, J. Non Cryst. Solids., **353**. 413-425. (2007).
- [31] H. Lemercier et al, J. Non Cryst. Solids., **201**. 128-145. (1996).
- [32] Dorothee J. M. Burkhard, Solid State Communication, **101**, 12. 901-903. (1997).

- [33] José- Philippe Pérez, *Optique : Fondements et application*, 7^{ème} Edition, Dunod. (2004).
- [34] E. Beer, *Bestimmung der Absorptio des rothen Lichts in farbigen Flüssigkeiten*, *Annalen der Physik und Chemie*, Vol. 86. 78-88. (1852).
- [35] C. Kittel, N. Bardou, and E. Kolb, *Physique de l'état solide*. Dunod, Paris, (1998).
- [36] C. Wood, B. Pelt and A. Dwight, *Pyhs. Status Solidi*, B **54**. 701. (1972).
- [37] R. Jose, T. Suzuki, Y. Ohishi, *J. Non-Cryst. Solids.*, **352**. 5564. (2006).
- [38] G. Mazé, V. Cardin and M. Poulain, *J. Lightwave Tech.*, (1984).
- [39] M. Poulain and G. Mazé, *Chemtronics*, **3**. 77. (1988).

CHAPITRE V

V.1 Introduction :

Pour les applications qui nous intéressent, il est important d'avoir des verres de haute qualité optique. C'est-à-dire que les verres doivent avoir la meilleure transmission possible. Le niveau de pertes du fond continu peut avoir pour cause des inhomogénéités d'indice, ou de petits cristaux, des bulles, des inclusions qui diffusent la lumière ou encore des particules diffusantes comme de la poussière de silice et les traces d'eau.

Des bandes d'absorption apparaissent lorsque des liaisons chimiques absorbent à leur longueur d'onde de vibration. Les principales liaisons chimiques parasites rencontrées dans les verres d'oxyde d'antimoine sont les liaisons hydroxyles O-H et Si-O [1-7]. Il y a donc deux points sur lesquels il est possible d'influer : diminuer le niveau général d'absorption en limitant la présence de particules diffusantes, et éliminer les bandes d'absorption par purification chimique des verres.

Dans ce chapitre, en premier temps, nous avons étudiés les propriétés optiques : indice de réfraction, gap optique, bandes d'absorption des impuretés des systèmes ternaires $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O-PbO}$ (M : K, Na et Li). En deuxième temps, nous avons réalisés différents processus de synthèse pour obtenir des verres de haute qualité optique. Et enfin, nous avons procédé au fibrage d'un verre purifié avec appréciation de la qualité optique de la fibre élaboré en mesurant les pertes optique.

V.2 Synthèse des verres :

Pour améliorer les propriétés optiques des systèmes ternaire $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O-PbO}$ (M : K, Na et Li) étudié par Soltani et al [1], il est nécessaire d'utiliser des oxyde plus pur. Les produits de départ (Sb_2O_3 , K_2CO_3 , Na_2CO_3 , Li_2CO_3 et PbO) sont fournis par Alpha Aesar, avec une pureté de 99,999%. Les verres ont été synthétisés dans des tubes de silice à l'air. Les produits de départ sont pesés dans les proportions souhaitées et broyés intimement dans un mortier en agate. Le mélange de 5g est introduit dans un creuset de silice de 16 mm de diamètre. Le mélange est ensuite chauffé à une température comprise entre 800°C et 950°C pendant environ 5 et 10 minutes jusqu'à ce qu'un liquide homogène soit obtenu. Ensuite, le liquide est coulé sur une plaque de laiton à 250°C.

V.2.1 Exploration des domaines vitreux :

La figure V.1 illustre les trois diagrammes ternaires étudiés, on remarque que l'incorporation de PbO donne lieu à des domaines vitreux assez étendus en allant vers le rayon ionique de l'élément alcalin le plus large. Le pourcentage de la proportion molaire de PbO atteint 50% pour Li et K bien que les compositions de $20\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Na}_2\text{O}\text{-}70\text{PbO}$ et $20\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Na}_2\text{O}\text{-}60\text{PbO}$ donnent lieu à des verres trempés. Ces verres ont tous une couleur jaune claire. Les échantillons massifs préparés pour les caractérisations optique (ayant subis des contraintes mécaniques et attaque à l'eau durant le polissage) sont restés intacts, ce qui signifie leurs bonne résistance à l'hygroscopicité. Bien que les verres à fortes proportions en éléments alcalins sont plus hygroscopiques. Il est à noter que les résultats obtenus ici sont presque similaires à ceux rapportés par Soltani et al [1].

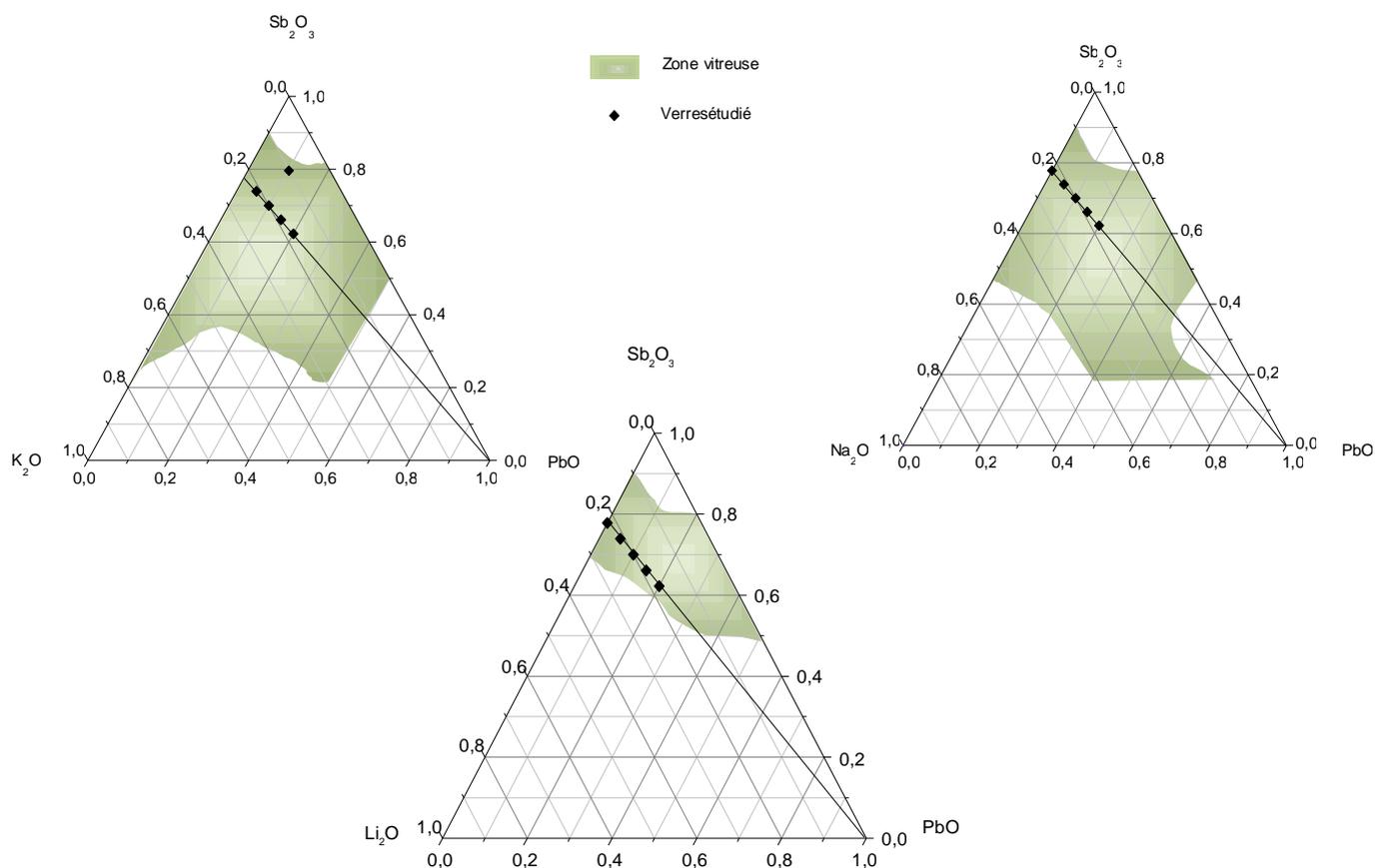


Figure V.1 : Domaine vitreux des systèmes ternaires $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O-PbO}$ (M : K, Na et Li).

Dans chaque système, cinq compositions ont été préparées. Pour chaque série d'échantillons, le rapport Sb_2O_3/M_2O a été maintenue constant (figure V.1). Les verres sont étiquetés SMPx (M = Li, Na ou K) et où x indique la concentration molaire de PbO en % (x=0 à 20).

V.2.2 Propriétés thermiques :

Echantillon	Compositions des verres (mol %)					Températures (°C)			Densité (g.cm ⁻³)
	Sb ₂ O ₃	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	PbO	T _g ± 2	T _x ± 2	(T _x -T _g)	ρ (± 0.01)
SKP0	77,78			22,22	0	276	465	189	4,573
SKP05	73,89			21,11	05	272	470	198	4,676
SKP10	70			20	10	270	463	193	4,743
SKP15	66,1			18,9	15	267	467	200	4,897
SKP20	62,2			17,8	20	268	496	228	5,009
SLP0	77,78	22,22			0	277	395	118	4,908
SLP05	73,89	21,11			05	277	407	130	5,040
SLP10	70	20			10	274	416	142	5,140
SLP15	66,1	18,9			15	280	414	134	5,270
SLP20	62,2	17,8			20	271	413	142	5,365
SNP0	77,78		22,22		0	282	446	164	4,761
SNP05	73,89		21,11		05	285	457	172	4,835
SNP10	70		20		10	282	471	189	4,981
SNP15	66,1		18,9		15	282	491	209	5,041
SNP20	62,2		17,8		20	279	384	105	5,143

Tableau V.1 : Températures caractéristiques et la densité des verres des systèmes $Sb_2O_3-M_2O-PbO$ (M: K, Na et Li).

Les températures caractéristiques sont présentées dans le tableau V.1. La température de transition vitreuse (T_g) varie de 265 à 285°C. On peut noter qu'il y a une faible variation de la température de transition vitreuse en fonction de la concentration d'oxyde de plomb dans chaque système ternaire. Le facteur de stabilité thermique ($\Delta T = T_x - T_g$) des verres se range dans l'intervalle [100-200°C] indiquant une bonne stabilité de ces verres et confirmant la bonne résistance de ces verres envers la dévitrification. Les verres contenant K_2O présentent une grande stabilité par rapport aux verres contenant le Na_2O et Li_2O . Pour cette raison, la composition 80 Sb_2O_3 -10 PbO -10 K_2O a été choisie pour le fibrage.

La variation de la densité en fonction de la concentration de l'oxyde de plomb est illustrée dans la figure V.2. Les valeurs de la densité varient de 4,5 à 5,4 $g\ cm^{-3}$. Dans tous les systèmes vitreux, la densité augmente avec l'addition de PbO . A noter que la densité augmente également lorsque la masse atomique du cation alcalin diminue. Ceci résulte de la diminution du volume molaire par rapport à la réduction de la taille alcalin.

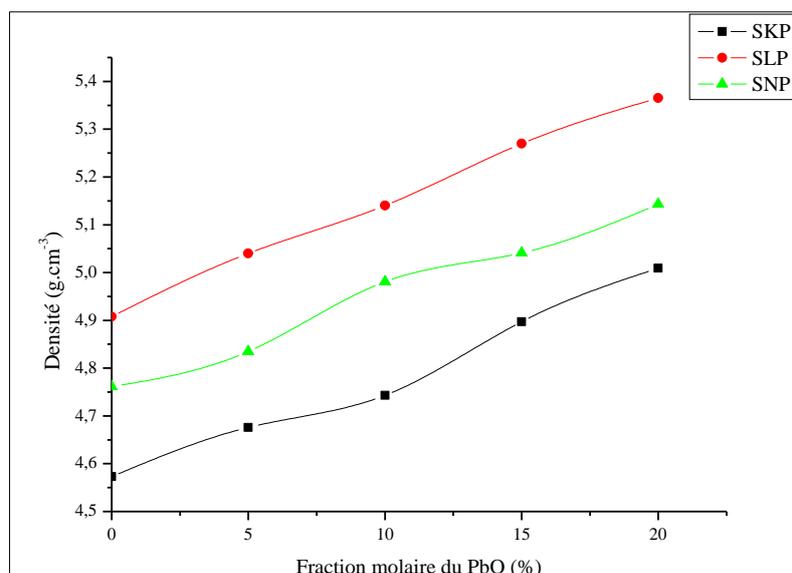


Figure V.2 : Variation de la densité en fonction de la concentration du PbO des verres des systèmes Sb_2O_3 - M_2O - PbO (M: K, Na et Li).

V.2.3 Propriétés optique :

Le tableau V.2 représente les valeurs de l'indice de réfraction et l'énergie du gap optique pour les verres étudiés.

Echantillon	Indice de réfraction ($\pm 5.10^{-4}$)					E_g (eV)	λ_{gap} (nm)
	632,8 nm	825 nm	1061 nm	1311 nm	1551 nm		
SKP0	1,9850	1,9550	1,9389	1,9303	1,9256	3.1472	394
SKP05	1,9914	1,9622	1,9459	1,9373	1,9337	3.1234	397
SKP10	1,9907	1,9663	1,9498	1,9403	1,9350	3.0999	400
SKP15	2,0110	1,9801	1,9627	1,9536	1,9486	3.0769	403
SKP20	2,0160	1,9843	1,9671	1,9582	1,9534	3.0617	405
SLP0	2,0602	2,0282	2,0111	2,0023	1,9976	3.1794	390
SLP05	2,0719	2,0426	2,0243	2,0141	2,0084	3.1392	395
SLP10	2,0646	2,0335	2,0156	2,0060	2,0008	3.1313	396
SLP15	2,1060	2,0476	2,0260	2,0179	2,0145	3.0922	401
SLP20	2,1153	2,0583	2,0366	2,0281	2,0244	3.0466	407
SNP0	2,0184	1,9881	1,9703	1,9606	1,9553	3.1234	397
SNP05	2,0163	1,9862	1,9691	1,9601	1,9552	3.1234	397
SNP10	2,0276	1,9951	1,9785	1,9702	1,9659	3.1077	399
SNP15	2,0299	1,9988	1,9817	1,9727	1,9679	3.0999	400
SNP20	2,0357	2,0030	1,9859	1,9772	1,9727	3.0769	403

Tableau V.2 : Propriétés optiques : indice de réfraction et Gap optique.

Les valeurs de l'indice de réfraction mesurés dans les systèmes Sb_2O_3 -PbO- M_2O (M : K, Na et Li) varient entre 1,9 et 2,1 en fonction de la longueur d'onde et de la concentration molaire d'oxyde de plomb. Les valeurs de l'indice de réfraction les plus élevées sont observées dans le système Sb_2O_3 -PbO- Li_2O . Par exemple, l'indice de réfraction à 632 nm de la SLP20 (20% de PbO) atteint 2,1. Dans chaque système ternaire, l'augmentation de la

densité implique l'augmentation de l'indice de réfraction. Il n'est pas surprenant que la densité, et l'indice de réfraction à la fois, augmente avec l'augmentation de la concentration de l'oxyde de plomb (Figure V.3).

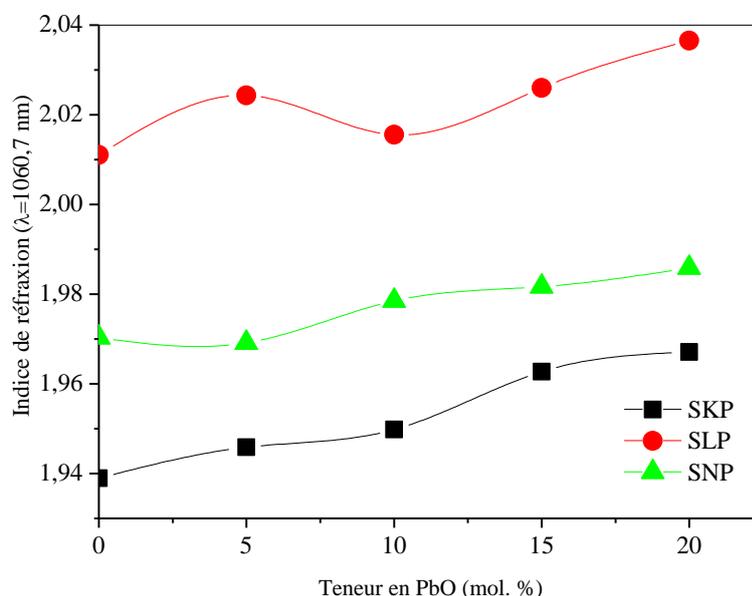


Figure V.3 : Variation de l'indice de réfraction en fonction de la concentration de PbO des verres des systèmes $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O-PbO}$ (M: K, Na et Li).

La concentration d'oxyde de plomb n'influe pas sur la limite de transmission de ces verres dans la frontière UV-Visible. D'où, les valeurs de l'énergie du gap optique de ces verres sont presque constantes.

V.3 Purification des verres :

Les spectres infrarouges présentent deux bandes d'absorption intenses à 3,1 et 5,5 μm (Figure V.4). Ces bandes d'absorption sont attribuées aux ions hydroxydes O-H et des liaisons chimiques Si-O respectivement. La signature infrarouge des groupes O-H à 3,1 μm indique une contamination de l'eau de l'échantillon. Cette contamination de l'eau a deux origines différentes : Eau absorbée par les produits de départ et la contamination par l'humidité de

l'air lors de la synthèse. La deuxième bande à présente à 5,5 μm est due aux vibrations Si-O, provenant de la contamination du bain de fusion avec la silice des creusets utilisés.

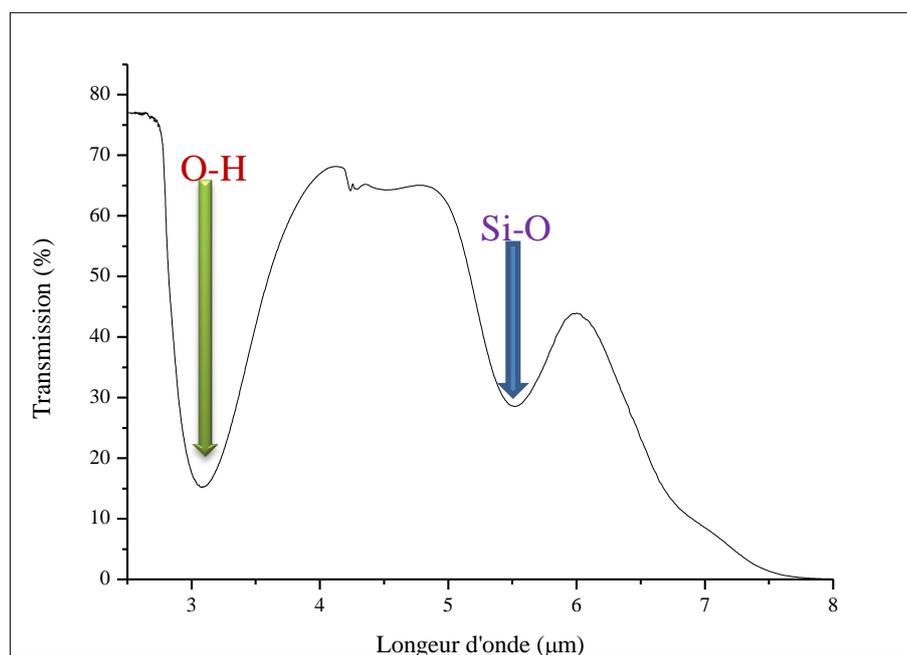


Figure V.4 : Spectre de transmission infrarouge de verre de la composition 80Sb₃-O₂-10PbO-10K₂O, préparé dans un creuset de silice à l'air.

Pour améliorer les propriétés optiques des échantillons, on a suivie plusieurs processus de synthèse pour éliminer les bandes d'absorptions O-H et Si-O. Les procédés de purification ont été étudiés sur le verre de la composition 80Sb₂O₃-10PbO-10K₂O.

- Pour éliminer la bande de Si-O : Utiliser un creuset en alumine à la place du creuset de silice. Synthèse du verre à l'air.
- Pour éliminer la bande d'O-H : Synthèse du verre sous vide (10^{-3} mbar) dans un creuset de silice.
- Pour éliminer les deux bandes : Utiliser un creuset en alumine et effectuer la synthèse du verre sous vide.

La figure V.5 illustre les spectres infrarouge des différentes méthodes de synthèse du verre de composition 80Sb₂O₃-10PbO-10K₂O.

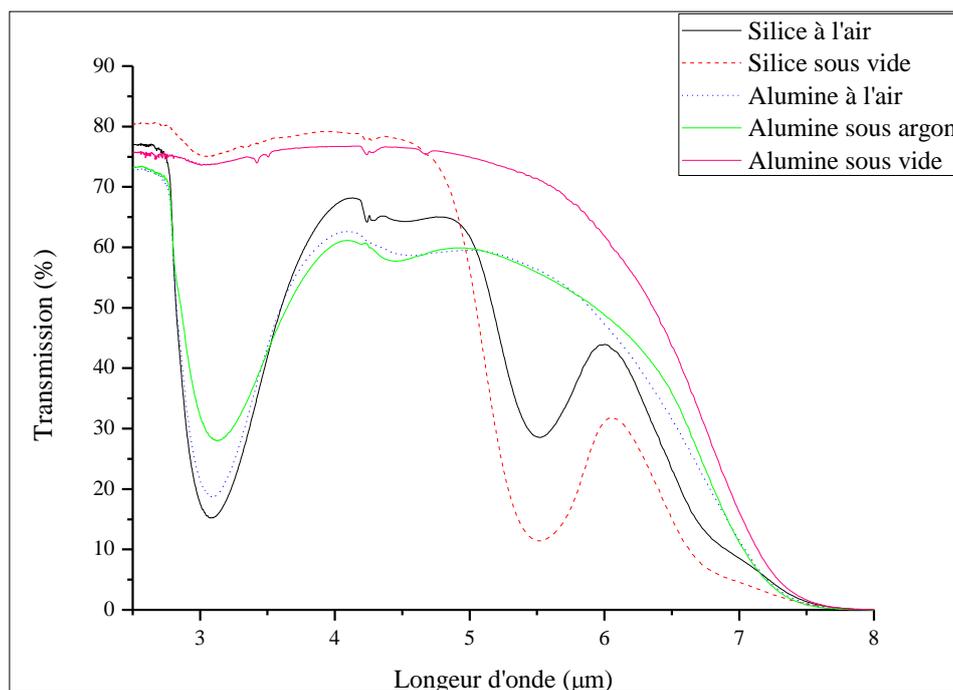


Figure V.5 : Les spectres infrarouges obtenus pour différentes méthodes de synthèse (épaisseur de l'échantillon ≈ 1 mm).

Nous constatons que la préparation du verre dans le creuset d'alumine élimine la bande d'absorption Si-O. Par ailleurs, la bande O-H dans le verre préparé sous vide est pratiquement éliminée que celle de verre synthétisé dans l'air. Cette différence est due au temps qu'il faut pour préparer un verre, il nous faut 5 à 7 minute pour synthétisé un verre dans l'air, par contre il ne faut plus de 4 heures pour préparer un verre sous vide ce qui a permis à l'élimination progressive de l'eau. Dans le tableau V.3 en remarque que la quantité de silice dans le verre préparer sous vide égale deux fois la quantité du verre préparer dans l'air, ces valeurs sont confirmées dans le tableau V.4, de plus, le coefficient d'absorption de la bande de Si-O du verre synthétisé sous vide égale deux fois le coefficient du verre préparer dans l'air.

D'après le tableau V.3 qui présente l'analyse chimique du verre $80\text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{PbO}-10\text{K}_2\text{O}$ pour différente méthode de synthèses, ou nous constatons qu'aucun changement significatif n'a été observé sur la composition nominale et les compositions des verres purifiées avec l'absence de contamination de l'alumine.

	Sb %	Pb %	K %	Si %
Composition nominale	84.21	05.26	10.53	00
Creuset de silice dans l'air	81.13	05.27	10.54	03.06
Creuset de silice sous vide	78.96	04.77	09.73	06.54
Creuset d'alumine dans l'air	83.65	05.55	10.80	00
Creuset d'alumine sous argon	72.99	08.92	18.09	00
Creuset d'alumine sous vide	81.45	06.25	12.30	00

Tableau V.3 : Compositions nominales et analysés des verres élaborés par différentes méthodes.

D'après le tableau V.4, on constate que le coefficient d'absorption de la bande O-H des échantillons préparés sous vide est pratiquement inexistante que ce soit dans le creuset de silice ou le creuset d'alumine, alors que les échantillons synthétisés dans l'air leurs coefficient d'absorption varie en fonction de la forme du creuset. Le coefficient d'absorption de la bande O-H de l'échantillon réalisé dans le creuset de silice est plus grand que celui de l'échantillon réalisé dans le creuset d'alumine et faire en sorte que le diamètre du creuset d'alumine supérieur à celui de silice conduit à l'élimination de la plus grande quantité d'eau pendant le processus de l'élaboration.

D'autre part, nous voyons que le coefficient d'absorption de l'échantillon préparé dans une boîte à gang (sous argon) est inférieur que celui de l'échantillon préparé dans l'air, parce que la décarbonatation de l'échantillon synthétisé sous argon a été faite sous vide, ce qui signifie que l'eau adsorbée par les produits de départ a été éliminé pendant la décarbonatation et il ne reste probablement que l'eau absorbé pendant le processus de fusion.

Méthode de synthèse	$\alpha_{\text{O-H}} (\text{cm}^{-1})$	$\alpha_{\text{Si-O}} (\text{cm}^{-1})$
Creuset de silice dans l'air	4,65	2,85
Creuset de silice sous vide	0,24	6,64
Creuset d'alumine dans l'air	3,31	≈ 0
Creuset d'alumine sous argon	2,12	≈ 0
Creuset d'alumine sous vide	0,1	≈ 0

Tableau V.4 : Coefficients d'absorption des bandes O-H et Si-O du verre $80\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}10\text{PbO-}10\text{K}_2\text{O}$ pour les différentes méthodes de synthèse.

V.4 Synthèse de la préforme de verre :

Les verres utilisés en optique sont très sensibles à la présence d'impuretés et nécessitent une synthèse particulièrement méticuleuse. La synthèse d'une préforme (ou barreau de verre) pour le fibrage demande à être réalisée en atmosphère exempte d'eau et d'impuretés telles que des poussières par exemple. La présence d'impuretés pourra gêner la vitrification et surtout altérer la transmission des échantillons par des phénomènes de diffusion ou d'absorption dans le proche ou moyen infrarouge. Le verre de la composition $80\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}10\text{K}_2\text{O-}10\text{PbO}$ est alors synthétisé sous vide, dans un creuset d'alumine et en utilisant des produits de départ de grande pureté.

Le montage permettant la préparation d'un tube scellé est présenté par la figure V.6. Il est composé d'une pompe à vide (10^{-3} mBar), un four électrique, d'un piège refroidi à l'azote liquide afin d'éviter toute contamination de la pompe à vide et de l'atmosphère ambiante, d'un montage en pyrex et d'un tube réactionnel en silice qui accueille un creuset d'alumine qui contient à son tour les différents produits de départ.

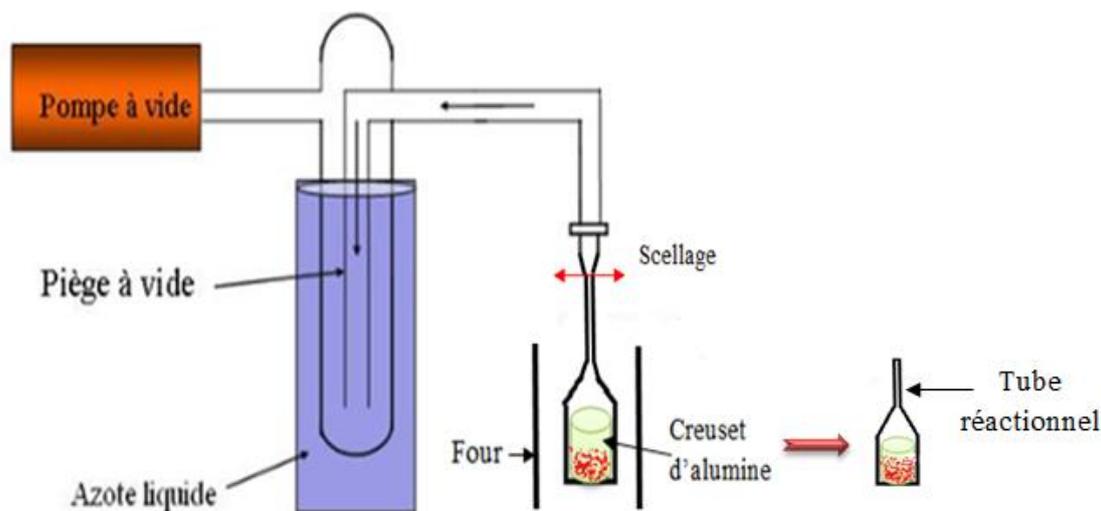


Figure V.6 : Montage expérimental permettant la préparation d'un tube scellé.

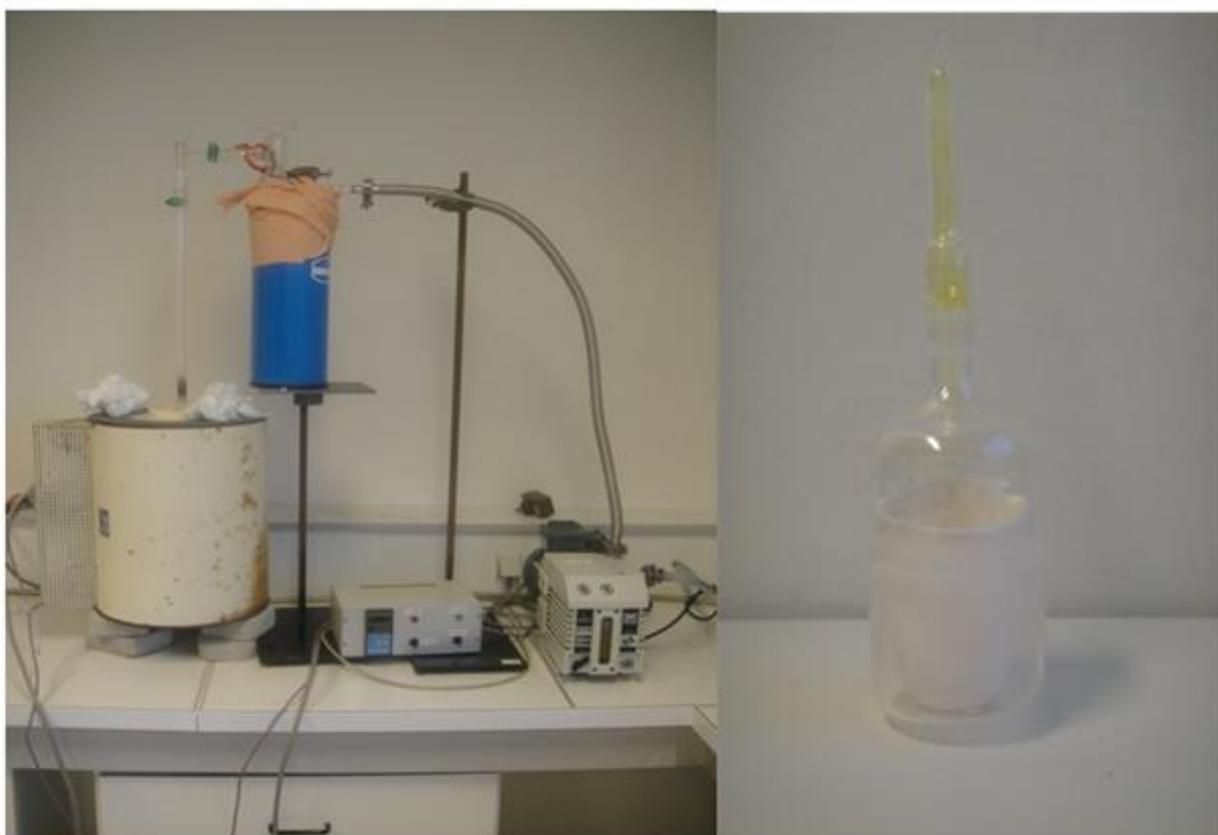
V.4.1 Mode opératoire :

Pour préparer un barreau de verre de la composition $80\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}10\text{K}_2\text{O-}10\text{PbO}$ et de diamètre de 7 mm nous avons suivi les étapes suivantes :

- ✓ Les produits de départ sont pesés dans les proportions souhaitées et broyés intimement dans un mortier en agate. Le mélange de 25g est introduit dans un creuset d'alumine qui est lui-même placé dans une ampoule de silice.
- ✓ Le mélange est chauffé sous vide à 200°C pendant une heure dans un four électrique afin d'assurer l'efficacité de désorption de l'eau.
- ✓ La température est augmentée jusqu'à 500°C pendant 2 h, afin d'obtenir une décarbonatation totale d'alcalin (K_2CO_3).
- ✓ Après la décarbonatation, l'ampoule réactionnelle est obtenue par scellement du tube de silice (Figure V.7-B)). Ensuite, l'ampoule scellée est lentement chauffée dans un four électrique à la température d'homogénéisation (650°C). Le mélange est maintenu à cette température pendant 5 h.
- ✓ Enfin, le bain fondu est coulé dans l'ampoule de silice de diamètre de 7 mm et trempée dans l'eau à la température ambiante.

- ✓ Le verre est recuit à $T_g - 10^\circ\text{C}$, pendant 6 heures, et refroidi lentement jusqu'à la température ambiante (Figure V.8). Ce recuit va permettre d'éliminer les contraintes mécaniques infligées aux matériaux lors de la trempe.

Ce procédé nous a permis d'obtenir une préforme de 7 mm de diamètre et de 8 cm de hauteur. Le barreau est ensuite poli en utilisant des papiers abrasifs de rugosité descendante jusqu'à $0.5\ \mu\text{m}$, afin d'éliminer tous les défauts de surface qui se retrouvent sur la fibre élaborée.



A)

B)

Figure V.7 : Photographie : A) Montage permettant la préparation d'un barreau de verre.

B) l'ampoule réactionnelle obtenue par scellement.

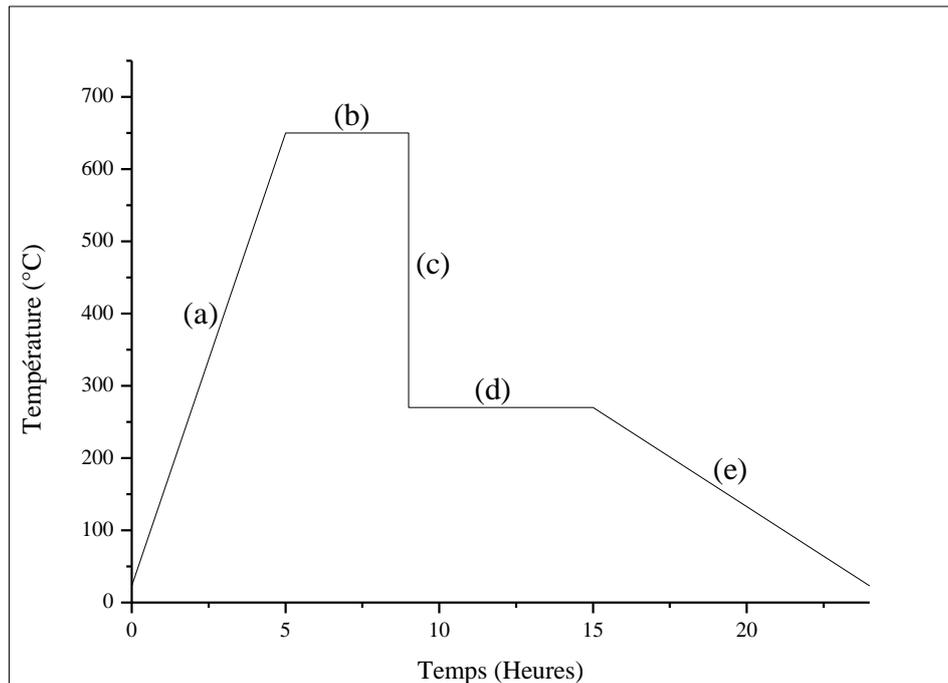


Figure V.8 : Profil du traitement thermique : (a) chauffage et réaction des éléments, (b) affinage et homogénéisation du bain fondu, (c) trempe, (d) recuit à $T_g - 10^\circ\text{C}$, (e) refroidissement lent à température ambiante.

V.5 Fibrage des verres d'antimoine :

Nous avons fibré le verre ternaire de composition $80\text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{K}_2\text{O}-10\text{PbO}$. Cette composition contenant une forte concentration de l'oxyde d'antimoine (80 % mol) et a été choisi pour sa grande stabilité thermique. Cette composition présente des propriétés thermiques compatibles avec d'une part une application ($T_g = 261^\circ\text{C}$) et d'autre part une mise en forme car aucune cristallisation n'est observée pour cette composition jusqu'à 463°C .

V.5.1 Technique de fibrage :

Pour ce fibrage, nous avons utilisé la méthode de la préforme. Pour ce premier essai, nous avons réalisé uniquement un barreau de verre mono-indice. La technique de fibrage consiste au chauffage du barreau jusqu'à l'obtention d'une viscosité adéquate et procédé

ensuite au tirage de la fibre. Le fibrage a lieu sur une tour de fibrage illustrée sur la Figure V.9.

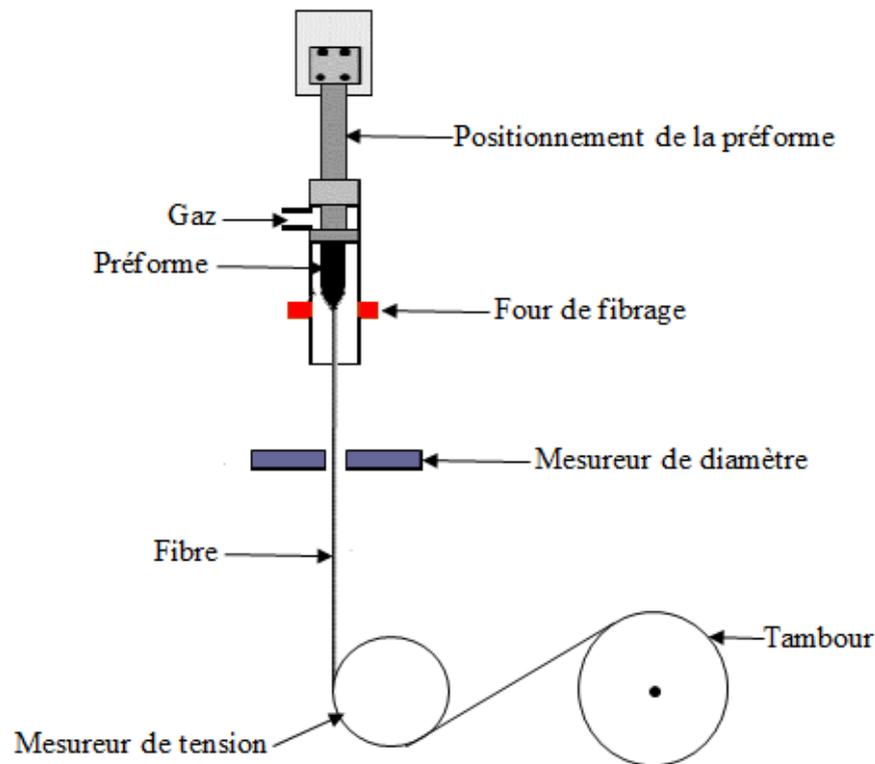


Figure V.9 : Schéma de la tour de fibrage utilisée au laboratoire verres et céramiques.

V.5.2 Description du fibrage :

Le barreau, protégé sur une hauteur de 1 cm par un ruban de téflon, est fixé à un mandrin, puis est placé dans un four sous un courant d'hélium. La circulation de ce gaz permet d'éliminer l'oxygène et l'eau qui contaminer le verre lors de son ramollissement. La figure V.9 est une schématisation de la tour de fibrage que nous avons utilisée.

Après une purge, la préforme est chauffée par un four circulaire à une température de consigne de $T_g + 100^\circ\text{C}$ (365°C). Jusqu'à ce que le verre se ramollisse suffisamment pour se déformer. Sous l'effet de la chaleur et de la gravité, une goutte de verre se forme et tombe en entraînant un fil de verre qui sera la future fibre. La goutte est attachée à un tambour qui tourne et tire sur la préforme. En bas de la préforme se forme un cône qui donne la fibre. Le

diamètre de la fibre est vérifié par un mesureur de diamètre situés sous le four et au-dessus du tambour. La vitesse de rotation du tambour, le diamètre de la préforme et la vitesse à laquelle la préforme est amenée dans le four déterminent le diamètre de la fibre. Une poulie placée avant le tambour permet de mesurer la tension avec laquelle on tire sur la préforme. Si la tension est trop faible, alors le verre « coule » et le diamètre de la fibre n'est pas contrôlable. Si la tension est trop forte, alors la fibre risque de casser. La température, le diamètre de la fibre et la vitesse d'enroulement du tambour influent sur la tension, mais comme la vitesse d'enroulement sert à contrôler le diamètre de la fibre, le seul paramètre modifiable pour gérer la tension est la température. Plus le verre est chaud, plus sa viscosité est faible et plus la tension est faible. En revanche, plus le verre est froid, plus sa viscosité est forte, et plus la tension est élevée.

Le fibrage s'est effectué sans difficulté particulière. Nous n'avons observé aucune dévitrification. Le cône de fibrage, resté attaché au mandrin, ne présente pas d'altération, il est symétrique et brillant (figure V.10).



Figure V.10 : Cône et goutte de fibrage du barreau du verre $80\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}10\text{K}_2\text{O-}10\text{PbO}$.

V.6 Mesures d'atténuation :

La caractérisation en transmission infrarouge de verre $80\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}10\text{K}_2\text{O-}10\text{PbO}$ a été réalisée, de 1 à 5 μm , grâce à un spectromètre IR à transformée de Fourier (FTIR) couplé à

un détecteur HgCdTe refroidi à l'air liquide pour augmenter le rapport signal/bruit. La mesure d'atténuation est ensuite effectuée par la méthode dite de "cut-back", qui consiste de deux étapes :

- On injecte un signal lumineux à l'entrée de la fibre d'une longueur L_1 , puis on mesure l'intensité I_1 en sortie.
- Maintenant en position l'extrémité de la fibre, afin de garder des conditions d'injection identiques, on coupe une portion de la fibre puis on effectue une mesure de l'intensité I_2 sur la longueur restante L_2 .

La méthode consiste alors à mesurer l'atténuation de la section de la fibre $\Delta L = L_1 - L_2$, en utilisant l'équation suivante :

$$\alpha(\text{dB/m}) = \frac{10}{\Delta L} \log \frac{I_2}{I_1}$$

α : Le coefficient d'absorption, est calculé en dB/m.

La figure V.11 représente le banc de mesure permettant le calcul de l'atténuation de la fibre.

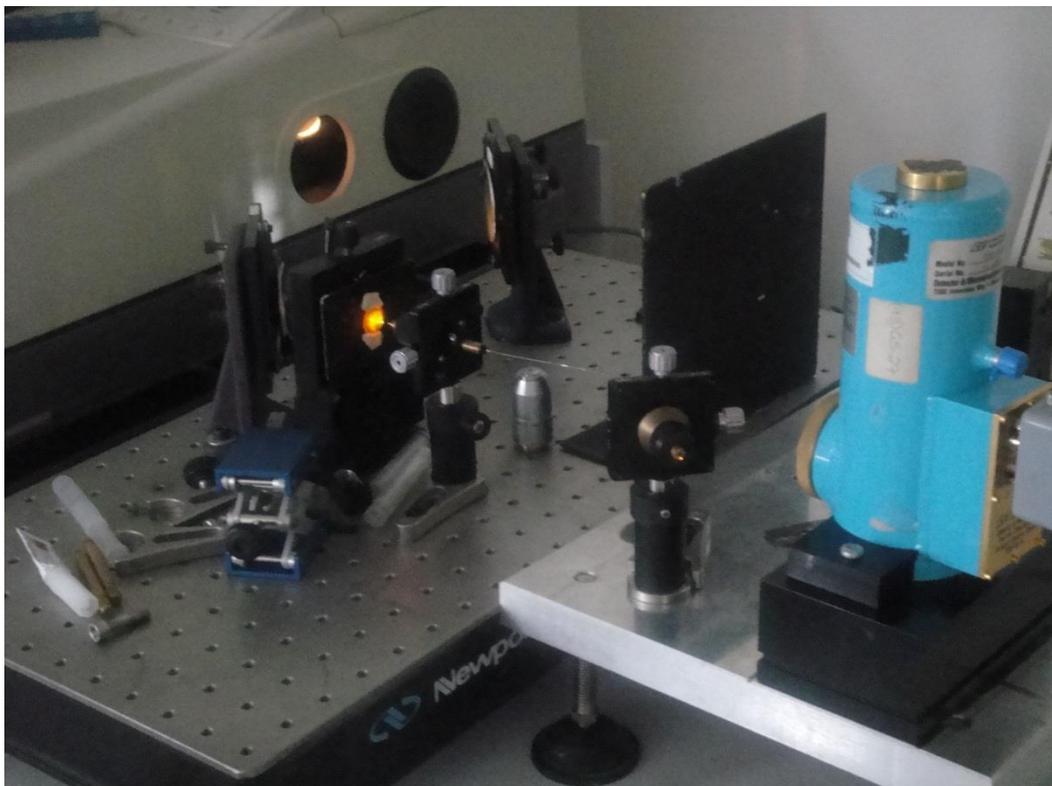


Figure V.11 : Photo du montage spectromètre IR + détecteur large bande HgCdTe permettant le calcul de l'atténuation de la fibre par la méthode du cut-back.

La figure V.12 présente la courbe de l'atténuation mesurée pour la fibre de composition $80\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}10\text{K}_2\text{O-}10\text{PbO}$. L'atténuation atteint 4 dB / m dans la zone de 1 à 2,5 μm , tandis que les pertes optiques augmentent fortement au-delà de 2,5 μm à cause des groupes résiduels O-H. Le coefficient d'absorption de 3,1 μm peut être estimée à environ 60 à 80 dB / m (0.14 cm^{-1} à 0.18 cm^{-1}).

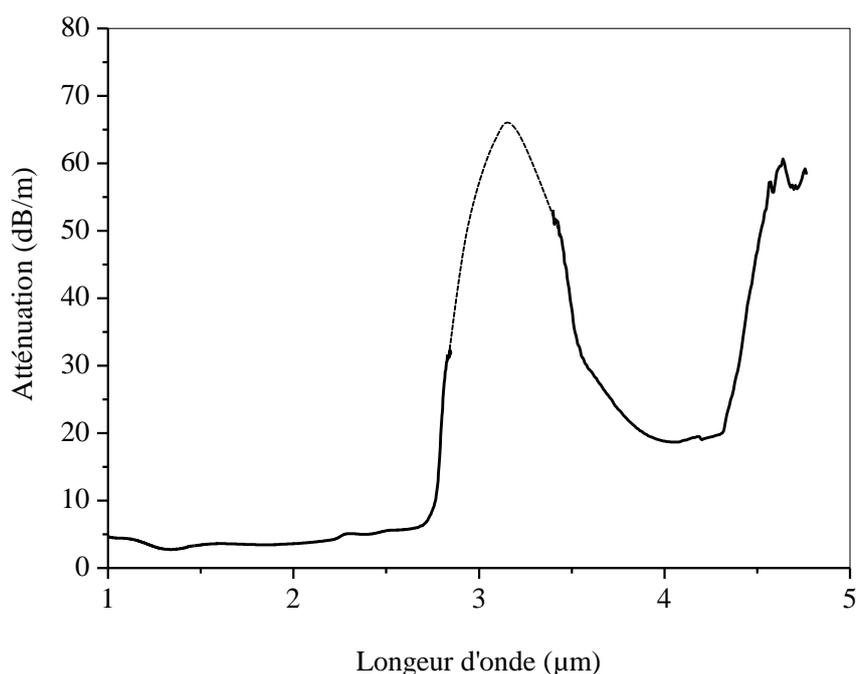


Figure V.12 : Atténuation de la fibre de verre de composition $80\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}10\text{K}_2\text{O-}10\text{PbO}$, mesurée par la méthode dite « cut-back » sur une longueur d'environ 1 m et un diamètre de 300 μm .

Dans les fibres optiques, les pertes de transmission sont généralement classées en deux catégories : les pertes par absorption, principalement causées par des impuretés telles qu'OH et d'autres oxydes, et les pertes par diffusions provenant de défauts extrinsèques et de la cristallisation du verre lui-même.

V.7 Conclusion :

Les verres à base de Sb_2O_3 dans les systèmes ternaires $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO-M}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Li, Na, K}$) ont été synthétisés et caractérisés. Le calcul du facteur de stabilité ($T_x - T_g$) montre une grande stabilité de ces verres envers la cristallisation. Leur densité est d'environ 5 g/cm^3 et l'indice de réfraction varie de 1,9 à plus de 2,1 à 632,8 nm selon l'élément alcalin et la concentration d'oxyde de plomb dans le verre. Dans ce chapitre, nous avons étudiés les propriétés optiques de ces verres. Diverses impuretés et défauts limitent la qualité optique de ces échantillons ; cette qualité a été considérablement améliorée par différents processus de synthèse. Finalement une préforme de verre de la composition $80\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}10\text{K}_2\text{O}\text{-}10\text{PbO}$ de haute pureté a été synthétisée est fibrée avec une atténuation optique proche de 4 dB/m dans la zone de 1 à 2,5 μm . Cette réalisation a été faite pour la première fois d'une fibre dans ce système vitreux.

Bibliographie

- [1] M. T. Soltani, A. Boutarfaia, R. Makhloufi, and M. Poulain, *J. Phys. Chem. Solids.*, **64**, 2307-2312. (2003).
- [2] M. Iezid, M. Legouera, F. Goumeidane, M. Poulain, V. Nazabal, R. Lebullenger, *J. Non-Cryst. Solids.*, **357**, 2984-2988. (2011).
- [3] F. Goumeidane, M. Legouera, M. Iezid, M. Poulain, V. Nazabal, R. Lebullenger, *J. Non-Cryst. Solids.*, **357**, 3572-3577. (2011).
- [4] G. Poirier, P.M., M.Poulain, *Copper and lead halogenoantimoniate glasses*. *J Non-Cryst Solids*, **284**, 117-122. (2001).
- [5] I.V. Kityk, J. Wasylak, D. Dorosh, J. Kucharski, A. Brenier, *Materials Letters*, **49**, 272–276. (2001).
- [6] B. Dubois, H. Aomi, J.J. Videau, J. Pottier and P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.*, **19**, 1317-1323, (1984).
- [7] M. Nouadji, A. Attaf, R. El Abdi, M. Poulain, *Study of glass formation in the Sb_2O_3 - PbO - MnO ternary system*. *Journal of Alloys and Compounds*, **511**, 209– 214. (2012).

CONCLUSION

GÉNÉRALE

Conclusion générale :

L'objectif de ce travail était d'élaborer des verres homogènes et exempts de défauts, présentant des propriétés physiques particulières avec un accent particulier sur la transmission dans l'infrarouge en vue d'applications optiques tirant partie de leur faible énergie de phonon ou de leurs caractéristiques en optique non linéaires grâce à leur large indice de réfraction et enfin procéder au fibrage.

La première étape consiste à l'exploration de nouveaux systèmes vitreux à base d'oxyde d'antimoine, dans les systèmes quaternaires impliquant des oxydes $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O-PbO-WO}_3$, (M: K, Na et Li). Cette opération nous a permis de déterminer les zones vitreuses de ces systèmes ainsi que leurs caractéristiques thermiques.

La détermination systématique des températures caractéristiques telles que : La température de transition vitreuse T_g et la température du début de cristallisation T_x par calorimétrie différentielle témoigne à la fois de l'état vitreux des échantillons et leur stabilité thermique manifestée par le calcul du taux $(T_x - T_g)$. La majorité des compositions étudiées dans cette thèse présentent une grande résistance vis-à-vis de la dévitrification.

Par la suite, nous avons élaborés une série de verres pour chaque système, dans lesquels on a substitué le rapport $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{WO}_3$ par le PbO. Ces échantillons ont été intensivement caractérisés.

L'analyse EDS a montré que les compositions nominales et expérimentales sont suffisamment proches. La densité augmente en fonction de la concentration de PbO dans les trois systèmes, par contre le volume molaire diminue. Les résultats ont donné une évolution non monotone des propriétés physico-chimiques en fonction de la concentration de PbO et une première explication était mise à l'évidence sur le double rôle (formateur ou modificateur) que peut jouer l'oxyde de plomb dans ces verres.

L'étude des propriétés élastiques de ces verres a pu être corrélée aux compositions nominales des verres et surtout une dépendance avec le taux de PbO. Le module d'Young est de l'ordre de [30, 38GPa], le coefficient de poisson se range dans l'intervalle [0.2, 0.29] et les verres présentent une microdureté dans l'ordre [195-237N.mm⁻²]. Les résultats élastiques

confirment le classement des verres d'antimoine comme étant des verres tendres comme ceux des verres de tellures.

L'étude des propriétés optiques a révélé que ces verres ont une transmission maximale d'environ 75%, due essentiellement à leur indice de réfraction élevé (supérieur à 2), ce qui provoque des pertes non négligeables par réflexion. La coloration jaune des verres d'antimoine traduit bien leur limite de transmission vers la frontière de l'ultraviolet (vers 400nm). Cela est dû au faible band gap électronique de la paire libre de Sb(III). Ainsi la coupure de transmission est pratiquement invariante pour les verres des systèmes $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-PbO-WO}_3$ et $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-PbO-WO}_3$ quel que soit le taux de PbO. Par contre, la coupure de transmission des verres du système $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-PbO-WO}_3$ se déplacent vers les grandes longueurs d'onde avec l'augmentation de PbO.

Dans la deuxième étape, on a étudié les propriétés optiques des verres du système ternaire $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO-M}_2\text{O}$ ($M = \text{Li, Na, K}$). Diverses impuretés et des défauts limitent la qualité optique de ces échantillons ; cette qualité a été considérablement améliorée par différents processus de synthèse. On a réussi de fabriquer un verre de composition $80\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-10K}_2\text{O-10PbO}$ avec une atténuation optique proche de 4 dB/m dans la zone de 1 à 2,5 μm .

L'ensemble de tous ces résultats rapportés dans cette thèse souligne un intérêt technologique et très encourageant des verres à base de Sb_2O_3 . Leur possibilité d'applications dans le domaine de télécommunication et l'optique non linéaire pourra bien être réalisée par l'amélioration des moyens de synthèse avec l'utilisation des produits très purs pour éliminer les impuretés tels que les ions hydroxyles.

ملخص

هذه الدراسة هي جزء من بحث عن زجاجيات جديدة مستقرة وذات جودة بصرية عالية للاستخدام في مجال البصرييات غير الخطية والألياف البصرية. لقد تم إبراز نظم زجاجية رباعية جديدة من النوع $Sb_2O_3-M_2O-PbO-WO_3$, (M : K, Na et Li) وكذلك تم تحديد العديد من القياسات الفيزيائية والبصرية لهذه الزجاجيات: درجة حرارة التحول الزجاجي وعامل الاستقرار الحراري والكثافة ومعامل التمدد الحراري والصلابة و معامل المرونة وأطياف النقل للأشعة فوق البنفسجية والمرئية وتحت الحمراء وحساب الفجوة البصرية ومعامل الانكسار تبعاً لطول الموجة. إن نوعية الزجاجيات البصرية تحدها العديد من العيوب والشوائب ؛ وقد حسنتاً هذه النوعية بشكل ملحوظ من خلال عمليات توليف مختلفة. أخيراً تم تحويل قضيب زجاجي من نوع $80Sb_2O_3-10K_2O-10PbO$ إلى ليف بصري.

Résumé

Cette étude s'inscrit dans le cadre de la recherche de nouveaux verres stables et de haute qualité optique pour l'application dans l'optique non linéaire et les fibres optiques. Des nouveaux systèmes vitreux quaternaire $Sb_2O_3-M_2O-PbO-WO_3$, (M : K, Na et Li) ont été mis à l'évidence. Plusieurs mesures physiques et optiques de ces verres ont été déterminées. Il s'agit de la température de transition vitreuse, le facteur de stabilité thermique, la densité, le coefficient de dilatation thermique, la micro dureté, les modules élastiques ainsi que les spectres de transmissions dans les domaines UV-Visible et Infrarouge, le calcul du gap optique et l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde. Beaucoup d'impuretés et de défauts limitent la qualité optique de ces verres ; cette qualité a été considérablement améliorée par différents processus de synthèse. Finalement un barreau de verre de la composition $80Sb_2O_3-10K_2O-10PbO$ a été transformé en une fibre optique.

Abstract

This study is part of a search for new stable glasses of high optical quality for use in nonlinear optics and fiber optics. New quaternary glassy systems $Sb_2O_3-M_2O-PbO-WO_3$ (M: K, Na, and Li) were highlighted. Several physical and optical measurements of these glasses were determined. They include glass transition temperature, thermal stability factor, density, coefficient of thermal expansion, micro hardness and elastic transmission spectra in the UV – Visible, Infrared modules fields and finally optical gap and refractive index depending on the wavelength . Various impurities and defects limit the quality of the optical lenses; this quality has been significantly improved by various synthesis processes. Finally a glass bar of $80Sb_2O_3-10K_2O-10PbO$ composition was transformed to an optical fiber.