**Introduction :**

Ce chapitre est consacré à l’étude des propriétés physique et optiques des verres d’antimoniates de molybdène. Les propriétés physiques des verres dépendent directement de leur structure et de leur composition.

Les verres étudiés ont été élaborés dans le système ternaire Sb2O3-Li2O-MoO3. Une série de verres dans la composition (80-x)Sb2O3-20Li2O-xMoO3 ont été choisis à l’étude dans ce mémoire.

Les différentes mesures et caractérisations étudiées concernent :

* Les spectres de DRX.
* L’analyse chimique par la technique EDS.
* Détermination des températures caractéristiques des verres par la DSC.
* Mesure des propriétés élastiques par la méthode de pulse-écho.
* Mesures spectroscopiques :

- La transmission dans le domaine l’UV-Vis-PIR.

- La transmission dans l’infrarouge par l’utilisation des pastilles en KBr..

Pour avoir une idée sur la structure du verre, on a synthétisé des échantillons de verre dopé au cuivre dans les systèmes ternaires (80-x)Sb2O3-20Li2O-xMoO3. L’étude est basée sur les spectres d’absorption dans le domaine UV-Vis-PIR, les pastilles de KBr et sur la couleur des verres obtenus.

**III -1 Propriétés des verres dans le système ternaire Sb2O3-Li2O-MoO3**

**III -1-1- Préparation des verres :**

Les verres de ce système ont été élaborés dans les tubes de verre sodocalcique en utilisant la méthode usuelle de synthèse. Pour les mesures optique et physique, on a préparé des échantillons massifs d’une forme bille d’épaisseur allant de 0,5 à 2 mm.

Le verre est obtenu par le mode de trempe (b) (voir chapitre 2). Tous les verres préparés sont transparents, leur couleur change graduellement avec l’augmentation de la quantité de l’oxyde de molybdène. Initialement, le verre de base est de couleur jaune, vif qui tourne au brun pour des fortes proportions de MoO3.

**III-1-2- Domaine vitreux dans le système ternaire**

Dans ses travaux [1], M. Hamzaoui rapporte, l'existence de verres stables dans le système ternaire Sb2O3-Li2O-MoO3. Le diagramme de l’exploration des zones vitreuses possibles dans ce système est illustré dans la figure III-2. Sur ce diagramme on peut constater la possibilité d’avoir des verres dans les binaires Sb2O3-Li2O et Sb2O3-MoO3 comme il a été déjà signalé dans les travaux [1, 2]. Sur les parties droites de ces diagrammes, on distingue que les domaines vitreux tendent à s’élargir vers les régions riches en MoO3. De plus, de forte proportions en MoO3 (jusqu’à un taux de 60% (mol)) pouvant être incorporés dans les compositions vitreuses de la ligne 20% d’oxyde alcalins. MoO3 est décrit comme étant un oxyde intermédiaire, ce qui signifie qu’il peut jouer le rôle de formateur de verre dans les régions riche en molybdène.

Vue leur grande stabilité thermique, une série de verre ont été préparés avec la formule générale : (80-x)Sb2O3-20Li2O-xMoO3, avec x=0, 10, 20 et 30 (% mol). Les verres avec x=40, 50 et 60 (% mol), ne sont pas très stables et l’obtention de verres massifs est très difficile. Donc notre étude concerne seulement les verres ayant un taux de MoO3 x= 0, 10, 20 et 30 (% mol). Les mêmes compositions de ces verres ont été dopées par 0.1 (% mol) de CuO pour l’étude structurale.



**Figure III-1** : Domaine vitreux dans le diagramme ternaire Sb2O3-Li2O-MoO3

Les verres préparés sont illustrés dans la figure III-2 pour les verres non dopés (80-x) Sb2O3-20Li2O-xMoO3 et la figure III-3 pour les verres (80-x) Sb2O3-20Li2O-xMoO3 dopés avec 0.1 (% mol.) en CuO.

****

***Figure* III-*2:*** *Photographie des verres non-dopés du système**( 80-x) Sb2O3-20 Li2O-x MoO3*

****

***Figure* III-*3:*** *Photographie des verres du système ( 80-x) Sb2O3-20 Li2O-x MoO3 dopés CuO*

**III -1-3- Propriétés physiques**

**III -1-3-1- Diffraction de rayon X :**

Cette technique a été systématiquement utilisée pour contrôler les produits de départ. Le verre présente un désordre qui peut être observé en diffraction X. En effet, on remarque l’absence de raies discrètes de diffraction sur le spectre de diffraction du verre au profit de larges bosses visibles (halos) créées par des distributions de raies liées au désordre inhérent dans le solide et positionnées à proximité des pics les plus intense du produit de départ(Sb2O3, MoO3) . La figure III-4 montre le spectre DRX pour le verre dans la composition 70Sb2O3- 20Li2O-10MoO3.



**Figure III-4 :** Spectre de DRX de 70Sb2O3-20Li2O-10MoO3

**III-1-3-2 La transition sénarmontite- valentinite :**

Pour confirmer le changement de la structure de Sb2O3 de la phase sénarmontite à la phase valentinite ( qui est la phase dominante dans la structure des verres de l’oxyde de l’antimoine), nous avons porté la poudre de Sb2O3 commercial utilisé dans la synthèse des verres (ayant la structure sénarmontite) jusqu'à la fusion totale du produit et après refroidissement rapide, un échantillon du produit broyé a été soumis à l’analyse DRX. L’analyse des spectres de DRX de la figure III-5 de la poudre de Sb2O3 commercial et la poudre après fusion montre clairement que la structure sénarmontite a changé complètement vers la structure valentinite. Ce qui confirme que la transition de la phase sénarmontite vers la phase valentinite a eu lieu, puisque la fusion de la poudre de Sb2O3 a été mené à une température au alentour de 900°C largement supérieure à la température de la transition sénarmontite-valentinite opérant vers 650°C.



***Figure III-5:*** *Spectre de DRX de Sb2O3 sénarmontite et valentinite*

**III -1-3-3- Analyse chimiques :**

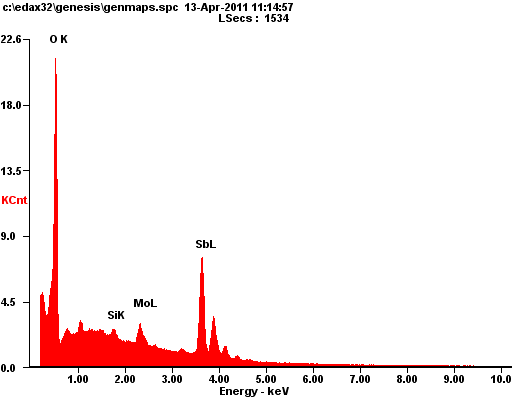
Durant la préparation des verres, on il y a plusieurs facteurs pouvant influencer sur les compositions stœchiométriques étudiées. Le mode de préparation suit la procédure suivante :

* Pesée des différents constituants.
* Mixage du mélange.
* Introduction de la poudre dans les creusets.
* La fusion est faite dans des creusets sodocalciques.

Toutes ces opérations se font à air. Pour lever toute ambiguïtés sur les compositions stœchiométriques une analyse par dispersion atomique est faite sur quelques échantillons. Une valeur moyenne est prise pour une analyse de 4 points différents d’un échantillon de chaque composition. Le tableau 1 rassemble les mesures d’EDS.

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Composition nominale** | | | **Composition analyse** | | | | **Composition nominal** | | |
| **% molaire** | | |
| Sb2O3 | Li2O | MoO3 | Sb | Mo | O | Si | Sb | Mo | O |
| 80 | 20 | 0 | 36.45 | 0 | 61.67 | 1.88 | 38.09 | 0 | 61.0 |
| 70 | 20 | 10 | 32.20 | 3.36 | 62.78 | 1.67 | 34.14 | 2.43 | 63.41 |
| 60 | 20 | 20 | 35.06 | 6.53 | 56.44 | 1.97 | 30 | 5 | 65 |
| 50 | 20 | 30 | 25.26 | 8.38 | 64.51 | 1.85 | 25.64 | 7.69 | 66.66 |

**Tableau III-1 :** *Compositions nominales et analysées des verres du système (80 – x)Sb2O3- 20Li2O –xMoO3 avec x=0,10,20,30.*

****

***Figure III-6 :*** *Spectre EDS du verre non dopée de composition 50Sb2O3-20Li2O-30MoO3*

Il apparait des différences très faibles entre les compositions cationiques (Sb, Mo) nominales et analysées. Ces résultats d’analyse indiquent que les pertes induites par l’évaporation, au cours de la fusion sont très limités. Les traces de silicium apparues à moins de 2% sont observées dans tous les échantillons.

La concentration est reliée à quatre éléments analysés seulement. Rappelant que le lithium ne peut être détecté par cette technique vu sa très petite masse. L’incertitude relative aux résultats d’EDS est de 2%.



**Figure III-7**: Pourcentage atomiques des éléments Sb, O en fonction de la teneur MoO3.

**III-1-3-4-Température caractéristique :**

Le tableau N° **2** regroupe les résultats de température vitreuse (Tg), densité et volume molaire (Vm) dans les systèmes ternaire (80-x)Sb2O3-20Li2O-xMoO3, la température de transition vitreuse Tgont été mesuré par l’analyse calorimétrique différentielle à balayage (Différentiel Scanning Calorimétrie), Les mesures sont réalisées par un appareil DSC 2910 (TA Instruments) entre la température ambiante et 500°C avec une vitesse de montée en température de 10°C/min sous atmosphère neutre d’argon. L’erreur de mesure des températures est estimée à moins de ±2°C. Les échantillons vitreux sont broyés en poudre, puis introduit dans un creuset en aluminium qui sera scellé pour éviter toute contamination de la cellule du calorimètre par un dégagement gazeux.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **x** | **Tg** | **d (g.cm-3)** | **Vm** |
| 0 | 273 | 4.9612 | 43.97 |
| 10 | 281 | 4.7825 | 46.57 |
| 20 | 289 | 4.7010 | 46.47 |
| 30 | 274 | 4.5720 | 43.63 |

**Tableau III-2 :** Température de transition vitreuse Tg, densité (d) et volume molaire (Vm) des verre Sb2O3-Li2O-MoO3

**Figure III-8:** Variation de la densité des verres en fonction de la teneur en MoO3.

La figure III-8 présente l'évolution de la densité en fonction de la teneur de MoO3 dans le système (80-x) Sb2O3-20Li2O -xMoO3. Dans ce système, on voit que la densité diminue avec la teneur de l’oxyde de molybdène, du faite que la masse de l’ion est nettement supérieure à celle de Mo. L’évolution de la densité avec la concentration en oxyde de molybdène est quasi linéaire.

**III-1-3-4 Elasticité :**

Le tableau N° 3 montre les résultats des mesures de la vitesse de propagation VL et VT. L’influence de l’incorporation de l’oxyde de molybdate est bien évidente, puisque on remarque que VL augmente de 10 à 30 (% mol.) de MoO3 alors que VT augmente de 0 à 20 (% mol.) puis diminue pour un taux de 30 (% mol.). Les valeurs du rapport VL/ VT montre l’addition de MoO3 de 10 à 30 (% mol.) fait augmenter ce rapport. Cela pourra être rapporté à diminution des longueurs de liaisons Mo-O par rapport à ceux de Sb-O.

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **%MoO3** | **L (mm)** | **ρ(g.cm-3)** | **VL (ms-1)** | **VT(ms-1)** | **VL/ VT** |
| 0 | 1,97 | 4,9612 | 2985 | 1700 | 1.755 |
| 10 | 1,88 | 4,7825 | 2848 | 1733 | 1.64 |
| 20 | 1,76 | 4,7010 | 3088 | 1805 | 1.71 |
| 30 | 1,65 | 4,5720 | 3173 | 1755 | 1.81 |

***Tableau III-3 :*** *Vitesses longitudinales et transversales des ultrasons dans les verres antimoniates non dopé****.***

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **%MoO3** | **L (GPa)** | **G (GPa)** | **K (GPa)** | **E (GPa)** | **ν** |
| 0 | 42.94 | 13.92 | 24.38 | 35.08 | 0.26 |
| 10 | 38.8 | 14.35 | 19.65 | 34.64 | 0.2 |
| 20 | 44.81 | 15.31 | 24.39 | 38 | 0.24 |
| 30 | 46.03 | 14.08 | 27.25 | 36.04 | 0.27 |



***Tableau III-4*** *Paramètres élastiques dans les verres antimoniates non dopé****.***

Les modules élastiques des verres (80-x) Sb2O3-20Li2O -xMoO3 sont rassemblés dans le tableau III-4. Les valeurs du module de Young sont trouvées dans l’intervalle [35-38 GPa], soit la moitié que ceux des verres de silice. Les verres d’antimoine ainsi que les verres à oxyde lourds sont classé comme étant des verres tendres.

En général, l’affaiblissement du module d’Young est dus à l’introduction des modificateurs dans le réseau, ils en occupent le volume libre mais l’affaiblissent en réduisant les interconnexions. Il diminue aussi lorsque la taille des ions formateurs de verre augmente comme c’est le cas des verres d’oxyde d’antimoine. Par suite de leur grande polarisabilité, les éléments formant des gros ions sont plus déformables et donc abaissent le module d’Young [3].

Si on prend l’évolution de ce dernier, on s’aperçoit que E présente un maximum à 20 (% mol.) de MoO3 avec l’augmentation de la quantité de MoO3 de 0 jusqu’à 20% molaire, puis une diminution avec une concentration de 30% molaire de MoO3 comme on peut bien l’observer sur la figure III-9.



**Figure III-9 :** Variations des modules élastiques des verres (80-x) Sb2O3-20Li2O -xMoO3 en fonction de la teneur en MoO3.

Les variations du module d’Young, ne suffisent pas d’expliquer le comportement élastique du verre. On doit faire recours aux autres paramètres qui sont essentiellement le coefficient du poisson. En effet, Le module longitudinal reflète les déformations provoquées par les variations des longueurs des liaisons accompagnées par un changement du volume, ce qui laisse L prendre des valeurs importantes. Par contre, Le module de cisaillement tient en compte des déformations angulaires des polyèdres de la structure vitreuse. Le coefficient de poisson exprime le rapport de ces deux effets. Les valeurs de tous ces modules paraissent subir une légère augmentation lorsque le taux de MoO3 augmente. Cette augmentation pourra bien être en relation du changement structurale dans le verre. En effet, MoO3 est un oxyde intermédiaire jouant à la le rôle de formateur de verres (en présence d’élément alcalins comme le cas de nos verres) ou le rôle de modificateur (en générale lorsque MoO3 se trouve en faibles quantités).

Ainsi le molybdène, pourra se trouvé dans deux états d’oxydations Mo5+ ou Mo6+. Généralement le molybdène hexavalent forment les unités hexagonales [MoO6] ou tétragonales [MoO4], alors que le molybdène Mo5+ assurant le rôle de modificateur (pour faire équilibrer les charges électriques induites par la présence des éléments alcalins). L’augmentation des modules élastiques pourra être due au rôle formateur de MoO3 dominant dans ces verres.

Pour les verres, on sait que le coefficient de poisson se situe entre 0.15 et 0.4 [4]. L’augmentation du coefficient de Poisson suit l’évolution d’une structure tridimensionnelle vers une structure moins compacte (bidimensionnelle ou unidimensionnelle). Dans le cas de nos verres, le coefficient de Poisson reste dans l’intervalle [0.2- 0.27] soit dans le cas d’une structure de feuillet bidimensionnelle.

**III-1-4- Propriété optique**

**III-1-4-1- Transmission dans le domaine UV-Vis-PIR :**

Les courbes de transmission dans le domaine UV-Vis-PIR des verres non dopés du système (80-x)Sb2O3-20Li2O- xMoO3 sont tracées dans la figure III-10.



***Figure III-10:*** *Spectres de transmission dans le domaine UV-Vis montrant le déplacement de la longueur d’onde de coupure des verres (80-x)Sb2O3-20Li2O-xMoO3*

D’après les spectres de transmission dans le domaine UV-Vis-PIR des verres (80-x)Sb2O3-20Li2O-xMoO3 avec x=0-30 (% mol), on voit qu’ils présentent :

* Lorsque le taux de MoO3 augmente, il ya déplacement de la longueur d’onde de coupure de 350 à 475 pour des teneurs de MoO3 allant de 0 à 30 (% mol.).
* les frontières d’absorption dans le domaine UV des courbes de transmissions des verres ternaires d’antimoine sont situées dans l’intervalle [425-530nm] ce qui explique le changement de couleur du orange vert le rouge avec l’augmentation de taux de MoO3.
* La couleur observé n’est que la couleur complémentaire de la longueur d’onde absorbé.

La couleur complémentaire de [420-480nm] (qui correspond l’absorption de verre ternaire avec x=10% mol) c’est l’orange. La couleur complémentaire de [480-570nm] (qui correspond l’absorption de verre ternaire avec x= 30% mol) c’est le brun.

**III-1-4-2 Transmission infrarouge :**

**III-1-4-2-1 Méthode expérimentale :**

Les spectres de transmission IR ont été enregistrés à l’aide d’un spectrophotomètre FTIR 8400-S dans un domaine de mesure qui s’étend de 4000 à 400 cm-1. En pratique, on prépare des pastilles à base de bromure de potassium KBr, ou une petite quantité de matière est dilué afin d’avoir un bon signal et éviter sa saturation, donc, pour ne pas observer une accumulation de bandes d’absorption. On pèse une quantité de 200mg de fine poudre de bromure de potassium (Le bromure de potassium est préalablement placé à l’étuve du fait de son caractère hygroscopique) et on lui additionne une petite quantité de notre échantillon verre broyé. Le mélange est d’environ 1% en masse d’échantillon à analyser pour 99% en masse de KBr. On broie le mélange bien finement dans un mortier en agate puis en met le mélange dans une pastilleuse qui est introduite dans un appareil de compression ; Après avoir fait le vide, la pression appliquée est de 8 tonnes. La pastille obtenue est translucide d’environ 10mm de rayon pour 1mm d’épaisseur, elle est introduite dans le spectrophotomètre infrarouge en mode de transmission dans la région de longueur d’onde voulue.

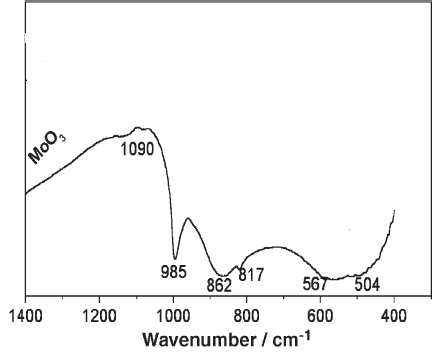
**III-1-4-2-1 Résultats obtenus :**

L’oxyde d’antimoine a une structure basée sur un arrangement en double chaine de quatre membres d’anneaux de pyramide [SbO3] [5]. Le groupe pyramidal [SbO3] possède quatre vibrations fondamentales dans la région infrarouge [6]. Les bandes d’absorption observées correspondent à celle reportées dans la littérature, et elles sont les suivantes :

* υ1 (925cm-1) bande due aux vibrations symétriques d’élongations.
* υ2 (600cm-1) bande due aux vibrations symétriques de flexion.
* υ3 (710cm-1) bande due aux vibrations d’élongations doublement dégénérer.
* υ4 (485cm-1) bande due aux vibrations de flexion doublement dégénérer de l’unité structurale SbO3.
* **Spectres de l’oxyde de molybdène:**

Pour attribuer les bandes d’absorption observées sur les échantillons vitreux, on a utilisé les spectres infrarouges de l’oxyde de molybdène à l’état cristallisée comme référence et qui est donné sur la figure III-11 (a) et le spectre sur la figure III-11 (b) représente les bandes de

vibration de MoO3 prise de la littérature. Les spectres sont donnés dans la même gamme d’absorption infrarouge (FTIR), qui se situe entre 1400 et 400 cm-1.



1. **(b)**

***Figure III-11*** *Spectre infrarouge de MoO3****.***

Les bandes IR du MoO3 sont les suivantes :

* Les pics à 600 à 620 cm-1 ont été assignés au mode asymétrique (νas) des ions condensés de MoO4 tétraédrique, probablement [ MoO7]2- [7].
* les pics observés dans la gamme d'absorption 837 - 862 cm-1 ont été attribué au mode υ (Mo=O ) [8].
* υsO-Mo-O et υasOMo-O  dans la région 900cm-1[8].
* Le pic observé à 985 cm-1 est attribué à Mo=O double bande de Mo6+.
* Les pics observés dans la région de 1094 à 1120 cm-1 pourraient être due à autre mode de vibration de MoO3 cristalline [9] .

Nagano and Greenblatt [10], ont montré que les caractéristiques de la structure de polymolybdate sont les contributions des arêtes d’octaèdre [MoO6] et usuellement ont trois types des oxygènes : terminale Ot . pontant Ob . et oxygène centrale Oc . Les éléments de bases de structure de MoO3 sont identiques à l’octaèdre MoO6 et que cette feuille de forme infinie de contributions des arêtes et sommets il y a aussi oxygène terminale O1 et des oxygènes pontants (O2 .O3 O\3 ) .

L’unité de MoO3 est présentée dans la figure III-12



***Figure III-12 :****diagramme shématique de l’unité MoO3[9]*

Le mode de vibration de valence de Mo-Ot terminal est situé à 999 cm-1. Les bandes d'absorption à 867 et 600 cm-1 sont affectés à la vibration de valence de l'O (3) et O (2) des atomes lié à deux ou trois atomes de molybdène, respectivement. [11,12]

* **Les spectres des échantillons non dopé :**

Les spectres infrarouges des verres du système (80-x) Sb2O3.xMoO3.20Li2O(x = 0, 10, 20, et 30), ils sont donnés dans la figure 13 avec l’augmentation de la concentration de MoO3. On observe 3 bandes centrales situées autour de 497cm-1, 603 cm-1 et 707 cm-1, et une quatrième bande centrée à 919 cm-1. On peut conclure que ces bandes observées peuvent être assignées respectivement aux bandes de vibrations fondamentales (ν4, ν2, ν1,et ν3) de l’unité pyramidale SbO3.

Lorsqu’on substitue de l’oxyde d’antimoine par molybdène sous forme d’oxyde MoO3, des modifications structurales progressives interviennent, La modification principale qui s’opère est l’élargissement léger des bandes, ce qui pourrait être un signe de la présence d’autres modes de vibrations. Pour la bande située à 603cm-1, on observe une dégénération qui s’installe et cette bande se décale vers les hautes fréquences 620 cm-1 qui est la bande due aux modes de vibrations antisymétrique (νas) des ions condensés de MoO4 tétraédrique. L’incorporation de MoO3 fait apparaitre une bande située de 920 vers les basses longueurs d’ondes 863cm-1 attribué à mode de vibration de groupe Mo=O. Il apparaisse une nouvelle bande situé à 920cm-1 attribué au mode de vibration symétrique et antisymétrique de groupe O-Mo-O. La largeur de toutes les bandes diminue également avec l’augmentation de la concentration du MoO3.

 **Figure III-13:** Spectres infrarouges des verres (80-x) Sb2O3-20Li2O-x MoO3

**III -2 Propriétés des verres dans le système ternaire Sb2O3-Li2O-MoO3 dopé CuO**

**III -2-1-Verres dopé cuivre :**

Dans le but d’avoir une idée sur la structure des verres ternaire des systèmes Sb2O3-Li2O- MoO3, nous avons procédé à élaborés des verres dans la composition contenant 20 % de Li2O et de faire la substitution entre les concentrations molaire de l’oxyde d’antimoine et l’oxyde de molybdène de la composition (80-x)Sb2O3-20Li2O-xMoO3 dopés avec une concentration de 0.1% en oxyde de cuivre Cuo. Nous avons fait varier x entre 0 et 30 ( % mol). Sachant que le choix de cet oxyde qui fait partie des oxydes des métaux de transitions qui ont la particularité de remplissage de la couche d. Ce qui laisse ces oxydes lorsqu’ils sont soumis à une radiation lumineuse dans le domaine spectral UV-vis, d’absorber certaines radiations dans le domaine du visible. L’origine de ces absorptions est due principalement aux électrons de la couche d qui ont des énergies de transition se trouvant dans le visible. Ce qui laisse automatiquement l’apparition de couleur dans ces verres contenant des proportions en éléments de métaux de transitions.

**III -2-2 Propriétés physiques :**

**III -2-2-1 Analyse chimiques :**

Dans le tableau N°5 en représente les variations des analyses chimiques des compositions nominales et analysées des échantillons verres du système (80-x)Sb2O3-20Li2O-xMoO3- 0,1CuO.

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Composition nominale** | | | | **Composition analyse** | | | | | **Composition nominal** | | | |
| **% molaire** | | | |
| Sb2O3 | Li2O | MoO3 | Cuo | Sb | Mo | O | Si | Cu | Sb | Mo | O | Cu |
| 80 | 20 | 0 | 0 | 41.54 | 0 | 53.14 | 1.74 | 0.048 | 34.75 | 0 | 65.19 | 0.043 |
| 70 | 20 | 10 | 0,1 | 32.13 | 3.25 | 58.33 | 2.66 | 0.064 | 31.09 | 2.22 | 66.64 | 0.044 |
| 60 | 20 | 20 | 0,1 | 24.46 | 5.64 | 65.75 | 2.82 | 0.033 | 27.25 | 4.54 | 68.15 | 0.045 |
| 50 | 20 | 30 | 0,1 | 32.64 | 10.84 | 53.70 | 2.78 | 0.032 | 23.23 | 6.97 | 69.74 | 0.046 |

**Tableau III 5 :** *Compositions nominales et analysées des verres dopé*

La figure III-14 présente l'évolution de la % atomique en fonction de la % molaire de Molybdène dans le système (80-x) Sb2O3-20Li2O-xMoO3. Dans ce système, on voit que :

\* Le taux en % atomique des éléments **O** diminue par rapport à la composition nominale alors que celui de **Sb**, **Cu** augmente.

\* Le taux en % atomique des éléments **Si** varie 1 jusqu'à 2.

**Figure III-14 :** Ecart à la composition stœchiométrique des éléments Sb, O et Cu en pourcentage atomique.

**III-2-4- Transmission UV-Vis-PIR :**

Les courbes de transmission dans le domaine UV-Vis-PIR des verres dopés du système (80-x)Sb2O3-20Li2O- xMoO3 sont tracées dans la figure III-15.

Tout d’abord on remarque que les verres présentent deux bandes d’absorption dans l’intervalle 600-650 nm. Ces bandes pourraient être dues à un transfert de charges entre les ions Sb5+ et Sb3+ de configuration électronique :

Sb3+ : [[Kr](http://fr.wikipedia.org/wiki/Krypton)] 4[d](http://fr.wikipedia.org/wiki/Orbitale-d)10 5[s](http://fr.wikipedia.org/wiki/Orbitale-s)2 5[p](http://fr.wikipedia.org/wiki/Orbitale-p)0

Sb5+ : [[Kr](http://fr.wikipedia.org/wiki/Krypton)] 4[d](http://fr.wikipedia.org/wiki/Orbitale-d)10 5[s](http://fr.wikipedia.org/wiki/Orbitale-s)0 5[p](http://fr.wikipedia.org/wiki/Orbitale-p)0

La réaction de transfert de charge pourrait être écrite de la façon suivante :

*hν* + Sb3+ (A) + Sb5+ (B) → Sb3+ (A) + Sb5+ (B)

Par contre, la large bande observe au alentour de 750 nm est due aux ions de Cu2+ occupant les sites hexagonales. Ce que l’on peut remarquer aussi, que cette bande commence à diminuée pour 20 et disparait complètement pour 30 (% mol.) de MoO3. L’explication possible est que l’oxyde de cuivre se trouve dans l’état d’oxydation 2+ pour 0 et 10 (% mol.) de MoO3. Pour plus de 20 (% mol.) de MoO3 il passe progressivement à l’état d’oxydation 1+. Cu+ ne donne pas de couleur au verre puisque les bandes d’absorption de l’ion Cu+ se situe dans l’ultraviolet ou l’infrarouge.



***Figure III-15:*** *Spectres d’absorption dans le domaine UV-Vis des verres (80-x)Sb2O3-20Li2O-xMoO3 dopés CuO.*

La disparition de Cu2+ pourra bien être à un transfert de charge lorsque le taux de MoO3 augmente de la sorte :

*hν* + Sb3+ (A) → Sb5+ (B) + 2 e

2Cu2+ + 2e → 2Cu+

**III-2-4- Transmission infrarouge :**

Les spectres de transmission IR ont été enregistrés à l’aide d’un spectrophotomètre Bomen - Michelson 100 dans un domaine de mesure qui s’étend de 4000 à 400 cm-1, ils sont donnés dans la figure III-16 avec l’augmentation de la concentration de MoO3 des échantillons vitreux de compositions (80-x)Sb2O3-20Li2O-xMoO3 dopé avec (0.1 % molaire) de l’oxyde de cuivre. La figure montre les bandes d’absorption dans la région 400-1100 cm-1.



***Figure III-16 :*** *Spectres infrarouges des: (80-x)Sb2O3-20Li2O-xMoO3 dopés CuO.*

Comparativement aux spectres des pastilles de KBr des verres (80-x)Sb2O3-20Li2O-xMoO3non dopés, On remarque pour les verres dopés l’existence d’une nouvelle bande au alentour de 740 cm-1. D’après nos recherches bibliographiques, on a pu assigner cette bande à la vibration Sb-O dans les unités structurales [SbO6].

On pourra remarquer aussi que les bandes due à l’insertion des ions de molybdène (830-850 cm-1) augmentent. Ils se déplacent légèrement vers les grands nombres d’onde avec l’incorporation d’ion Cu+2 dans le verre [13].

**Bibliographie**

**[1]** M. T. Soltani. Thèse de doctorat d’état, de l’Université de Biskra, (2005).

**[2]** R. Sosman, “The properties of silica”, Chemical Catalog Company, Reinhold Publishing Co., New York, 437 p. (1927).

**[3]** H. Scholze, “Le verre nature, structure et propriétés”, Springer,Berlin (1977).

**[4]** J. Zarzycki, Le Verre et l’Etat Vitreux, Masson, Paris, (1982) 227

**[5]** H. Hasegawa, M. Sone and M. Imaoka, Phys. Chem. Glasses. 19 (1978) 28.

**[6]** J. Bednaric and J. Neely, Glastechn. Ber. 55 (1982) 126.

**[7]** N. Machida, M. Chusho and T. Minami, J. Non-Cryst. Solids **101,** 70 (1988).

**[8]** F. Bottomley, V. Sanchez, R. C. Thompson, O. O. Womiloju and Z. Xu, Can. J.

Chem., 2000, 78, 383.

**[9]** H. A. Silim\* Egypt. J. Solids, Vol. (28), No. (1), (2005

**[10]** M. Nagano and M. Greenblatt, J. Non-Cryst. Solid **101,** 255 (1988).

**[11]** G. El-Damarawi, Phys. Chem. Glasses **37,** 101 (1996).

**[12]** H. Doweidar and H. A. Silim, Bull. Fac. Sci. Mansoura Univ. **7,** 269.

**[13]** G. Lakshminarayana, S. Buddhudu, Spec. Acta Part A 63 (2006) 295–304