

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOHAMMED KHIDER BISKRA
Faculté des sciences Exactes et Sciences de la Nature et de la Vie
Département des Sciences de la Matière –filière de physique

N° d'ordre:.....

Série:.....



Mémoire

Présenté pour obtenir le diplôme de Magistère en
Physique

OPTION :
Physique des Matériaux

THEME

Effet « mixte alkali » dans les verres $Sb_2O_3-M_2O-ZnO$:
Propriétés élastiques, mécaniques et optiques

Par:

Maache Djamel

Soutenu le: 23 / 01 /2011

Devant le jury

Pr Ahmed Boutarfaia

Université d'Ouergla

Président

Pr Ahmed Meghezzi

Université de Biskra

Examineurs

Dr Torkia Djouama

Université de H.Boumediene Alger

Examineurs

Dr Med Toufik Soltani

Université de Biskra

Rapporteur

DEDICACE

Je dédie ce modeste travail à mes chers parents et que dieu les protège.

A mes frères et soeurs et ma femme et toute ma famille.

A tous mes amis et collègues.

A mes élèves.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au département de physique de l'Université Mohamed Khider Biskra, sous direction de Mr.M.T.Soltani, Maître de conférence à l'Université de Biskra. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance pour la confiance qu'il a bien voulu m'accorder en proposant ce sujet et pour ces encouragements dont il a toujours fait preuve.

Je suis très honorée que Mr.Ahmed Boutarfaia professeur à l'université d'ouergla, ait accepté de présider ce jury et je le remercie vivement pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Je voudrais également exprimer toute ma reconnaissance aux autres membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté pour ce travail et pour l'honneur qu'ils m'ont fait de participer à ce jury de mémoire: Mr. Ahmed Meghezzi professeur à l'Université de Biskra, Mme Djouama Torkia Maître de conférence à l'Université de Houari Boumediene Alger.

Je remercie .Mr Manade Maître de conférence à l'Université de M'sila pour leur aide et encouragement.

Je voudrais également remercier le professeur Abdelouahed zerraka, Pr.Abdelouahed Challa, Dr.A.Attaf, Dr.Med Ladraa, Dr.A.Meftah et Dr.Amjaad Meftah pour leurs encouragement et leurs conseils et aussi Mr Aida. Med. S professeur à l'université mantouri à constantine, et Dr Benhaoua maître de conférence à l'université d'el oued.

Je remercie chaleureusement mes amis et collègues, et tous les personnes qui m'aidé de loin et de proche pour réalisé ce travail.

Merci.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE:	1
CHAPITRE I	
GENERALITES SUR LES VERRES	
I-1-Introduction:	2
I-2-Définition du verre	3
I-3-La transition vitreuse	3
I-4- MODELES STRUCTURAUX DU RESEAU VITREUX	5
I-4-1-Modèle de Goldschmidt.....	5
I-4-2-Modèle du réseau désordonné continu de Zachariasen-Warren.....	5
I-4-3-Modèle d'empilement compact désordonné.....	8
I-4-4-Modèle du réseau aléatoire modifié de Greaves (Modified Random Network).....	9
I-4-5-Modèle Ingram.....	10
I-4-6-Modèle de Lebedev	11
I-5-Les types de verres	12
I-5-1-Verres naturels.....	12
I-5-2-Verres industriels.....	12
I-5-2-1-Verres d'oxydes lourds.....	12
I-5-2-2-Verres d'halogénures.....	12
I-5-2-3-Verres chalcogénures.....	13
I-5-2-4-Verres métalliques.....	14
I-5-2-5-Verres organiques.....	14
I-6-L'oxyde d'antimoine et systèmes vitreux	14
I-6-1-Travaux antérieurs.....	14
I-6-2-Propriétés physiques et chimiques.....	15
I-7-Méthodes de caractérisation du verre	16
I-7-1-Calorimétrie différentielle à balayage.....	16
I-7-2-Coefficient de dilatation thermique.....	17
I-7-3-Indice de réfraction.....	19
I-7-4-Densité.....	21
I-7-5-La micro dureté Vickers.....	22
I-7-6-Propriétés optiques.....	25
I-7-6-1-Transmission UV- visible.....	25

I.7-6-2-Transmission Infrarouge (IR).....	26
I-7-7:Diffraction aux rayons X:.....	27
I-7-8: Etude de la capacité calorifique Cp:.....	29
I-7-8-1: Définition:.....	29
I-7-8-2: Principe de mesure:	29
Références bibliographiques	

CHAPITRE II

La théorie de l'effet d'alcalin mixte.

II-1-Introduction:	33
II-2-Définition de l'effet d'alcalin mixte.	33
II-3-Les Modèles Théoriques:	34
II-3-1- Modèle de Lengyel et Boksay.....	34
II-3-2- Modèle de Stevels.....	35
II-3-3- Modèle de polaire région de Myuller.....	35
II-3-4- Modèle de Mazurin et Dietzel	36
II-3-5-Modèle d'oscillation de Handrickson et Bray.....	36
II-3-6-Modèle de Tomandl et Schaeffer:.....	40
II-3-7- Modèle de Varshneya.....	40
II-3-8-Modèle de faible électrolyte.....	41
II-3-9- Modèle de défaut de LaCourse.....	41
II-3-10- Modèle de relaxation diélectrique de Tomozawa et McGahay.....	44
Références Bibliographies.....	45

CHAPITRE III

III. Synthèse et propriétés de verre $60\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{MoO}_3\text{-(}20\text{-x)Li}_2\text{O-xM}_2\text{O}$ et $70\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}10\text{ZnO-(}20\text{-x)Na}_2\text{O-xK}_2\text{O}$.

III-1-Introduction	47
III-2-Synthèse de verre	49
III-2-1-Produit de départ.....	49
III-2-2-Choix de creuset.....	49
III-2-3-Mode opératoire.....	49
III-3-Domains vitreux...	49

III-3-1-Systeme 60Sb₂O₃-20MoO₃-(20-x)Li₂O-xM₂O:	
III-3-1-1-Evolution de la température de transition vitreuse.....	51
III-3-1-2-Coefficient de dilatation thermique.....	54
III-3-1-3-L'indice de réfraction.....	57
III-3-1-4-La densité.....	59
III-3-1-5-La microdurete Vickers	60
III-3-1-6-Transmission UV- visible.....	62
III-3-2-Systeme 70Sb₂O₃-10ZnO-(20-x)Na₂O-xK₂O.....	65
III-3-2-1-Evolution de la température de transition vitreuse.....	65
III-3-2-2-Coefficient de dilatation thermique.....	66
III-3-2-3-La densité.....	67
III-3-2-4-Transmission UV-visible.....	69
III-3-2-7-La capacité calorifique Cp.....	69
III-3-2-6-Energie de bande gap:.....	71
Références bibliographiques.....	74
III.4-Conclusion.....	75

Introduction Générale

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le verre est à notre époque un matériau omniprésent dans la vie quotidienne de chacun. L'intérêt principal de son utilisation est dû à sa transparence dans le domaine visible, c'est à dire dans le domaine de sensibilité de l'œil humain et sa facilité de mise en forme. Il est part conséquent utilisé dans des domaines très divers tels que le vitrage (fenêtres), les ustensiles domestiques (verres etc...) ou l'éclairage. Cette liste n'est évidemment pas exhaustive.

Plus récemment, les matériaux vitreux sont devenus d'un intérêt considérable dans le domaine des hautes technologies et particulièrement du transport d'informations. En effet, le verre, lorsque façonné sous forme de fibres optiques est capable de transmettre un signal lumineux sur de très grandes distances et à des vitesses inégalables. Il est également beaucoup étudié pour être incorporé dans des circuits miniatures afin de développer de nouvelles technologies plus performantes en terme principalement de rapidité de réponse dans des domaines tels que l'informatique.

Le but recherché par ce travail s'inscrit dans cette perspective d'élaboration de verres a base d'oxydes d'antimoine. Notre approche consiste à synthétiser des matrices vitreuses à base d'oxyde d'antimoine et des oxydes alcalins et l'oxyde de molybdène et de zinc pour étudier l'effet de mixte alcalin dans ces verres.

Le **premier chapitre** est donc consacré à une vue générale de ce matériau en rappelant les définitions essentielles, et les différents modèles structuraux, et aussi les déférentes familles des verres. Nous trouvons aussi la présentation des principales caractérisations notamment thermiques, physiques, mécaniques et optiques et aussi on trouve les appareils utilisés.

Dans le **deuxième chapitre** on trouve la définition de l'effet d'alcalin mixte, et les déférentes modèles (les théories, les approches) qui expliquent la phénomène.

Enfin le **troisième et dernier chapitre** on présente la synthèse et les caractéristiques des verres pseudo ternaire sélectionné $60\text{Sb}_2\text{O}_3-(20-x)\text{Li}_2\text{O}-x\text{K}_2\text{O}-20\text{MoO}_3$ et $60\text{Sb}_2\text{O}_3-(20-x)\text{Li}_2\text{O}-x\text{Na}_2\text{O}-20\text{MoO}_3$, $70\text{Sb}_2\text{O}_3-(20-x)\text{K}_2\text{O}-x\text{Na}_2\text{O}-10\text{ZnO}$. Dans ce chapitre, la variation de certaines propriétés des échantillons vitreux est présentée en fonction de la composition. Nous nous sommes attachés a suivre l'évolution de paramètres tels que la température de transition vitreuse, la coefficient de dilatation thermique, la densité, la microdureté Vickers, la chaleur spécifique, l'indice de réfraction, le domaine de transparence, et l'énergie de bande gap optique, et en fin une conclusion générale.

Chapitre I

Généralités sur les verres

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LES VERRES

I.1-INTRODUCTION:

Les matériaux se divisent en deux classes suivant qu'ils sont cristallins ou amorphes.

Les matériaux cristallins comprennent les métaux, une grande partie des céramiques, une partie des polymers et la plupart des minéraux. Les atomes y sont disposés régulièrement suivant un réseau tridimensionnel.

L'état amorphe est caractérisé au contraire par des atomes placés de la façon plus irrégulière dans lesquels on ne peut construire aucun réseau à distance. Sa structure inaccessible par les rayons X ou par diffraction électronique est plus difficile à étudier.

L'état vitreux est un état métastable, intermédiaire entre le cristal et le liquide. Sa structure est souvent considérée comme état proche de celle du liquide à un instant donné: c'est une "photographie instantanée" de la structure du liquide. A la différence des liquides, il n'existe pas de déplacement atomique dans les verres. Les atomes peuvent néanmoins vibrer, plus ou moins harmoniquement, autour de leurs sites d'équilibre, si bien que la dynamique du verre est caractéristique d'un solide.

L'étude de la structure des verres touche un nombre important de domaines:

- En physique, les propriétés fondamentales des verres diffèrent des lois applicables pour les solides cristallins qui reposent souvent sur la périodicité cristalline. Ces propriétés, encore insuffisamment comprises du point de vue fondamental, dépendent largement de la structure à courte et grande distance du verre.
- En sciences des matériaux, dans l'industrie verrière (vitrage: bâtiments, pare-brise d'automobiles; emballages et conditionnement; fibre de renforcement et d'isolation; matériaux d'optique) ou dans les arts (vases), les verres présentent des propriétés intéressantes aussi bien par leur formage et leur formulation que par leurs propriétés d'usage (coloration, isolation, résistance mécanique, expansion thermique, propriétés de surface). Le contrôle de ces propriétés nécessite une bonne connaissance de la structure microscopique.

-En Science de la terre, la possibilité d'une analogie verre liquide permet l'étude structurale de systèmes silicates à hautes températures, représentatifs des liquides magmatiques, qui sont difficilement à étudier in situ. Les verres géologiques (verre volcaniques ou d'impact météoritiques) ou les inclusions vitreuses sont également largement étudiées.

I.2-DEFINITION DU VERRE :

Le verre est souvent considéré comme le matériau avec lequel sont fabriqués les vitres ou les flacons de conditionnement. On associe alors les verres avec la notion de transparence.

Cette propriété n'est pas suffisante pour définir l'état vitreux. En effet un cristal de quartz est transparent et un verre de semi-conducteur est opaque.

Deux définitions sont souvent employées pour caractériser l'état vitreux, une opérationnelle: "Le verre est un solide obtenu par figeage d'un liquide qui n'a pas cristallisé", ou une structurale: "Le verre est un solide non cristallin, amorphe aux rayons X ". La première définition impose la fabrication d'un verre par trempe d'un liquide, alors qu'on sait qu'il existe d'autres moyens d'obtenir un verre (sol gel, actions mécaniques.....) et la deuxième définition implique l'absence d'ordre à longue distance et ne fait pas de différence entre un verre et un solide amorphe. Pour définir l'état vitreux, il faut ajouter deux points: Tout d'abord le verre est un état métastable, il contient un excès d'énergie, ensuite le verre présente une température de transition vitreuse. Zarzycki propose alors cette définition en 1982: " Le verre est un solide non cristallin, métastable présentant le phénomène de transition vitreuse". [1].

I.3-LA TRANSITION VITREUSE:

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 1 permet de comprendre la formation d'un verre. 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 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.

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 l'une des propriétés du verre. À température ambiante, T_{am} (figure I-1), le verre présente un volume molaire supérieur à celui du cristal correspondant. Sa structure ouverte facilite la diffusion des espèces chimiques de faible taille.

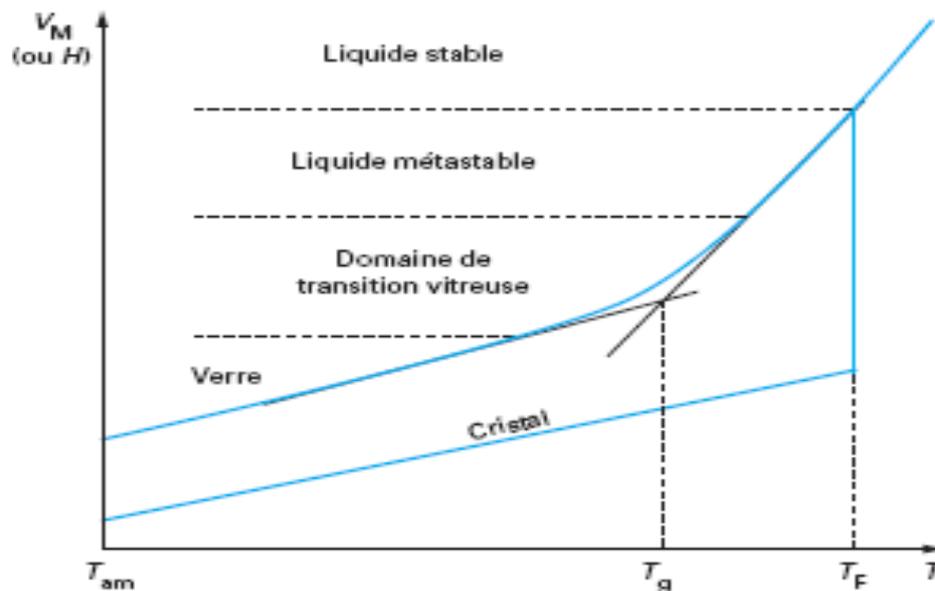


Figure I-1: Evolution thermique de volume spécifique V_m (ou enthalpie H) lors de passage de l'état liquide à l'état solide (vitreux ou cristallin).

I.4-MODELES STRUCTURAUX DU RESEAU VITREUX:

Il n'existe malheureusement pas de théorie quantitative permettant de prédire si un system va former un verre ou non. Cependant, il existe de nombreux modèles qui sont basés sur des approches structurales.

I.4-1-Modele de Goldschmidt:

La première idée émise par Goldschmidt en 1926 est basée sur ses propres observations de verres d'oxydes simples A_mO_n . Celui-ci suppose qu'un oxyde peut donner facilement un verre si le rapport des rayons du cation et de l'anion,

$$R_g = \frac{R_{cation}}{R_{anion}}$$

est compris entre 0.2 et 0.4. Ceci implique en fait que la

coordinnence du métal soit faible (3 ou 4). Ce critère est vérifié par B_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 mais pas du tout par BeO qui respecte la règle mais ne peut jamais vitrifier [2]. , le tableau I-1 présent les valeurs de R_g de quelque oxyde. Cette approche est nettement insuffisante.

Oxyde	R_g	Oxyde	R_g
SiO_2 (aisée)	0.28	BeO (impossible)	0.12
B_2O_3 (aisée)	0.15	MgO (difficile)	0.53
P_2O_5 (aisée)	0.25	TiO_2 (difficile)	0.45
GeO_2 (aisée)	0.31	Al_2O_3 (difficile)	0.39

Tableau I-1: valeur du rapport R_g de quelques oxydes.

I.4-2-Modèle du réseau désordonné continu de Zachariasen-Warren (Continuous Random Network):

Ce modèle introduit par Zachariasen [3] a été l'un des premiers modèles descriptifs de la structure d'un verre. Il se base dans son ensemble sur des concepts cristallographiques. C'est un modèle empirique tiré des observations faites sur des verres d'oxydes principalement. Un examen systématique des structures formées par différents polyèdres de coordinations, a permis à Zachariasen de tirer certaines conclusions concernant un oxyde pouvant former un verre:

- -Un atome d'oxygène ne peut être lié qu'à deux cations au plus.
- -Les polyèdres n'ont de communs que les sommets et non les arêtes ou les faces.
- -Le nombre d'oxygènes entourant un cation doit être petit (3 ou 4).
- -Au moins trois sommets de chaque polyèdre doivent être partagés avec d'autres polyèdres voire la figure I-2.

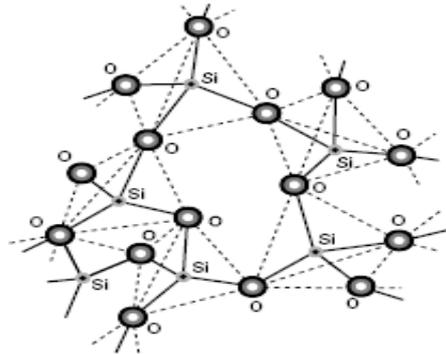


Figure I-2: Verre de silice présentation schématique de la structure.

A partir de quelques règles Zachariasen a conclu que les oxydes de formule A_2O et AO ne peuvent vitrifier seuls. Il a établi une liste des oxydes susceptibles de se trouver sous forme vitreuse tels que: B_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 , Sb_2O_3 , V_2O_5 , Nb_2O_5 ou encore Ta_2O_5 . Pour les verres fluorés, seul le BeF_2 qui est un isomorphe de SiO_4 peut former seul un verre.

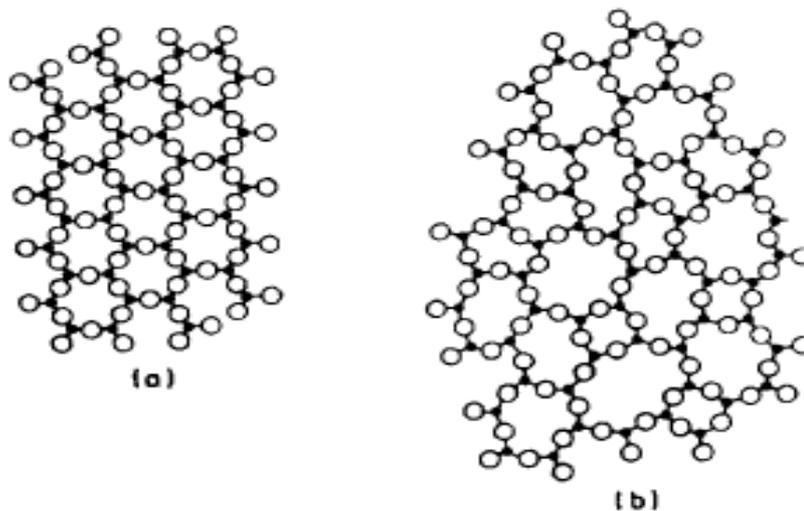


Figure I-3-Représentation schématique plane de la structure.

- a- D'un composé hypothétique cristallin A_2O_3 .
- b- De forme vitreuse de ce composé.

Les verres complexes contenant plus d'un oxyde doivent inclure une proportion importante de cations susceptibles de former des verres seuls et vérifiant les conditions précédentes. Zachariassen [3] a introduit le concept de "formateur" qu'il a attribué ce type de cations qui associés à l'oxygène forment la charpente du verre. Les cations "alcalins ou alcalino-terreux" qui favorisent la formation du verre mais présence de cations "formateurs", ils ne participent pas directement au réseau mais le modifient. Les modificateurs s'insèrent aléatoirement dans trous (des défauts) du réseau qui se forment au cours de la formation vitreuse. Cette idée d'insertion des cations modificateurs dans les défauts d'empilement présentés dans le cas de système ioniques.

Par exemple, dans le cas d'un verre de silice, l'introduction de Na_2O implique la rupture de certaines liaisons Si-O-Si formant des liaisons pontantes Si-O⁻ compensées par une paire de cations Na. On assiste alors à une dépolymérisation du réseau primitive SiO_2 et l'apparition d'un certain nombre d'oxygènes non pontants (voir figure I-4).

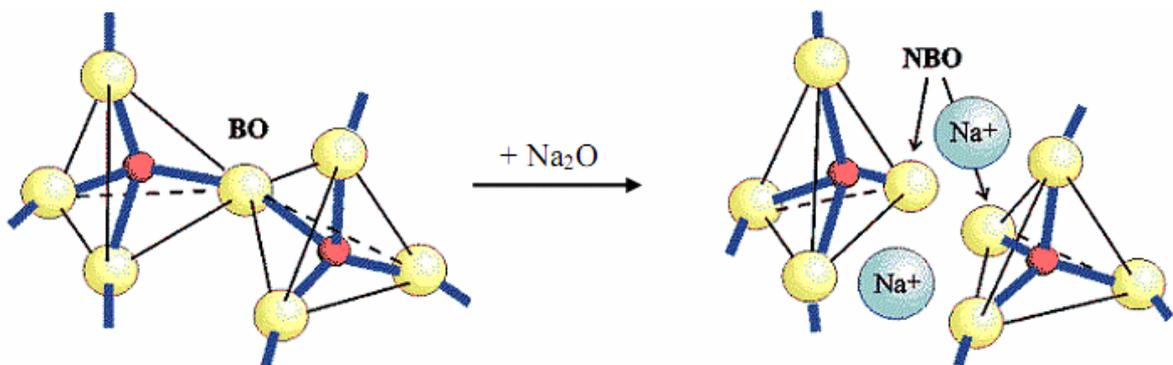


Figure I-4: Rupture d'un pont Si-O-Si par introduction d'un oxyde modificateur de réseau Na_2O [1].

Il existe également des cations qui peuvent agir selon l'environnement dans lequel ils se trouvent, comme formateurs ou modificateurs. Ces cations sont appelés "intermédiaires". Dans un verre, plusieurs types peuvent cohabiter, mais le formateur demeure l'élément essentiel à la formation vitreuse.

Le modèle du réseau désordonné continu proposé par Zachariassen Warren est représenté sur la figure I-5.

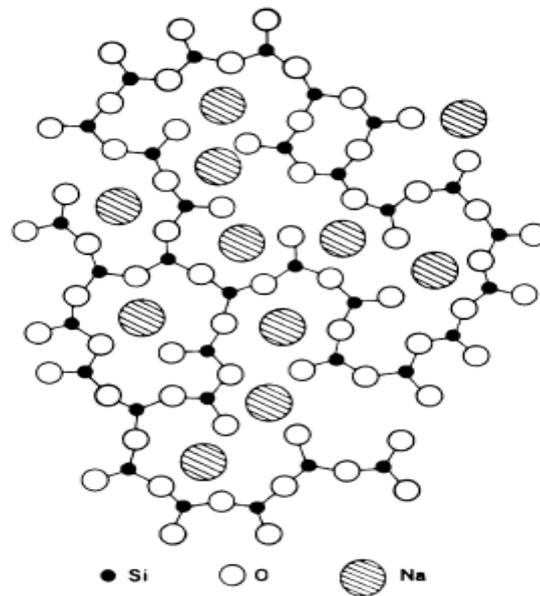


Figure I-5: représentation schématique plane d'un réseau désordonné continu selon Zachariasen Warren.

I.4-3-Modèle d'empilement compact désordonné:

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

- La configuration énergétique doit être proche de celle du cristal correspondant.
- Les atomes doivent avoir un arrangement qui assure une faible mobilité ionique et cationique, les anions et les cations de grandes tailles jouant un rôle structural similaire. Les sites vides proches des cations seraient vides en raison des répulsions électrostatiques. D'autre part ces cations empêcheraient la diffusion des autres cations, également pour des raisons électrostatiques. La formation du verre dépend donc des forces cationiques et anioniques d'après le critère suivant:

$$2.5 < F_c / F_a < 10$$

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

La force ionique est le rapport entre la charge et le rayon ionique. Le rôle de la force ionique est illustré en comparant les formateurs des verres halogènes (tableau I-2). La diminution de la force anionique du fluor à l'iode est sensiblement compensée par celle des forces cationiques.

Formateur	BeF ₂	ZnCl ₂	BiBr ₃	CdI ₂
F _c / F _a	9.6	6.0	6.1	4.8

Tableau I-2: rapport F_c/ F_a pour quelques halogénures formateurs de verres.

I.4-4-Modele du réseau aléatoire modifié de Greaves (Modified Random Network):

Ce modèle introduit par Greaves [5] traite des phénomènes des migrations ioniques dans les processus de diffusion. Greaves se base sur des mesures structurales en spectroscopie d'absorption des rayons X (EXAFS: Extended X-ray Absorption Fine Structure). Cette technique lui a permis de démontrer que la distance entre deux cations modificateurs voisins dans le verre et dans le cristal correspondant est la même. Cette observation s'oppose à l'idée d'une distribution aléatoire des cations modificateurs dans le réseau vitreux.

Greaves émet alors l'hypothèse d'un réseau vitreux constitué d'une matrice comprenant les éléments formateurs; entourée de chemins dans lesquels se positionnent les cations modificateurs de réseau: ces canaux sont appelés chemins de percolation. Zallen note qu'au-delà de 16% molaire d'oxydes modificateurs dans un réseau vitreux silicaté, le seuil de percolation est atteint et les zones contenant des espèces ioniques communiquent entre elles sous la forme de nappes.

Ce seuil correspond par ailleurs au début de la zone de formation de verres stables. En dessous de ce seuil, le verre n'est pas homogène et un mélange de phases vitreuses non miscibles se forme. Au dessus de ce seuil la structure vitreuse reproduit la géométrie des silicates cristallins par rassemblement des espèces ioniques séparent les groupements tétraédriques SiO₄. Ces jonctions ioniques sont caractérisées par une faible densité d'énergie de liaison, ce qui permet une grande mobilité des cations modificateurs dans le réseau. La figure I-6 montre une représentation de la structure plane du verre binaire sodo-silicate SiO₂-Na₂O.

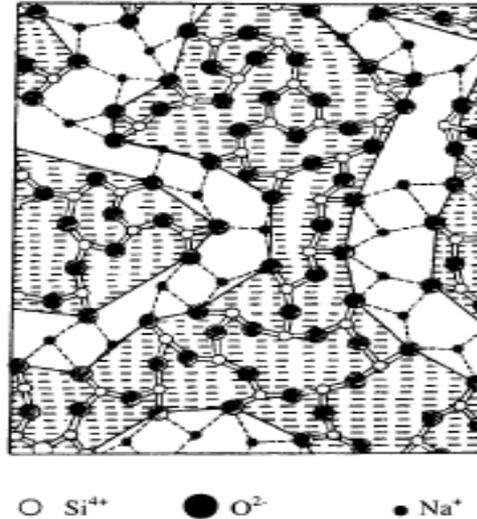


Figure I- 6 : Représentation bidimensionnelle d'un verre binaire de type $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{Si}_2\text{O}$ avec le modèle du réseau aléatoire modifié de Greaves²⁸.

Les cations formateurs (Si^{4+}) et modificateurs (Na^+) ont tous les deux des environnements triangulaires. On remarque deux types d'oxygènes: le premier est lié à deux cations formateurs Si^{4+} et le second à deux cations modificateurs Na^+ et un cation formateur Si^{4+} . Les liaisons Si-O plus covalentes et plus fortes sont plus courtes que les liaisons Na-O. Le réseau vitreux est constitué de zones covalentes compactes entourées de canaux ioniques moins denses. En trois dimensions, le réseau vitreux donne l'aspect de volumes d'unités tétraédriques entourés par des nappes d'ions modificateurs. Le réseau vitreux se présente sous forme d'un assemblage de deux réseaux imbriqués l'un dans l'autre et dans lesquels les cations sont distribués aléatoirement.

I.4-5-Modèle Ingram:

Un autre modèle a également été proposé par Goodman [6] et Ingram [7] dans lequel des micro-domaines très ordonnés (clusters ou pseudo phases) sont ceinturés par un tissu de connexion très désordonné qui sert de passage pour la migration des ions. Dans ce modèle (Figure I-7) le tissu connectif est continu, il n'y a donc pas de seuil percolant pour la diffusion. Seules les contraintes topologiques restreignent les déplacements ioniques.

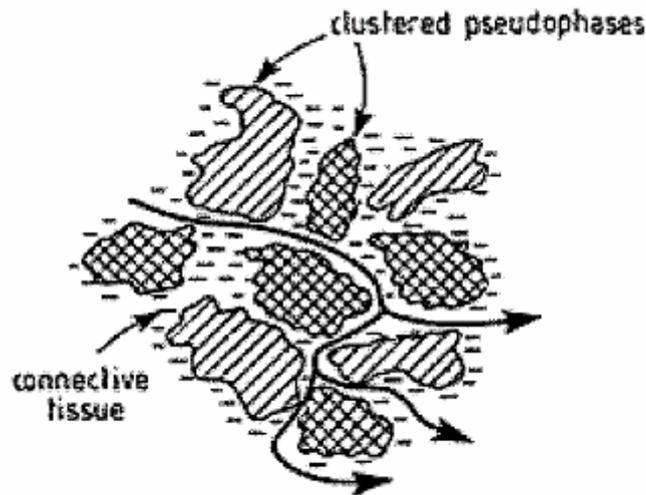


Figure I-7: Modèle proposé par Ingram montrant la présence de clusters et l'existence de chemins favorisant la migration des ions à l'intérieur du tissu connectif [7].

I.4-6-Modèle de Lebedev:

Le modèle appelé "Théorie des cristallites" proposé en 1921 par Lebedev [1] est basé sur l'analogie entre les figures de diffraction des rayons X du verre et celles du cristal. Il suggère que les verres sont composés d'un assemblage de micro-cristallites Figure I-8. Le but de cette représentation est d'expliquer le manque de raies bien définies dans les spectres de diffraction des verres contrairement à ceux des matériaux cristallins, le calcul de l'ordre de grandeur de ces microcristallites supposés montre que leur taille est si petite qu'elle se réduit parfois à la maille élémentaire du cristal, ce qui ne permet pas de justifier l'utilisation d'un tel modèle.

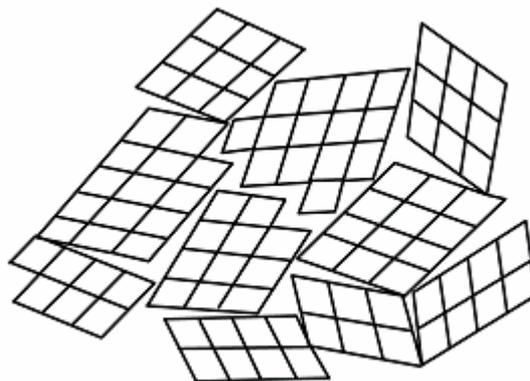


Figure I-8 : Les micro-cristallites proposées par le modèle de Lebedev.

I.5-Les types de verres:**I.5-1-Verres naturels:**

Les verres naturels sont formés dans la nature soit par des processus qui engendrant une élévation de température suivie d'un refroidissement brutal soit rarement, par des processus biologiques.

La vitrification naturelle se produit en général lorsque la lave éjectée par les volcans arrive à la surface de la croûte terrestre et subit un refroidissement brutal ou trempe rapide, on peut citer:

- -Les obsidiennes ayant une composition voisine de celle des verres industriels, ils sont colorés en noir, gris, brun rouge, par des impuretés (Fe, Mn, etc.) et contiennent moins de 3% d'eau.
- -Les pechsteins sont colorés en noir, vert, bleu ou rouge et contiennent plus de 3% d'eau.

I.5-2-Verres industriels:

Les substances qui peuvent former des verres sont très variées. Certains de ces verres ont acquis une importance pratique. Dans ce qui suit, nous passerons rapidement en revue les principaux types des verres.

I.5-2-1-Verres d'oxydes lourds:

Il peut être intéressant de remplacer les formateurs à base d'oxydes légers tels que Si_2O , B_2O_3 , P_2O_5 , par des oxydes lourds tels que GeO_2 , As_2O_3 [8], Sb_2O_3 [9], TeO_2 [10]. De tels verres possèdent un indice de réfraction plus élevé et une transmission dans l'infrarouge plus étendue jusqu'à $6\text{-}7\mu\text{m}$. 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.

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

I.5-2-2-Verres d'halogénures:

Les verres d'halogénures (fluorures et chlorures) forment une autre famille de verres inorganiques. La famille des verres constitués à partir de BeF_2 est connue depuis fort longtemps. BeF_2 est un composé qui, à l'état liquide, peut être trempé pour

former un verre. Les fluorobrylates ne présentent pas d'intérêt industriel en raison de leur réactivité vis-à-vis de l'eau atmosphérique. Les fluorures étant fortement ioniques, la cristallisation lors du refroidissement de la fonte est souvent inévitable. Dans ce cas, le liquide ne peut être transformé en un verre. Cependant, l'effet de désordre structural occasionné par un mélange adéquat de divers fluorures entraîne une compétition entre les espèces cristallines pouvant apparaître lors du refroidissement. Cette compétition peut être mise à profit pour interdire la transformation verre-cristal. La mise en forme, et en particulier le fibrage en continu des verres de fluorures nécessitent une optimisation des compositions.

Les composés ZrF_4 , AlF_3 et GaF_3 se sont révélés être essentiels à l'obtention de verre lorsqu'ils sont mélangés à d'autres fluorures. Dans les verres à bases de ZrF_4 , on constate que l'ion zirconium est entouré d'un nombre variable d'ion F^- (6,7 et 8) [11]. Cette disparité entre les polyèdres et le fait que les distances Zr-F soient très variables occasionnent un désordre analogue à la mixité des liaisons (liaison partiellement ionique et covalente). Ces derniers verres de fluorure à base d'atomes lourds transparents dans le visible transmettent aussi dans l'infrarouge (au moins jusqu'à $8\mu m$). Leurs principales applications résident dans l'optique IR (fenêtre spectrale de l'atmosphère 3-5 μm) et dans l'amplification optique pour les fibres optiques utilisées dans les télécommunications. Le verre de fluorure commercialisé est le ZBLAN qui est issu d'un mélange de fluorures de zirconium, baryum, lanthane, aluminium et sodium.

Les chlorures de métaux de transition peuvent, pour certaines compositions et vitesses de trempe, donner lieu à des verres dont l'intérêt est essentiellement scientifique.

I.5-2-3-Verres chalcogénures:

Les éléments chalcogènes tels que le soufre, le sélénium ou le tellure, associés à des éléments des groupes IV et V sont à la base des verres de chalcogénures. Le soufre comme le sélénium forment des verres. Les verres usuels sont formés à partir d'associations d'éléments IV-VI ou IV-V. Dans le ternaire Ge-As-Se le domaine de vitrification est très étendu.

Les verres de chalcogénures sont, pour la plupart, opaques dans le domaine visible et transparent dans l'infrarouge. La coupure dans l'infrarouge est supérieure à $10\mu m$. Elle est repoussée vers les grandes longueurs d'onde lorsque la masse atomique des

éléments formant le verre augmente. Leur indice de réfraction est élevé et est la cause d'une transmission relativement faible en raison des pertes par réflexion. Ce sont des matériaux de choix pour l'optique associée à la fenêtre spectrale de l'atmosphère (8-12 μ m) et pour le laser CO₂ dont la longueur d'onde d'émission est située à 10.6 μ m.

I.5-2-4-verres métalliques:

Les verres métalliques peuvent être classés en deux types: alliages métal-métalloïde (M₁M₂...)80(m₁m₂...)20, et alliages métal-métal.

Les verres métalliques obtenus par trempe ultra-rapide d'alliages sont fabriqués industriellement. Leur structure est essentiellement de type compact désordonné. Ils possèdent des propriétés mécaniques intéressantes; leur résistance mécanique est plus élevée que celle des phases parentes cristallisées.

Les verres métalliques ont une forte résistance à la corrosion. Leur comportement est soit ferromagnétique soit ferrimagnétique. La supraconductivité a été observée dans certains cas avec des températures de transition, soit plus élevées, soit plus basses que pour les phases cristallisées.

L'utilisation de ces verres est limitée car ils ne peuvent être obtenus qu'à l'état de fils ou de rubans. Une vitrification superficielle de tels alliages par laser permet de les utiliser comme revêtement anti-corrosion.

I.5-2-5-verres organiques:

Il s'agit de polymères vitreux. Ils sont largement utilisés en pratiques. On en connaît l'appellation commerciale: "plexiglass", "altuglass" et équivalents. Ce sont des polyméthylmethacrylates. Il en existe beaucoup d'autres, comme ceux basés sur les radicaux vinyles, les poly carbonates nombre de composés organiques forment aussi des verres par refroidissement contrôlé. Ainsi le salol, le glycérol.

I.6-L'oxyde d'antimoine et systèmes vitreux:

I.6-1: Travaux antérieurs:

En 1932, Zachariasen [1] en examinant les propriétés de coordinence du cation Sb³⁺ dans l'oxyde cristallise, conclut que Sb₂O₃ était susceptible d'exister sous la forme vitreuse. Kordes rapporte qu'il a obtenu un verre pur Sb₂O₃ sous certaines conditions: Fusion en nacelle scellée et hypertrempe [12]. Hedden et King ont décrit

le système $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}$ (avec $\text{R} = \text{Na}^+, \text{K}^+$) [13]. Bishay et Askalini ont étudié le système $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}$ (avec $\text{R}=\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$) auparavant, Hasegawa [14], Miller [15] et Bendnarik [16] avaient synthétisé des verres par différentes méthodes en présence d'oxydes formateurs de verre tels que $\text{SiO}_2, \text{B}_2\text{O}_3$. Les systèmes $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Ti}_2\text{O}_3$ et $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Cs}_2\text{O}$ sont des verres intéressants dans le domaine d'IR [17].

Dubois a étudié des verres à base d'oxyde d'antimoine avec divers halogénures [9], notamment les halogénures d'alcalin et alcalinoterreux ($\text{SrCl}_2, \text{BaCl}_2$) et des halogénures de métaux de transition ($\text{MnX}_2, \text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Ahmed et Holland ont mis au point le verre $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbCl}_2\text{-ZnCl}_2$ [18]. M.Glémot [19] présente les verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbCl}_2\text{-NaCl}$ et $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbCl}_2\text{-MCl}_2$ ($\text{M}:\text{Sr}, \text{Ba}, \text{In}$) et M.Legouera [20] présente les verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-ZnBr}_2, \text{Sb}_2\text{O}_3\text{-ZnBr}_2\text{-MoO}_3, \text{Sb}_2\text{O}_3\text{-ZnBr}_2\text{-WO}_3$.

Les caractérisations thermiques ont montré que les systèmes à base de Sb_2O_3 avec chlorures de manganèse ou de plomb sont très stables ($\Delta T > 120^\circ\text{C}$) mais de faibles duretés ($< 300 \text{kg/mm}^2$) par rapport des verres silicates ($500\text{-}700 \text{g/mm}^2$) [21].

Les verres halogènes d'antimoine sont caractérisés par des indices de réfraction supérieure à 2 dans le domaine visible. Au rayonnement UV les verres à base de Sb_2O_3 sont opaques, et de couleur jaunâtre à orange dans le visible. Dans IR, ils sont transparents jusqu'à $8 \mu\text{m}$ [22,23].

I.6-2: Propriétés physiques et chimiques:

Le trioxyde d'antimoine se présente sous la forme d'une poudre blanche très fine sans odeur. Il existe deux formes cubiques (sénarmontite), stable à température ordinaire, qui se transforme à 570°C en une forme orthorhombique (valentinite), métastable en dessous de cette température. Le produit commercial contient comme impuretés des traces d'arsenic. Le trioxyde d'antimoine est insoluble dans les solvants organiques et très faiblement solubles dans l'eau. Il se dissout dans les solutions acides et les bases fortes. Dans les solutions acides donnant des acides poly antimoniques complexes; et dans les solutions basiques forme d'antimoniates [24-25].

Ses principales caractéristiques physiques sont les suivantes:

- ❖ Masse molaire : $291.52 \text{ g.mole}^{-1}$.
- ❖ Point de fusion: 656°C (en l'absence d'oxygène).
- ❖ Point d'ébullition : 1425°C (la substance se sublime partiellement avant d'atteindre cette température).

- ❖ Densité: 5.2 (cubique) ; 5.67 (orthorhombique).
- ❖ Tension de vapeur: 133 Pa à 574 °C.
- ❖ Densité de vapeur (air = 1): 19.8 à 1560 °C.

I.7-Méthodes de caractérisation du verre:

I.7-1-Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC):

La DSC est une méthode permettant de déterminer les caractéristiques thermiques des matériaux. La mesure qu'elle nous donne est le flux thermique nécessaire pour que la température de l'échantillon augmente ou diminue à une vitesse choisie. Ce flux thermique est directement proportionnel à la capacité calorifique du verre à une température donnée. Des transformations thermiques de 1^{er} ordre comme la fusion va se traduire par un pic, dont la surface est proportionnelle à l'enthalpie de transformation. Par contre, une transformation de 2^{ème} ordre sera caractérisée par une marche (changement brusque de Cp) comme le montre la Figure I-9.

Dans cette technique, une capsule de référence et une autre contenant l'échantillon sont placées sur deux thermocouples dans deux fours séparés. En effectuant le chauffage du four avec une vitesse de montée en température constante, la mesure consiste à déterminer la chaleur qu'il faut donner ou absorber de l'échantillon pour que sa température reste égale à celle de la référence.

Les échantillons vitreux sont placés dans une capsule scellée, introduits dans la cellule DSC et chauffés avec une vitesse de montée en température régulière de 10 °C.

On enregistre alors le flux thermique dégagé ou absorbé par l'échantillon. La figure 18 représente une courbe de DSC d'un verre.

Au début de chauffage, l'échantillon ne subit aucune transformation autrement dite pas d'une réaction endothermique ni exothermique et le verre reste stable. A une certaine température, une réaction endothermique se produit correspondant à la déviation de courbe, ce qui signifie que le verre atteint sa température de transition vitreuse. Lorsque le verre dépasse cette température T_g , sa viscosité est beaucoup plus faible donc la mobilité atomique devient importante. Ces atomes peuvent donc migrer les uns par rapport aux autres. On atteint alors une température pour laquelle le réarrangement atomique devient possible et le verre cristallise. Ce phénomène est exothermique car la matière maintenant cristallisée se trouve dans état énergétique

plus stable. On observe donc un pic exothermique appelé pic de cristallisation. Il existe alors deux températures caractéristiques importantes: la température de début de cristallisation T_x et au sommet du pic T_p . Après le pic de cristallisation, la matière se trouve de nouveau dans un état solide et le thermogramme présente un palier correspondant au C_p de l'état cristallisé.

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 définit alors la température de fusion T_f au début de ce pic de fusion.

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

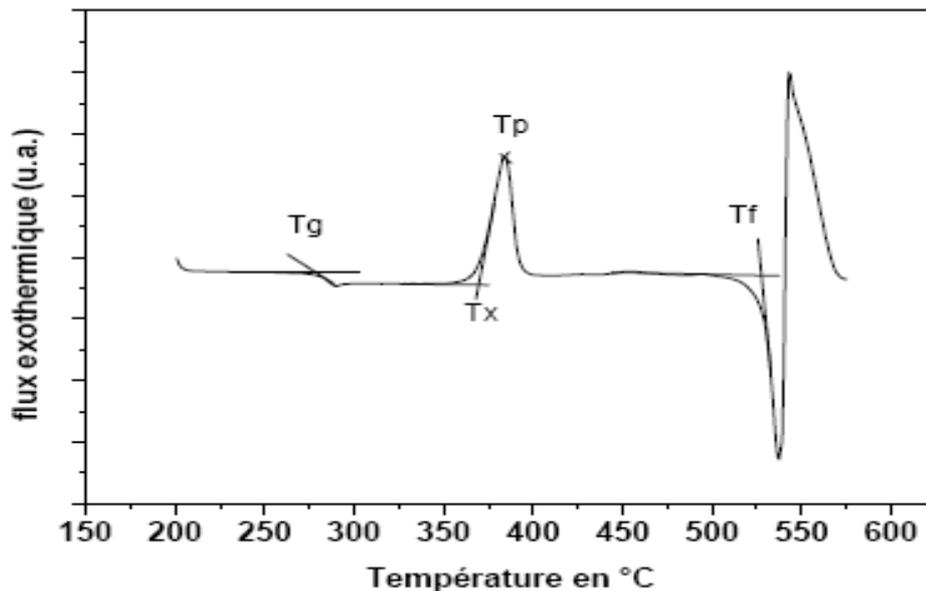


Figure I-9: Courbe DSC caractéristique d'un verre.

I.7-2-Coefficient de dilatation thermique:

Le coefficient de dilatation thermique linéaire (α) peut se définir comme le rapport entre l'élongation unitaire et l'accroissement de la température. Graphiquement, il représente la pente de la courbe ($\Delta L/L_0 = f(\Delta T)$). Il est en général donné pour un intervalle de température donné.

Le coefficient de dilatation est un paramètre intrinsèque au matériau (dépendance vis-à-vis de la nature chimique donc des forces inter atomiques). Du fait de l'anharmonicité des potentiels atomiques, une augmentation de température s'accompagne d'une dilatation volumique macroscopique du solide [26]. Un matériau

à caractère covalent (liaisons fortes) présente généralement de faibles valeurs de coefficient de dilatation thermique (α). Des anisotropies de dilatation peuvent être observées dans les matériaux multiphasés (orientation préférentielle de certaines phases).

La mesure du coefficient de dilatation se base sur la mesure de la variation de la longueur d'un échantillon. Cette mesure se fait en fonction d'une loi de chauffe généralement de 2 ou 4°C/min. Le verre façonné généralement en un disque ou un cylindre de 4 mm de largeur et de 8mm de hauteur, est préalablement polis et mis dans un four de recuit au voisinage de la température de la transition vitreuse pendant 8h pour laisser s'échapper les contraintes résiduelles induites lors de la synthèse. Les mesures sont faites grâce à l'appareillage SEIKO TMA /SS.

Le calcul du coefficient de dilatation thermique linéaire α entre deux températures T_1 et T_2 est déterminé par la formule suivante:

$$\alpha = \frac{\Delta L}{L_0 \Delta T} \quad (1)$$

Où: - ΔL : allongement (en mm) de l'échantillon entre T_1 et T_2 .

- L_0 : Longueur de l'échantillon (en mm) à la température ambiante.

- $\Delta T = T_2 - T_1$.

Les courbes de dilatation thermique linéaire auront l'allure illustrée par la figure I.10. L'allongement de la longueur n'est pas linéaire et l'accroissement brutal s'opère à la température de transition vitreuse T_g qui correspond à la zone de transition vitreuse jusqu'à atteindre l'allongement maximale définie par la température de ramollissement T_s .

Dans la pratique, on utilise des valeurs moyennes en précisant l'intervalle de température considéré [3] à titre d'exemple le coefficient de dilatation thermique d'un verre de silice vaut: $\alpha_{20-300} = 9.35 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Généralement l'erreur relative commise sur le calcul est inférieure à 2% [27].

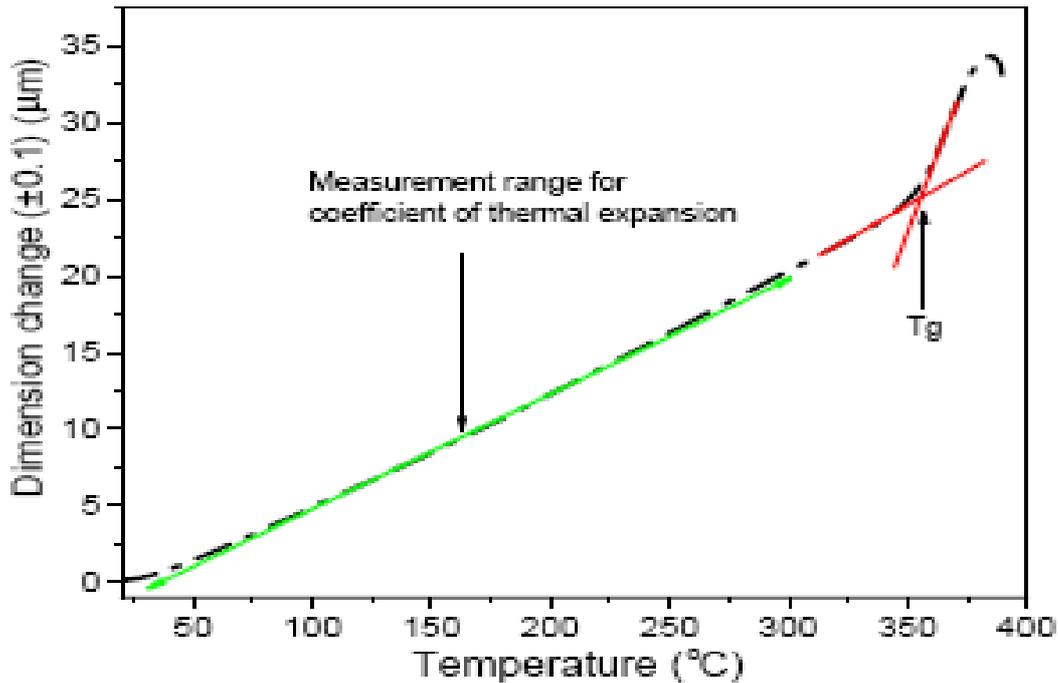


Figure I-10: Courbe de dilatation thermique linéaire d'un verre..

I.7-3-Indice de réfraction:

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

L'indice de réfraction d'un milieu transparent et homogène définit la direction de propagation que suit la lumière dans ce milieu et son comportement à l'interface entre deux milieux. Lorsque la lumière traverse deux milieux d'indices de réfraction différente, elle est réfractée. La réfraction est due à la différence de vitesse de la lumière et la vitesse de propagation de la lumière dans un milieu. L'indice de réfraction est lié à la polarisabilité du milieu et dépend étroitement de la composition du matériau [28], et décroît lorsque la dispersion est égale: $D = dn/d\lambda$.

Le réfractomètre d'Abbe permet de mesurer des indices de réfraction inférieurs à 1.7, ce qui ne permet pas de mesurer les indices de réfraction des verres d'oxyde d'antimoine qui sont supérieures à 2 dans le domaine du visible [24], [29]. Nous avons procédé à une mesure plus au moins précise sur des verres sous forme de lames à faces parallèles bien polies, la méthode est suggérée par M.Turlet [9] qui consiste en

la mesure de l'épaisseur optique de l'échantillon grâce à un microscope optique LEITZ muni d'un agrandissement étalonné. La méthode est décrite de la façon suivante:

A l'aide d'un microscope optique, et par des mises au point successives en A (position de la surface supérieure de l'échantillon), puis B (image virtuelle de la face inférieure au travers de la lame (l'échantillon) d'indice n), enfin C (position de la table) surface du support sur lequel est posé le verre voir figure I-11.

On applique la loi de Snell-Descartes :

$$n \sin \alpha_1 = \sin \alpha_2 \quad (2)$$

$$\tan \alpha_1 = AE / AC \quad \text{et} \quad \tan \alpha_2 = AE / AB \quad (3)$$

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

$$n = \sin \alpha_1 / \sin \alpha_2 \quad (4)$$

$$n = \tan \alpha_1 / \tan \alpha_2 \quad (5)$$

$$n = AC / AB \quad (6)$$

L'incertitude relative des mesures est estimée:

$$\Delta n / n = (\Delta AC / AC) - (\Delta AB / AB) < 10^{-2}.$$

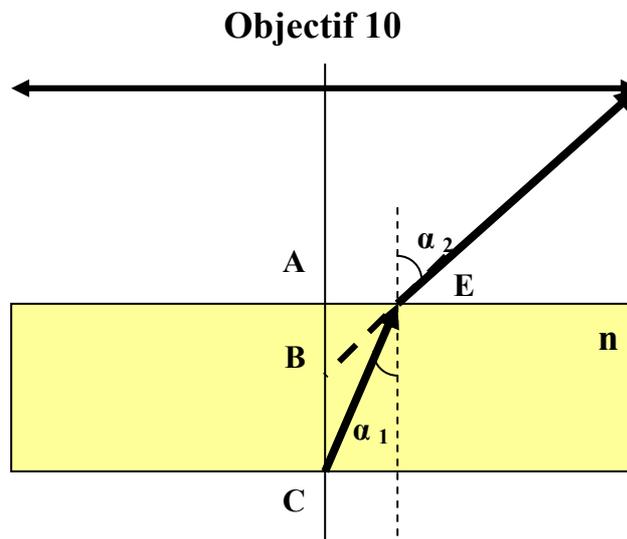


Figure I-11: Schéma descriptif de la méthode de mesure de l'indice de réfraction des verres d'oxyde d'antimoine.

I.7-4-Densité:

La masse volumique (densité) d'un matériau représente la masse de ce matériau par unité de volume, cette grandeur est souvent exprimée en (g.cm^{-3}) et

déterminée par la relation:
$$\rho = \frac{m}{v} \quad (7)$$

Divers méthodes sont utilisées pour déterminer la densité, les plus courantes sont:

Méthode de la poussée hydrostatique :

La masse volumique des échantillons vitreux a été déterminée par la méthode de pousse hydrostatique (Archimède) dans le tétrachlorure de carbone CCl_4 . Il faut rappeler que ce produit doit être manipulé avec précaution à cause de sa toxicité.

On utilise le comme produit d'immersion principalement parce que la variation de sa masse volumique en fonction de la température est bien connue et se détermine par la relation:

$$\rho_{\text{CCl}_4}(T) = \rho_{\text{CCl}_4}(20\text{c}^\circ) - 1.9 \cdot 10^{-3}(T - 20) \quad (8)$$

$$\text{Avec: } \rho_{\text{CCl}_4}(20\text{c}^\circ) = 1.594 \text{ gcm}^{-3}$$

T: exprimée en degrés Celsius.

Le principe de la mesure est relativement simple: l'échantillon est pesé à l'air puis dans le CCl_4 . Sa masse volumique est alors déterminée par:

$$\rho_{\text{verre}} = \frac{m_{\text{air}}}{m_{\text{air}} - m_{\text{CCl}_4}} \rho_{\text{CCl}_4}(T) \quad (9)$$

Avec:

m_{air} : masse de l'échantillon à l'air.

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

Méthode du pycnomètre:

La pycnométrie est une méthode directe de mesure de la masse volumique. Les mesures ont été effectuées sur un appareil ACCUPYC 1330 (MICROMERITICS) à déplacement d'hélium (He) (voir figure I-12). 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. L'échantillon pesé (masse > 1 g) est introduit

dans la chambre hermétique ou cellule de mesure, accompagné d'une bille (ou 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. La précision usuelle de la mesure est de ± 0.001 soit 0.01% du volume maximum de la chambre.

L'hélium est capable remplir tous les espaces sauf les plus petits micropores qui s'ouvrent à l'atmosphère.

Le pycnomètre d'hélium détermine rapidement la densité apparente des matières premières de matière ou du produit fini.

À partir de la masse volumique, on peut facilement calculer le volume molaire de ces verres d'après la relation:

$$V_m = \frac{M}{\rho} \quad (10)$$

Où: ρ : masse volumique du verre.

M: masse molaire du verre.

$$M = 0.6M_{Sb_2O_3} + 0.2M_{MoO_3} + (0.2 - x)M_{Li_2O} + xM_{M_2O} \quad (11)$$



Figure I-12 : Pycnomètre à hélium Micromeritics, Accupyc 1330

I.7-5-La micro dureté Vickers:

La dureté d'un matériau est définie comme la résistance mécanique qu'un matériau oppose à la pénétration, d'un autre corps plus dur, que lui, sous l'action d'une charge donnée, le choix de l'indenteur, est fait de manière à pouvoir négliger sa déformation par rapport, à celle du matériau à tester. Au contact des deux corps, il résulte une modification superficielle du matériau indenté qui dépend, non seulement des caractéristiques intrinsèques du matériau, mais aussi du mode et des conditions

d'application de l'indenteur. De ce fait, la dureté est en réalité une propriété complexe qu'on ne peut relier directement aux autres propriétés mécaniques du matériau. Toutefois, le nombre de dureté obtenu par l'essai d'indentation donne à l'utilisateur une information quantifiée par des normes précises [25].

La mesure de dureté Vickers (H_v) se fait avec une pointe pyramidale normalisée en diamant de base carrée et d'angle au sommet entre face égal à 136° figure I-13. L'empreinte a donc la forme d'un carré, on mesure les deux diagonales d_1 et d_2 de ce carré à l'aide d'un appareil optique. On obtient la valeur d en effectuant la moyenne de d_1 et d_2 . C'est d qui sera utilisé pour le calcul de la dureté. La force et la dureté de l'appui sont également normalisées [1].

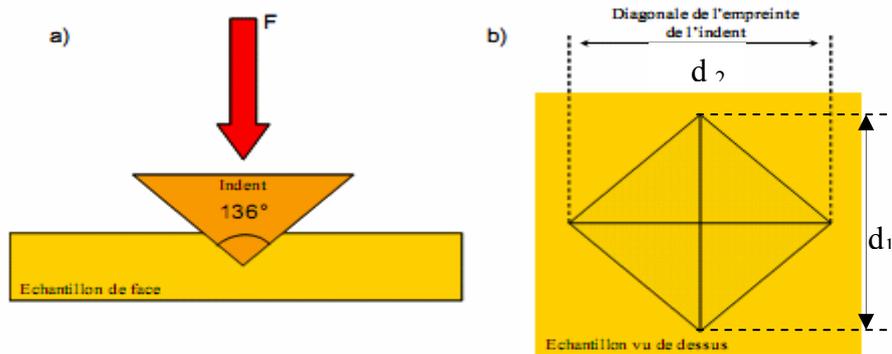


Figure I-13: Test d'indentation Vickers (a), et schéma de l'empreinte à la surface de l'échantillon (b).

La dureté Vickers a été mesurée sur un appareil de type (Zwich / Roelle indenteur) Figure I-14 qui est équipé d'un pénétrateur diamant Vickers, pour lequel la mise en charge en 10 secondes est automatisée et la charge appliquée est de 25g.

On détermine la micro dureté d'après la relation suivante:

$$H_v = \frac{F}{9.81 S} = \frac{2 F \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)}{9.81 d^2} \quad (12)$$

F : charge appliqué (kgf).

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

d : valeur moyenne de diagonales. $d = \frac{d_1 + d_2}{2}$

Θ : angle au sommet du pénétrateur ($\Theta = 360$).

Sur la figure I-15, on représente la photo d'un verre qui a subi la mesure de microdureté.



Figure I-14: Photographie de microduromètre utilisé (Zwich / Roelle indentec).

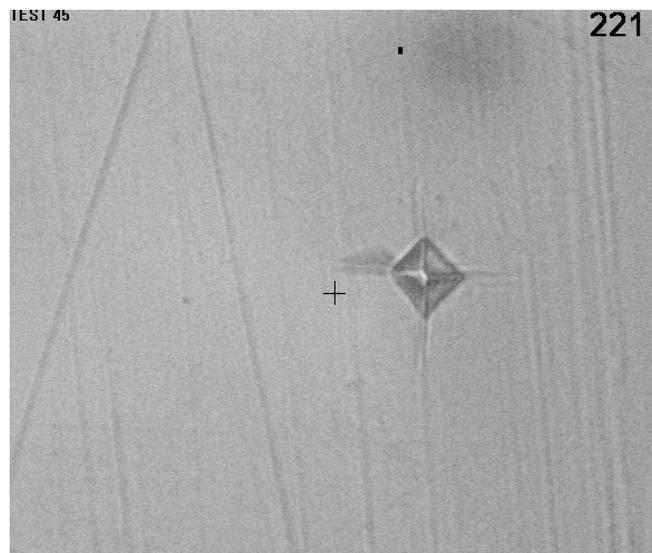


Figure I-15: Micrographie représente l'empreinte de dureté en coupe transverse de verre (60Sb-20Mo-15K-5Li).

I.7-6-Propriétés optiques:

La transmission est l'aptitude d'un matériau à laisser passer la lumière. Elle est définie comme le rapport entre l'intensité de la lumière émergente et celle de la lumière incidente. On parle donc de coefficient de transmission, et on peut l'exprimer en pourcentage. La notion de fenêtre de transmission (ou domaine de transmission) fait référence aux variations de ce coefficient en fonction de l'énergie incidente du rayon lumineux, soit de sa longueur d'onde spectrale.

Lorsque l'on regarde l'évolution de la transmission d'un verre pour l'optique en fonction de la longueur d'onde spectrale du faisceau lumineux traversant le matériau (le graphique est appelé spectre de transmission), deux bornes apparaissent, qui délimitent ce domaine. Aux basses longueurs d'ondes, les photons sont absorbés par le matériau au cours des transitions électroniques entre bande de valence et de conduction. Aux hautes longueurs d'ondes, l'absorption de photons se fait par les vibrations inter-atomiques du matériau.

I.7-6-1-Transmission UV-visible:

Lorsque un verre est soumis à un rayonnement UV-VIS, l'énergie correspondante pourra provoquer des transitions électroniques entre différents niveaux énergétiques. La limite d'absorption correspond donc au seuil à partir duquel tout rayonnement est absorbé.

L'énergie de la plus petite longueur d'onde que le verre transmet correspond au gap d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence de la matrice vitreuse. Pour de plus petites longueurs d'onde, l'énergie de la radiation sera plus importante et on aura absorption par transition entre ces deux bandes donc le verre n'est alors plus transparent [21].

Les mesures dans le domaine UV-Visible proche infrarouge ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre VARIAN CARY figure I-16 ; opérant entre 200 nm et 3000 nm.



Figure I-16: UV-Visible-NIR spectrophotometer Varian Carry 5.

I.7-6-2-Transmission Infrarouge (IR):

La spectroscopie infrarouge s'appuie sur la modification du moment dipolaire électrique par les modes de vibrations caractéristiques des groupements atomiques du réseau vitreux. Cette modification du moment dipolaire électrique entraîne alors l'absorption des ondes électromagnétiques. Soit un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde λ (par exemple lumière), traversant un milieu transparent. L'intensité de ce rayonnement subit une diminution exponentielle en fonction de la distance parcourue et de la densité des espèces absorbantes dans ce milieu.

$$I(\lambda, X) = I_0(\lambda) \cdot e^{-\alpha X} \quad (13)$$

- I_0 est l'intensité de la lumière incidente.
- I est l'intensité de la lumière sortante.
- α est le coefficient d'absorption (en m^{-1} ou en cm^{-1}).
- X est la longueur du trajet optique (en m ou en cm).

L'étude par spectroscopie infrarouge permet d'obtenir certaines informations sur l'organisation structurale des matériaux vitreux. Elle offre en effet un accès direct à une information moléculaire, les bandes d'absorption étant directement reliées à la constante de force de liaison entre noyaux atomiques. La limite de transmission est limitée par la coupure multiphonon exprimée par la relation:

$$\lambda = 2 \pi c \sqrt{\frac{\mu}{k}} \quad (14)$$

Avec c : vitesse de la lumière

$$\mu : \text{Masse réduite des vibrateurs } \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}.$$

k: Constante de force de la liaison vibrationnelle.

Les vibrations de liaison de faible énergie de phonon repoussent la limite de transmission vers les grandes longueurs d'ondes. La présence d'éléments lourds dans une matrice vitreuse déplace cette limite vers les grandes longueurs d'ondes.

L'étude structurale des verres s'appuie sur la similarité entre l'origine des modes vibrationnels dans les verres et les cristaux, le spectre IR d'un verre peut être reproduit de façon satisfaisante en utilisant les fréquences et les intensités des bandes des cristaux. Les spectres des verres et des cristaux voisins correspondants sont généralement similaires avec un élargissement systématique des bandes pour le système vitreux. Habituellement, l'analyse en spectroscopie infrarouge s'effectue en transmission.

Les spectres de transmission ont été effectués à l'aide d'un spectromètre Bomem Michelson opérant entre 2 et 50 μ m. Les échantillon d'épaisseur 1-4 mm sont très bien polis est recuit pendant plusieurs heures au voisinage de la température de transition vitreuse.

I-7-7:Diffraction aux rayons X:

Cette technique essentiellement conçus pour caractériser les matériaux cristallins. Un rayonnement X de longueur d'onde λ lorsqu'il entre en collision avec un matériau cristallin, il se diffracte dans la direction du même angle d'incidence selon la loi de Bragg définie par l'équation :

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (15)$$

Les mesures en diffraction RX ont été effectuées via un diffractomètre de RX sur poudres Bruker D8 ADVANCE figure I-17; à température ambiante fonctionnant avec la longueur d'onde $K\alpha$ Cu ($\lambda=1.54056$). Une base de données cristallographique actualisée (ICDD-PDF) permet d'effectuer des recherches en phases. La diffraction aux rayons X nous a permis dans un premier temps de vérifier le caractère amorphe des échantillons synthétisés et en second plan, d'identifier les phases cristallines des produits de départ, à savoir le Sb_2O_3 et le MoO_3 .

Le verre contrairement au cristal présente un désordre qui peut être observé en diffraction X (voir figure I-18-a et b). 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 intenses du produit de départ.



Figure I-17: Diffractomètre à rayons x de type Bruker D8 ADVANCE

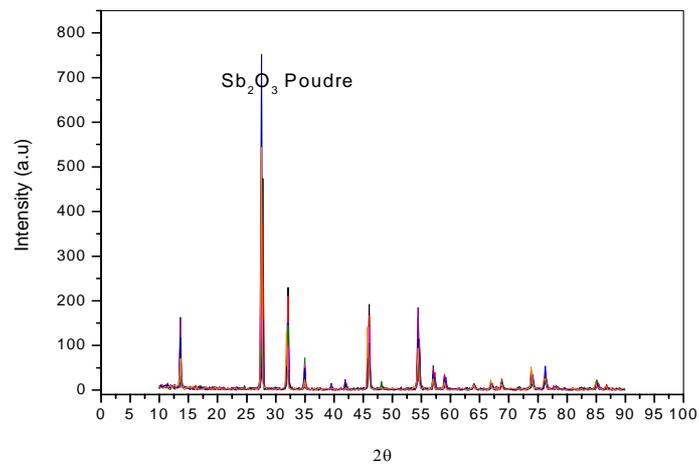


Figure I-18-a: Les raies d'un cristal (poudre de Sb₂O₃)

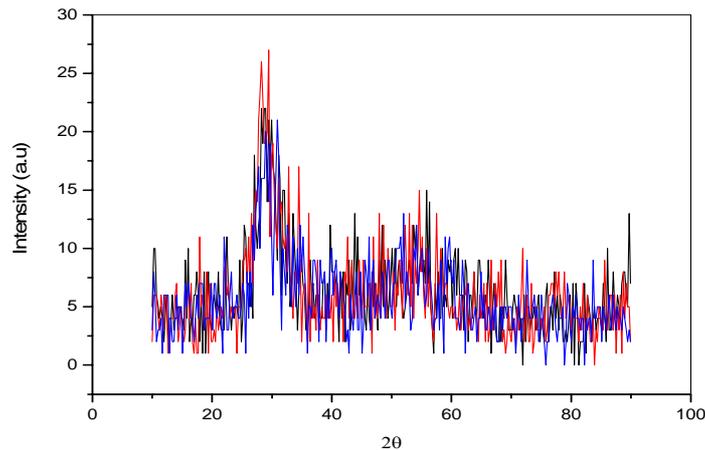


Figure I-18-b: Les raies d'un verre $60\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{MoO}_3\text{-(}20\text{-x) Li}_2\text{O-xM}_2\text{O}$.

I-7-8: Etude de la capacité calorifique C_p :

I-7-8-1: Définition:

La chaleur spécifique mesure la quantité d'énergie thermique nécessaire pour changer la température du corps. Cette énergie comprend l'énergie de vibration des atomes, l'énergie de rotation, l'énergie responsable des transitions électroniques, l'énergie nécessaire à la création de défauts, etc...[30].

A la température ambiante, Dulong et Petit ont établi que la chaleur spécifique de n'importe quel élément est constante. Elle est égale à $3R$ soit $26\text{ J mole}^{-1}\text{K}^{-1}$, et pour un composé de n éléments, C_p a pour valeur :

$$C_p = n \cdot 26\text{ J mole}^{-1}\text{K}^{-1} \quad [31] \quad (16)$$

La théorie de Debye permet de calculée C_p aux basses températures, et elle varie comme $(T/\theta_D)^3$, ou θ_D représente la température de Debye.

Aux basses températures, les verres ont un comportement totalement différent des cristaux, mais juste au dessous de la température de la transition vitreuse, les capacités calorifiques des verres sont comparables à celles des cristaux.

I-7-8-2: Principe de mesure:

Quand un matériau est soumis à une température en programmation linéaire, la vitesse du flux de chaleur dans l'échantillon est proportionnelle à sa chaleur spécifique instantanée. Cette manipulation est réalisée par la technique de la DSC. Le thermogramme obtenu enregistre la variation de l'enthalpie de l'échantillon

dH/dt soit en fonction du temps soit en fonction de la température. Cette variation de l'enthalpie pourra être écrite sous la forme:

$$\frac{dH}{dt} = mC_p \cdot \frac{dT_p}{dt} \quad (17)$$

Où m est la masse de l'échantillon en gramme.

C_p est la chaleur spécifique en Cal.g^{-1} .

dT_p/dt est la vitesse de chauffe programmée.

Cette équation peut-être utilisée pour obtenir les valeurs de C_p directement à partir des thermogrammes de DSC [32]. Mais pour avoir des C_p plus précise, on utilise généralement des échantillons standards (le saphir), produit dont la chaleur spécifique est bien connue [33]. Le principe de mesure repose sur la comparaison des thermogrammes de DSC de l'échantillon étudié et le saphir (figure I- 19).

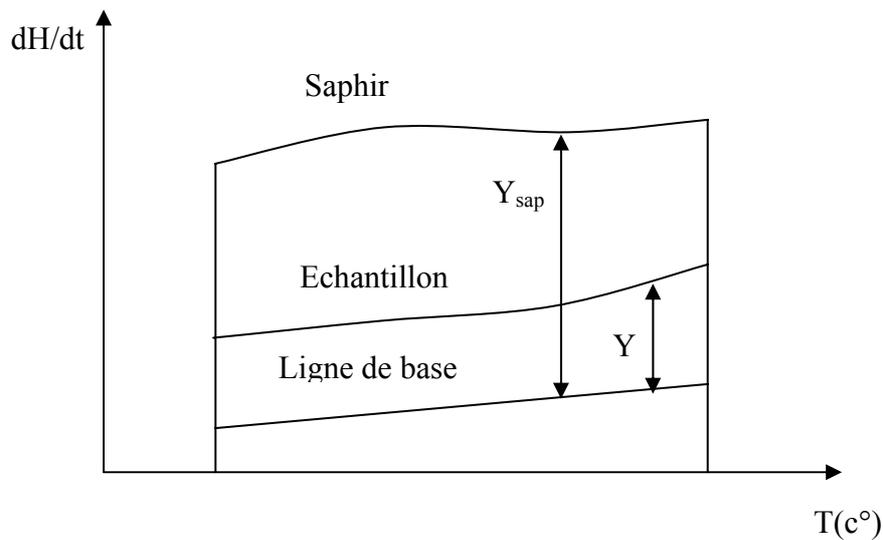


Figure I-19: Détermination de la chaleur spécifique par la méthode des ratios. O'Neil [32].

La chaleur spécifique de l'échantillon de masse m est calculée à partir de la relation suivante:

$$\frac{C_p}{C_{p_{sap}}} = \frac{y}{y_{sap}} \cdot \frac{m_{sap}}{m} \quad (18)$$

Où l'indice sap est utilisé pour le saphir.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J. Zarzycki, Les verres et l'état vitreux, Masson, paris, (1982).
- [2] V. M. Goldschmidt, Skrifter Norske Videns Kaps Akad. (OSLO) I.Math. naturwiss K.I., r8, 7,156, (1926).
- [3] W.H. Zachariasen, J. Amer. Chem.Soc, 30, (1947), 277-281.
- [4]-M.Poulin, modele lacunaire du verre et dévitrification, calorim. Anal. theme.28, 311(1997).
- [5] G.N.Greaves, Phil.Mag.B60, 793(1989).
- [6]-C.H.L.Goodman, Phys. Chem. Glasses26, 1(1985).
- [7]-M.D.Ingram, Phil.Mag.B60, 729(1989); M.D.Ingram, J.Non-cryst.Solids131-133,955(1991).
- [8]M.Imajoa, H.Hasegawa, phy.chem Glasses, 212(1980)67
- [9]B.Dubois, Thèse de doctorat, université de Bordeaux 1 (1984).
- [10] C.J.prebende, J.Cottrant, B.Dubois, J.J.Videau, J.Portier, Revue de chimie Minérale, T23 (1986)231
- [11]-Lucas .J -Crurent opinion in sol. Stat and Mat. Science, 2(1997)405-411.
- [12] J.P.Miller, C.A.Cody, Spectrochimica Acta, 38A, 555(1982).
- [13] W.A.Hedden et B.W.King, J.Am.Ceram.Soc.39 (1956)218.
- [14] H.Hesegawa, M.Sone, M.Imaoka, Phy.Chem.Glasses, 19,28(1978).
- [15] J.P.Miller, C.A.Cody, Spectrochimica Acta.38A, 555(1982).
- [16] J.K.Bednarik, J.A.Neely, Glass.techn, Ber, 6, p.126 1982).
- [17]A.Winter, Verres Refract., 36 (1982)353.brevet français n:1544060(18-12-1967).
- [18] M.M.Ahmed et D.Polland, Glass Techn, 28(1987)141.
- [19] M.P.Glémot, Thèse de doctorat. Université Rannes, (1999).
- [20] M.Legouera, Thèse de doctorat. Université d'Annaba (2004).
- [21] H.Scholze,"Le verre Nature, structure et propriétés " Institut du Verre, Paris, P.36, 179, 290(1974).
- [22] B.V.R.Chowdari, S.K.Akhter, Solid State Ionics, 25 1987)109.
- [23] M.Poulain, J.Non Cryst.Solids, 56p.1 (1983).
- [24].B.Dubois, H.Aomi, J.J.Videau, J.Portier, P.Hageenmuller, Mat.Res.Bull. 19, (1984)1317-1323.

- [25] J. Malzbender, "Comment on hardness definitions" journal of the European Ceramic Society, 23, Issue 9(2003)1355.
- [26] C. Kittel, "Introduction a la physique de l'Etat Solide" Ed. Dunod, 1972.
- [27] P. Charton, P. Ahmed, J. of Non-Cryst. Solids 316 (2003)189.
- [28] M. Pierre. Glemont. These de doctorat .université de Rennes1. (1999).
- [29] Renato. E. de Arajo, Cid B. de Arajo, G. Poirier, M. Poulain, Y. Messaddeq, Appl. Phys. Lett., 81, 25(2002) ,4694-4696.
- [21] H. Scholze, "Le verre Nature, structure et propriétés " Institut du Verre, Paris, P.36, 179, 290(1974).
- [30] G. Poirier, Thèse de doctorat. Université de Rennes 1 (2003).
- [31] H. Scholze, Le verre: Nature structure et propriétés, Institut du verre Paris (1980) 78.
- [32] J. L. McNaughton et C. T. Mortimer, La Calorimétrie Différentielle à Balayage, IRS ; Physical Chemistry Series 2, Volume 10, Butterworths, London, (1975) 2-4.
- [33] D. A. Ditmars, et al. J. Res. Bur. Stand. 87 N° 2 (1982) 159.

Chapitre II

*La théorie de l'effet
d'alcalin mixte*

I-1-Introduction:

La nature confondante de l'effet d'alcalin mixte a conduit plusieurs chercheurs à développer des modèles et des approches et des théories pour expliquer les grandes déviations de la linéarité associés au mouvement des ions alcalins dans ces matériaux.

Dans ce chapitre on présente les différents modèles, les approches et les théories qui ont été faites pour comprendre l'origine de l'effet d'alcalin mixte. Largement, ces approches se basent surtout sur les différents aspects des liaisons de la structure qui sont à l'origine de l'effet d'alcalin mixte. Parmi ces approches, Stevels (1951) a supposé que le remplissage des sites interstitiels dans la structure de verre est responsable de cet effet. Des théories basées sur des considérations de liaison sont caractérisées par l'approche de Mazurin (1965). Hendrickson et Bray (1972) ont attribué l'effet d'alcalin mixte aux différences de masse des ions alcalins, et aussi le modèle de défaut.

II-2-Définition de l'effet d'alcalin mixte:

Dans les verres d'oxydes, qui sont formés par plus d'un type d'oxydes alcalin, plusieurs propriétés physiques du verre notamment qui ont un rapport avec la mobilité ionique telles que la conduction ionique et la viscosité du verre, montrent une déviation à la linéarité lorsque il y a substitution d'un élément alcalin par un autre élément alcalin différent pour une teneur totale fixe en éléments alcalins [1-3]. Le même phénomène se produit aussi dans les verres chalcogènes, les verres contenant des taux variables en substitution entre les éléments Tl^+ , Cu^+ , et Ag^+ [4], aussi dans les verres assujettis à un échanges ioniques, dans les verres contenant des éléments alcalino-terreux [5] et dans les verres des systèmes à anion mixte [6]. Le phénomène a pu être observé aussi dans les cristaux [7] et dans les liquides [3,8]. Ainsi, le phénomène d'alcalin mixte n'est pas unique, mais il parait qu'il est étroitement lié la structure non cristalline.

Un tel comportement dans les propriétés physiques des verres est souvent attribué à « l'effet alcalin mixte », « l'effet cations mixtes » ou l'effet « mixte ion mobile » connu depuis 1883, mais à l'époque on le mentionne sous le nom « l'effet du thermomètre ».

L'effet d'alcalin mixte est un phénomène observé dans les verres des oxydes lorsqu'un oxyde alcalin est substitué graduellement par un autre oxyde alcalin.

Plusieurs propriétés physique, mécaniques, optiques et thermiques passent par un maximum au minimum lorsque les deux oxydes sont présents approximativement en proportions égales.

II-3-Les Modèles Théoriques:

II-3-1- Modèle de Lengyel et Boksay:

C'est l'un des premiers modèles et peut-être le premier des modèles de blocage [9, 10,11]. Ces modèles proposent que la diffusion de l'ion mobile le plus rapide soit freinée (gênée) par la présence des ions mobiles secondaires les plus lents. Les ions sont répartis de manière égale à travers le verre et se déplacent par un mécanisme de type de site vacant. L'ion le plus lent et le plus grand à une faible probabilité de sauter vers un site vacant crée par l'ion le plus rapide et le plus petit. L'ion le plus lent commence donc à bloquer les voies de diffusion figureII-1. Si un ion est immobilisé, en partant d'une voie spécifique de diffusion, les alcalins qui vont se diffuser le long de cette voie seront freinés. Cela se traduit par une diminution du taux de diffusion et une diminution corrélative de la conductivité électrique du verre.

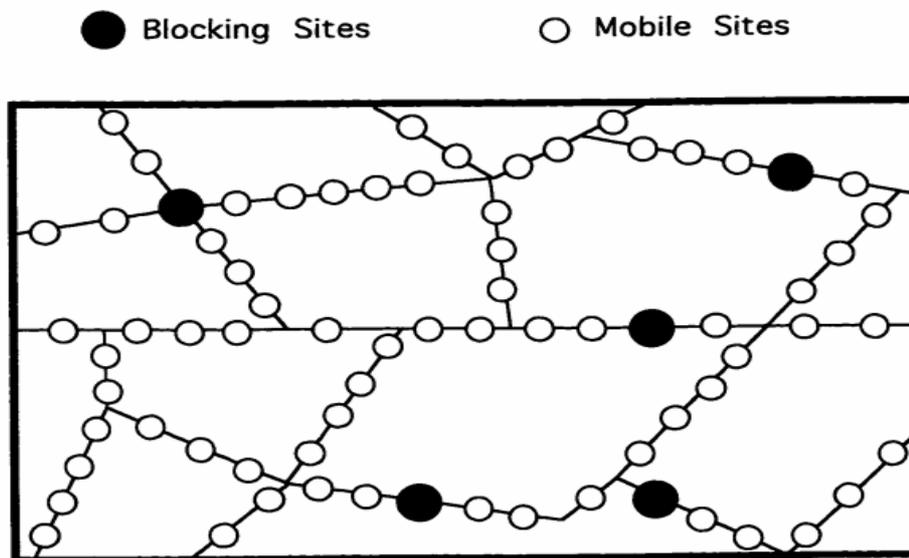


Figure II-1:représentation schématique d'un verre alcalin mixte exhibant le comportement de blocage.

II-3- 2- Modèle de Stevels :

Stevels [12] présume que le réseau vitreux est composé de sites de taille variable pour s'adapter aux ions alcalins. Dans le verre à alcalin mixte, les ions auraient tendance à migrer vers les sites les plus favorables énergétiquement. Cela ralentit la diffusion des éléments alcalins en raison d'augmentation de l'énergie d'activation pour les sauts entre les sites et les ions de différentes tailles.

II-3-3- Modèle de polaire région de Myuller :

Myuller [13] a proposé une nouvelle explication pour les changements observés dans les propriétés électriques. Il a suggéré que le verre silicate-alcalin est constitué de régions qui sont riches en ions alcalins et de régions pauvres en ions alcalins. Celui ci diffère des modèles précédents [10,12,14] sur l'hypothèse d'inhomogénéités dans le verre. A faible teneur d'alcalin, le modèle suggère qu'il est facile de diffuser dans les régions riches en alcalin, mais la diffusion à travers les régions riches en silice est lente.

L'absence d'oxygène non pontant dans les régions riches en silice force les ions alcalins à faire des sauts de dissociation de haute énergie d'activation. Dans les verres à fortes teneurs en éléments alcalins, les régions riches en alcalin commencent à se recouvrir, ce qui diminue l'énergie d'activation pour la diffusion et l'augmentation de la conduction des alcalins. Dans le verre d'alcalin mixte, les espèces alcalines se trouvent dans leurs propres régions polaires.

Il y a des preuves expérimentales, qu'aux concentrations d'alcalin suffisamment faibles, l'effet d'alcalin mixte disparaît [15,16]. Myuller [13] attribue cela au manque de recouvrement entre les régions riches en alcalins, ce qui oblige la diffusion à travers les régions riches en silice. Aux teneurs élevés d'alcalins, le nombre, la taille et le recouvrement des régions polaires augmentent. Chaque espèce alcaline peut diffuser à travers les régions polaires ou les régions riches en silice. La diffusion d'un alcalin dans la région polaire du deuxième élément alcalin exige une grande énergie d'activation à cause de la nature des ions et des sites.

La diffusion se passe comme s'il y avait une petite quantité d'alcalin, puisque les deux espèces alcalines préféreraient se diffuser à travers les régions de la silice au lieu des sites d'énergie d'activation plus élevés de la région riches d'alcalin secondaire. Ceci a comme conséquence une diminution de la conductibilité du verre.

II-3- 4- Modèle de Mazurin et Dietzel:

Mazurin [17] et Dietzel [18] sont les premiers qui ont essayé de quantifier l'effet d'alcalin mixte, en proposant des modèles basés sur l'intensité du champ de force des deux ions impliqués dans la diffusion. Pendant qu'un deuxième ion alcalin substitue progressivement l'ion alcalin original, la conductivité du verre est diminuée pour deux raisons:

1 – La diminution de concentration de l'ion alcalin dominante de la grande mobilité.

2 - La substitution d'un ion à grande polarisabilité augmente la force de liaison de l'ion alcalin prédominant.

La mobilité des ions alcalins dominante est diminuée, et l'énergie d'activation pour la diffusion d'ion alcalin est augmentée.

II-3-5-Modèle d'oscillation de Hendrickson et Bray :

Hendrickson et Bray [19] ont été les premiers à faire une théorie quantitative de l'effet alcalin mixte (MAE). Ils ont attribué l'effet alcalin mixte aux différences de masse des ions alcalins. Dans un verre à alcalin mixte, les deux types d'ions alcalins sont liés à leurs propres sites. Chaque ion, en général, trouve certains des sites dans le voisinage occupé par d'autre type d'ions. En raison de l'absence de la périodicité, les correspondances de phase dans les vibrations de ces différents ions sont rompues dans le verre. Par conséquent les vibrations des ions dans leurs sites respectifs, deviennent indépendantes des vibrations de cage. La vibration de l'ion alcalin et celle du centre de gravité de la charge négative environnante crée un dipôle électrique oscillant. Ceci est associé à un champ oscillant correspondant au dipôle. La force de ce champ diminue rapidement avec la distance. Des ions voisins seront affectés par le champ. Considérant deux sites 1 et 2, occupés par des ions alcalins. Si $E_1 \sin \omega_1 t$ est le champ de l'ion du site 1 éprouvé par l'ion du site 2 dont le moment dipolaire ($p_2(t)$) parallèle à $E_1(t)$, alors l'énergie d'interaction entre le dipôle et le champ est donné par:

$$W = -p_2(t)E_1 \sin \omega_1 t \quad (1)$$

L'idée principale de cette approche, ceci est décrit en tant que couplage électrodynamique. Le moment de dipôle induit est donné par $p_2(t) = ex_2(t)$, ou (e) est

la charge d'ion (2), et $x_2(t)$ est le déplacement dépendant du temps de l'ion 2. L'équation du mouvement régissant le déplacement de l'ion (2) correspond à celle d'un oscillateur forcé amortis est donnée par :

$$\frac{d^2 x_2}{dt^2} + \frac{R_2}{\lambda_2} \frac{dx_2}{dt} + \omega_2^2 x_2 = \left(\frac{E_1 e}{\lambda_2} \right) \sin(\omega_1 t) \quad (2)$$

-Où (λ_2) est la masse effective de l'oscillateur 2 et (ω_2) est sa fréquence de résonance rotationnelle. R_2 est le coefficient d'atténuation. λ_2 est donné par:

$$\lambda_2 = \frac{m_2 M}{m_2 + M} \quad (3)$$

-Où le m_2 est la masse réelle et M est la masse effective de la configuration de réseau au quel l'ion est lié dans son site. Si (R_2 / λ_2) est noté par Γ_2 , dont la valeur est calculée approximativement à partir du FWHM de résonance d'absorption, la solution de l'équation (2) est donnée par:

$$x_2(t) = E_1 e \left[\frac{\sin(\omega_1 t - \varphi)}{\lambda_2 \{(\omega_2^2 - \omega_1^2)^2 + \omega_1^2 \Gamma_2^2\}^{1/2}} \right] \quad (4)$$

- Où φ est le retard de phase du deuxième oscillateur tandis que le champ correspondant est donné par E_1 . W lui-même peut être calculé, parce que :

$$W = \left[- \frac{E_1^2 e^2 \sin(\omega_1 t) \sin(\omega_1 t - \varphi)}{\lambda_2 \{(\omega_2^2 - \omega_1^2)^2 + \omega_1^2 \Gamma_2^2\}^{1/2}} \right] \quad (5)$$

L'énergie moyenne W notée par $\langle W \rangle$ est calculée en intégrant les facteurs sinusoïdaux du champ (E_1) sur plus d'une période; et en employant les résultats standards de la théorie d'oscillations forcées amorties. $\langle W \rangle$ peut être calculée comme:

$$\langle W \rangle = - \frac{[E_1^2 e^2 (\omega_2^2 - \omega_1^2)]}{2\lambda_2 [(\omega_2^2 - \omega_1^2)^2 + \omega_1^2 \Gamma_2^2]} \quad (6)$$

Le signe de $\langle W \rangle$ dépend de ($\omega_2 > \omega_1$ ou $\omega_2 < \omega_1$). Ainsi en raison de l'interaction, deux niveaux d'énergies sont créés qui séparées par $2\langle W \rangle$. En vertu d'un possible abaissement d'énergie du au terme $\langle W \rangle$, le niveau de l'énergie négative est peuplée par un plus grand nombre d'oscillateurs. Dans un verre d'alcalin mixte typique, la valeur de $\langle W \rangle$ est ~ 0.5 eV à une température typique au voisinage de 300°C ; le rapport des oscillateurs aux deux niveaux, n_+ dans l'état $+\langle W \rangle$ et n_- dans l'état $-\langle W \rangle$ est donné par :

$$\frac{n_+}{n_-} = \exp\left\{-\frac{2W}{kT}\right\} \approx \exp(-19) = 5.6 \cdot 10^{-9} \quad (7)$$

Ceci signifie que la plupart des oscillateurs sont dans un état d'interaction qui stabilise la paire. Cette énergie de stabilisation est équivalente à creuser un puit de potentiel plus profond pour l'ion. Si E_a est l'énergie d'activation pour la mobilité ionique, μ , en l'absence d'interaction dans les verres mono alcalins, μ dans les compositions de mixte alcalin devient :

$$\mu = \mu_0 \exp\left(-\frac{E_a + \langle W \rangle}{kT}\right) \quad (8)$$

L'analyse de Hendrickson-Bray discutée ci-dessus, est plutôt élégante et cohérente, en l'absence d'un tel effet pour le cas d'un mono alcalin. Selon cette approche l'effet d'alcalin mixte doit se manifester lorsqu'un différent isotope du même alcalin est présent, parce que les masses réduites, ainsi que les fréquences de vibrations correspondantes sont différents. Hendrickson et Bray (1974) ont fait des mesures sur les verres de borate de lithium contenant les isotopes ^6Li et ^7Li pour confirmer que la masse d'ion joue un rôle dominant dans l'effet d'alcalin mixte. Ils ont mesuré les largeurs des raies RMN de ^7Li , et calculé les fréquences de saut; ils ont constaté que les fréquences de saut de ^7Li diminuent plus ou moins de la même manière que dans les verres d'alcalins mixte.

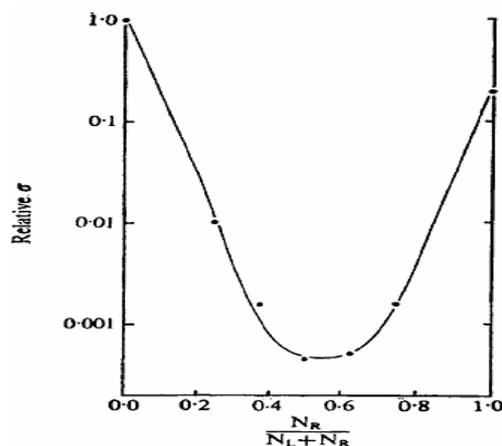
Il est possible d'exprimer les conductivités ioniques observées en effet d'alcalin mixte comme suit:

$$\sigma = N_1 \mu_1 e + N_2 \mu_2 e + (\alpha - N_1 - N_2) \mu_A e \quad (9)$$

Les deux premiers termes résultent des alcalins 1 et 2 non associés par un couplage électrodynamique dans la structure et le dernier terme est dû à ceux associées par un

tel effet. α est le nombre total des ions alcalins. N_1 et N_2 peut être évalués statistiquement, l'hypothèse des probabilités a priori de leurs distributions. Lorsque μ_1 et μ_2 sont connus, le comportement de conductivité peut être examiné avec trois paramètres ajustables, à savoir N_1 , N_2 et μ_A . Un exemple de conductivité au silicate de sodium et potassium où d'excellents ajustements ont été obtenus est montré sur la figure II-2. Dans la figure II-2, les conductivités normalisées par rapport à la conductivité maximum dans les verres de silicate mono alcalin à (150c°), ont été tracées.

Cependant on rencontre quelques problèmes dans l'approche de Hendrickson-Bray. Le facteur pré-exponentiel σ_0 dans l'expression de conductivité est supposé non affecter dans cette théorie. Mais il est connu expérimentalement que le facteur σ_0 présente un maximum durant le remplacement d'alcalins. Dowding et autres (1982) n'ont pas noté l'effet d'alcalin mixte dans les verres $\text{LiO}_2 - 3\text{B}_2\text{O}_3$ à isotope de lithium substitué. Les mesures de conductivité sur les verres $[\text{x}(\text{Na}, \text{Ag})\text{O}_2 - (1-\text{x})\text{B}_2\text{O}_3]$ n'ont pas montré l'effet d'alcalin mixte (Han et autres 1979). Il est indispensable de noter que le modèle de Hendrickson et Bray exige que l'effet d'alcalin mixte soit lié au rapport de masses. Dans les verres contenant les couples (Cs-Rb) et (K-Na), $(m_{\text{Cs}} / m_{\text{Rb}}) = 1.55 \sim (m_{\text{K}} / m_{\text{Na}}) = 1.7$, mais les rapports des coefficients de diffusion pour de comparables rapports d'alcalins dans des systèmes à l'effet d'alcalin mixte (à 673k) sont $(D_{\text{K}} / D_{\text{Na}}) = 5$, tandis que $(D_{\text{Cs}} / D_{\text{Rb}}) = 1.3$, clairement en désaccord.



FigureII-2:la conductivité ionique du verre silicate de sodium et potassium adaptés à Hendrickson et Bray fonction.

II-3-6-Modèle de Tomandl et Schaeffer:

Tomandl et Schaeffer [20] ont montré les défauts du modèle oscillant [21], par la combinaison de l'approche électrodynamique et le modèle de blocage. En supposant un modèle de voie spécifique, un site bloqué peut être le responsable d'arrêter la migration d'un grand nombre des ions très mobiles. Ceci peut expliquer la grande diminution de la conductivité avec petites additions d'un ion alcalin secondaire.

Le thème de voie spécifique du diffusion a été continué par Matusita et Sakka [22,23] modèle du voie indépendante. Ils arguent du fait qu'un ion alcalin peut seulement diffuser à travers les sites laissés vacants par la même espèce alcaline et ne peut pas faire des sauts sur des sites laissés vacants par une espèce alcaline différente. L'importance de modèle, été la constatation que le phénomène d'alcalin mixte n'est pas limité aux ions alcalins. Ils ont trouvé la présence des anomalies similaires dans les systèmes de verre silicate alcalin et alcalino-terreux [22].

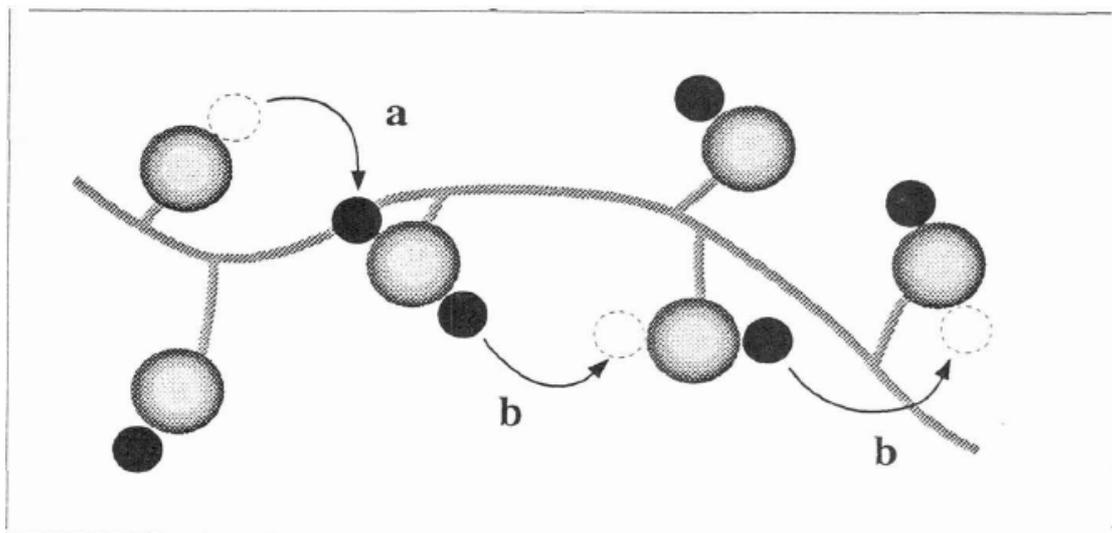
II-3-7- Modèle de Varshneya:

Varshneya [24] a proposé que l'effet d'alcalin mixte peut être le résultat de «conduction sans diffusion». Dans ce modèle, les ions alcalins mixtes auraient tendance à exister en paires. Les paires alcalines préfèrent un échange direct des sites avec les paires des ions alcalins similaires. La diminution observée de la conductivité de courant continu, comme déterminée à partir de l'équation de Nernst - Einstein, serait une fonction du nombre de paires des ions alcalins et de teneur total en alcalin du verre. Bien que le modèle de Varshneya soit conforme bien aux résultats expérimentaux pour la conductivité, il n'explique pas les déviations dans les auto-diffusivités des ions alcalins participants [25].

II-3-8-Modèle de faible électrolyte:

Ingram, Moynihan, et Lesiker [20] ont trouvé un défaut avec les premiers modèles en raison de l'absence de compatibilité entre les conductivités expérimentales dans les basses concentrations de l'espèce alcaline secondaire. Pour compenser ces lacunes, ils ont proposé le modèle d'électrolyte faible [20-26-27], qui rassemble le concept de paire alcaline de Varshneya [24] avec le modèle basé sur la liaison de Mazurin [17] et Dietzel [18]. Ils suggèrent que, dans le verre mono alcalin, seulement un petit nombre des ions alcalins sont mobiles et responsables de la conduction. Les ions alcalins existent par paires, et partagent un site normal de cations, avec les deux ions alcalins se situant en position interstitielle.

La formation d'une paire interstitielle force l'ion interstitiel à sauter au site interstitiel suivant, et en formant une nouvelle paire interstitielle sur le prochain site interstitiel de cation figureII-3. Une chaîne de ces réactions provoque la diffusion des ions alcalins et par conséquent la conduction. L'introduction d'une deuxième espèce alcaline empêche cette conduction. Les ions secondaires commencent à former des paires interstitielles de mixtes alcalines, puis se stabiliser, puisque la nouvelle paire est plus énergétiquement favorable, qu'un saut d'ion alcalin. Cela ralentit ou arrête la diffusion de même manière que le modèle de blocage et la voie spécifique. Comme Tomandl et Schaeffer [21] ont suggéré, une faible concentration de l'espèce alcaline secondaire pourrait obstruer la voie de diffusion et causer une diminution dramatisante de la conduction. Bien que le modèle de faible électrolyte prédit exactement le comportement de conduction dans les silicates, il soit peu probable que le modèle est adapté à tous les systèmes du verre et les propriétés présentant un effet d'alcalin mixte [28].



figureII-3: représentation du mécanisme de création d'une paire interstitielle.

II-3-9-Modèle de défaut de LaCourse :

Ce modèle est basé sur les lieux, qu'un verre contient des sites spécifiques pour chaque espèce alcaline. Il utilise des parties des modèles précédents, inclure les concepts de blocage, et les sites de type spécifique et la voie spécifique de diffusion. Le modèle suggère que les sites dans le réseau de verre sont de taille spécifique et la coordination de l'oxygène selon l'espèce alcalin dans le verre. Dans le verre d'alcalin mixte, les sites existeraient pour adapter soit l'alcalin original ou l'alcalin secondaire.

Quand l'ion alcalin secondaire fait un saut de haute énergie d'activation à une site d'ion alcalin original (et vice versa), un site d'alcalin mixte (défaut) est créé. En réalité, deux défauts sont créés, car le nouvel ion alcalin doit se déplacer vers les sites nouvellement libérés. Ces nouveaux sites défauts sont plus mobiles, puisque le mouvement hors d'eux et dans les sites corrects d'espèces alcalines est un mouvement de faible énergie d'activation. L'énergie d'activation élevée nécessaire pour créer le site d'alcalin mixte (défaut) décourage les sauts d'un site de type alcalin à autre. Cela se traduit par une diminution de la mobilité de l'espèce alcaline et une diminution suivante de la conductivité [28-29-30].

Huang et Cormack [31-32] ont produit les simulations dynamiques moléculaires qui sont conformées à la théorie de LaCourse, pour approximativement un rapport de 1:1 d'espèce d'alcaline mixte.

Le modèle suggère que l'effet d'alcalin mixte est dû à l'existence des sites distincts pour les ions alcalins spécifiques dans le verre [29]. Par exemple, nous pouvons considérer un verre typique de silicate d'alcalin. Les ions Na^+ seront dans les plus petits sites, tandis que les ions K^+ seront occupent les plus grands sites et sont généralement entourés par un grand nombre d'atomes d'oxygène. La diffusion de ces ions aux sites préféré, et leur mobilités sont dépend de la formation de défauts d'alcalin mixte dans le verre. Un défaut d'alcalin mixte est défini comme un ion K^+ dans un site de Na^+ ou un ion Na^+ dans un site de K^+ . Les ions Na^+ peuvent se déplacer de sites Na^+ à Na^+ , mais le mouvement aux sites de K^+ exige la formation d'un défaut. De même, les ions K^+ peuvent déplacer de sites K^+ à K^+ , mais le mouvement vers les sites Na^+ exige la formation de défaut d'alcalin mixte. Une fois formées, ces défauts sont plus mobiles, et par conséquent influent sur les propriétés de transport.

Pour le verre d'alcalin mixte avec un contenu élevé de Na^+ et contenu bas de K^+ , le modèle suggère le suivant:

- 1- Les plus grands ions K^+ auront une moindre mobilité, puisque leur migration exige la formation d'un défaut. Les ions K^+ agissent comme agents de blocage à la migration des ions Na^+ le long d'un chemin de diffusion qu'ils occupent.
- 2- Les ions K^+ sur les sites de défauts ont des mobilités plus élevées que celles sur les sites K^+ .

3-La formation de défauts augmente la mobilité des ions Na^+ en réduisant l'efficacité de blocage des ions K^+ . La formation de défauts est un processus dépendant de la température (plus de défauts à des températures supérieures).

Lorsque on considère l'utilisation de verres d'alcalins mixtes dans le processus d'échange d'ions, ce modèle peut prouver utile. La mobilité de ces deux espèces alcalines est réduite. L'ion K^+ n'a pas de sites pour déplacer et la diffusion de Na^+ est bloquée par les ions K^+ dans la voie de diffusion. Toutefois, dans les verres alcalins mixtes, il y a deux sites disponibles pour l'échange (Na^+ et K^+). L'espèce K^+ peut facilement diffuser à travers les sites préférés et les sites mixtes alcalins défauts. Les ions K^+ sera diffuser plus facilement en raison de:

- 1- Na^+ ne bloque pas la diffusion de K^+ en raison de la forte mobilité des Na^+ .
- 2- L'énergie d'activation globale de la diffusion K^+ est diminué dans le verre d'alcalin mixte en raison de la présence des sites mixtes alcalins défauts.

Le travail d'Ohta [33] suggère que la profondeur d'échange d'ion sera plus élevée dans le verre d'alcalin mixte comparativement du verre mono alcalin. Il attribue cela à l'interdiffusion du K^+ et Na^+ dans le verre. Dans le processus d'échange d'ions, un gradient de concentration en K^+ est établi à la surface du verre. Lorsque l'ion K^+ saute vers un site voisin Na^+ . Le site vacant de K^+ a une plus grande probabilité d'être occupé par un ion K^+ à partir d'un site voisin. L'énergie d'activation pour un ion K^+ sauter d'un site de K^+ vers un site voisin de K^+ est plus faible que pour un ion K^+ pour sauter d'un site de Na^+ vers un site K^+ .

L'augmentation de la profondeur de pénétration de potassium est également appuyé par le modèle de LaCourse [29]. Le modèle implique qu'il y aura un plus grand nombre de défauts alcalin mixte formé à des températures plus élevées. Cette conduire à une plus grande mobilité des ions K^+ dans le verre et donc une couche plus profonde d'échange.

La contrainte de compression maximale produite lors de l'échange d'ions dans le verre d'alcalin mixte ne sera pas aussi élevée que dans le verre mono alcalin. La diminution est due à une diminution dans le nombre total d'ions Na^+ disponibles pour l'échange dans le verre d'alcalin mixte. Les ions de K^+ se diffusent par les sites de K^+ , et Na^+ et les sites défaut. Ces trois sites existent à différents niveaux de contrainte, résulter la formation d'une contrainte maximale inférieure à la compression.

II-3-10-Modèle de relaxation diélectrique de Tomozawa et McGahay :

Ce modèle explique la grande déviation des linéarités dans la conductivité de courant continu des verres d'alcalin mixte, en supposant une enthalpie négative du mélange de deux alcalins.

L'enthalpie négative du mélange est le résultat de la tension et de la compression entourant les voisins des ions alcalins de taille ionique différente. Ces efforts hydrostatiques peuvent changer les énergies de liaison entre les ions alcalins et empêchent la mobilité. Ceci a comme conséquence une grande force diélectrique de relaxation pour les verres mixtes alcalins. En adoptant des parties de modèles sites spécifiques ils proposent que les différences dans la taille des ions alcalins et les sauts de sites soient responsables de l'effet d'alcalin mixte [34].

Références :

- [1]-J.O. Isard, *J. Non-Cryst. Solids* 1 (1969) 235.
- [2]-G.H. Frischat and R. Kirchmeyer, *J. Am. Ceram. Soc.* 56 (1973) 552.
- [3]-D.E. Day, *J. Non-Cryst. Solids* 21 (1976) 343.
- [4]-G. Berg and A. Ludwig, *J. Non-Cryst. Solids* 170 (1994) 109.
- [5]-B. Roling and M.D. Ingram, *J. Non-Cryst. Solids* 265 (2000) 113.
- [6]-M. Tatsumisago, Y. Akamatsu, T. Minami, *Mater. Sci. Forum* 32-33 (1988) 617.
- [7]-M. Meyer, V. Jaenisch, P. Maass, and A. Bunde, *Phys. Rev. Lett.* 76 (1996) 2338.
- [8]-M.D. Ingram, *Phys. Chem. Glasses* 28 (1987) 215.
- [9]-B.Lengyl, "Über die Leitung der Elektrizität in einfachen Alkali Mischglasern" *Glastech.Ber.* 18 (7)177-182(1940).
- [10]-B.Lengyel and Z.Boksay, " über die elektrische Leitfähigkeit des Glasses 1".*Phy.Chem.*203 (3-4)96-112(1954).
- [11]-Z.Boksay and B.Lengyel, "Vacancy Type Mechanism of the Electrical Relaxation Processes in Glass", *J.Non-Cryst.Solids*, 14 79-87(1974).
- [12]-J.M.Stevens "The Electrical Properties of Glass", Ch.3in *Handbook of physics*'s vol20.Edited by S.Flugge.Springer-Verlag, Berlin, 1957.
- [13]-R.L.Myuller."Electrical Conductivity of solid Ionic Atomic Valent Substance; IX. Degree of Dissociation and Mobility of Cations in Glasses with One Type of ion" *Sov.Phy.Solid State*, 2(6)1213-1218(1960).
- [14]-B.Lengyel and Z.Boksay, *Phy.Chem*, 223(1-2)49-58(1963).
- [15]-V.K.Leko,"Influence of Cation Field Strength on Structure and Electrical Properties of Silicate Glasses" pp.102 in *Structure of Glass*. Edited by E.A. Porai-Koshits.Consultants Bureau, NY, 1966.
- [16]-A.O.Ivanov. "Investigation of the Minimum Conductivity Effect in Germanate Glasses", pp.100-102 in *Structure of Glass*. Edited by E.A. Porai-Koshits.Consultants Bureau, NY, 1966
- [17]-O.V.Mazurin, *Electrical Properties and Structure of Glass*, Vol.4; pp.158.Consultants.NY.1965.
- [18]-A.H.Dietzel, "On the So-Called Mixed Alkali Effect" *Phys.Chem.Glasses*, 24(6)172-180 (1983).
- [19]- *Structural Chemistry Glasses* by K.J.Rao.Elsevier (2002).

- [20]-G.Tomandl and H.A.Schaeffer,"The Mixed Alkali Effect –a Permanent Challenger", *J.Non-Cryst.Solids*, 73 179-196(1985).
- [21]-M.D.Ingram, C.T.Moynihan, and A.V.Lesikar,"Ionic conductivity and The Weak Electrolyte Theory of Glass",*J.Non-Cryst.Solids*,38/39 371-376(1980).
- [22]-K.Matusita, S.Takayama, and S.Sakka,"Electrical Conductivity of Mixed Cation Glasses", *J.Non-Cryst.Solids*, 40 149-158(1980).
- [23]-K.Matusita and S.Sakka. "A Study of the Mixed Alkali Effect in Glass", *Int.Congr.on Glass*, 10th, 8 44 (1974).
- [24]-A.K.Varshneya."Empirical Relation Between Self-Diffusion and Electrical Conduction in Mixed alkali Glasses", *J.Am.Ceram.Soc* 57(1)37-39(1974).
- [25]-A.K.Varshneya, *Fundamentals of Inorganic Glasses*, 1st ed.; Academic Press, San Diego.CA.1994.
- [26]-M.D.Ingram,"A Theory of the Mixed Alkali Effect in B-alumina", *Solid State Comm.*, 37 791-793(1981).
- [27]-C.T.Moynihan and A.V.Lesikar, "Weak Electrolyte Models for the Mixed Alkali Effect in Glass", *J.Am.Ceram.Soc.* 64(1)40-46(1981).
- [28]-W.C.LaCourse and A.N.Cormack,"Structural Influences on the mixed Alkali Glasses".pp.211-224 in *The Structural Chemistry of Silicates*. Edited by A.C.Wright.American Crystallographic Association, Toledo, and OH.1991.
- [29]-W.C.LaCourse,"A Defect Model for the Mixed Alkali Effect" *J.Non-Cryst. Solids*, 95/96 905-912(1987).
- [30]-W.C.LaCourse," The Mixed Alkali Effect as a Property of the Non-Crystalline Solid"pp.466-470 in *Physics of Non-Crystalline Solids*. Edited by L.D.Pye.W.C.LaCourse, and H.J. Stevens. Taylor and Francis. London.1992.
- [31] C.Haung and A.N.Cormack, "The Structure of Sodium Silicate Glass" *J.Chem.Phys*, 93(11)8180-8186(1990).
- [32] C.Haung and A.N.Cormack, "Structural Differences and Phase Separation in Alkali Silicate Glass" *J.Chem.Phys*, 95(5)3634-3642(1991).
- [33]-H.Ohta, "The Strengthening of mixed alkali glass by Ion Exchange" *Glass Technol.*, 16(1)25-29(1975).*Phys.Chem.Glasses*.24 (6)172-180(1983).
- [34]-M.Tomozawa and V. McGahay, "Mechanism of the Mixed Alkali Effect Based upon the Thermodynamic State of Glass", *J.Non-Cryst.Splids*, 128 48-56(1991).

Chapitre III

*L'effet d'alcalin mixte dans
les verres à base d'antimoine*

III.1-Introduction:

L'effet d'alcalin mixte (MAE) est un des anomalies classique de la science du verre, et a été sujet d'étude au cours des dernières années. Les verres alcalins mixtes montrent une variété des caractéristiques intéressantes, en particulier la dépendance non linéaire de leurs propriétés montrant un minimum ou un maximum à l'égard la concentration relative des deux oxydes alcalins modificateurs de réseau. En outre, on peut étudier les propriétés dépendantes de cation en remplaçant systématiquement un cation (R_1), avec un autre cation (R_2) tandis que la composition globale reste constante.

Les propriétés liées à la mobilité ionique telle que la conductivité électrique, la diffusion ionique, la relaxation diélectrique et le frottement interne, et aussi la température de transition vitreuse et le coefficient de dilatation thermique montre la plupart de dépendance non linéaire prononcée dans les verres des alcalins mixtes. D'autre part, la densité, l'indice de réfraction, la micro dureté et la transmission ultraviolette et visible montrent seulement des petites déviations des linéarités dans la majorité des verres étudiés. L'effet alcalin mixte n'est pas beaucoup étudié dans les verres oxydes à base d'antimoine. Ce chapitre est consacré à l'étude l'effet d'alcalin mixte dans les verres pseudo ternaire à base d'antimoine dans les compositions $60\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{MoO}_3-(20-x)\text{Li}_2\text{O}-x\text{Na}_2\text{O}$ et $60\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{MoO}_3-(20-x)\text{Li}_2\text{O}-x\text{K}_2\text{O}$ et $70\text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{ZnO}-x\text{K}_2\text{O}-(20-x)\text{Na}_2\text{O}$. L'étude a été menée par des investigations des caractérisations thermiques, mécaniques et optiques.

Nous avons choisi de travailler sur les verres de composition $60\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{M}_2\text{O}-20\text{ZnO}$ (ou MoO_3), puisque ils ont été déjà élaborés et caractérisés dans notre groupe. La teneur totale des oxydes alcalins M_2O est fixée à 20% (% mol). Bien que nous aurions pu prendre plus, pour bien voir l'effet des alcalins mixtes, mais avons choisi de limiter ce taux, pour ne pas avoir des effets d'hygroscopie sur les verres élaboré. Le choix du troisième élément s'est porté sur le ZnO et le MoO_3 . Tous les deux oxydes donnent avec l'oxyde d'antimoine et les alcalins de bons verres stables thermiquement. Le ZnO joue le rôle d'un oxyde modificateur (comme les oxydes alcalins) par contre le MoO_3 , pourra jouer un double rôle : oxyde modificateur et

oxyde formateur. Ce travail, paraît donc très intéressant et les points suivants feront l'objectif de ce travail:

- 1- Vérifier l'effet des alcalins mixtes sur les propriétés physiques des verres d'antimoine.
- 2- Explorer l'effet d'alcalin mixte sur des propriétés physiques non connues telles que : Dilatation thermique, température de transition vitreuse, densité, indice de réfraction, microdureté, capacité calorifique.
- 3- Voir si l'effet a un rapport sur la nature du troisième composé des verres ternaires élaborés à savoir le ZnO ou MoO₃.

Notant que ce travail a été exploré pour la première fois tant sur les verres d'antimoine et ou sur d'autres propriétés physiques non exploré jusqu'à nos jours d'après notre recherche bibliographique.

Nous présenterons tout d'abord les résultats d'analyses thermiques menées sur ces échantillons et plus particulièrement l'évolution de température de transition vitreuse, le coefficient de dilatation thermique, la capacité calorifique C_p , les propriétés mécaniques particulièrement la micro dureté Vickers, ainsi que les propriétés physiques telles que la densité, l'indice de réfraction et la transmission dans le domaine ultraviolet-visible et aussi l'énergie du gap optique.

III.2-Synthèse des verres.

III.2-1-Produit de départ:

Les produits de départ utilisés sont des produits commerciaux en poudre, l'oxyde d'antimoine Sb_2O_3 et l'oxyde molybdène MoO_3 et l'oxyde de zinc ZnO , et les carbonate de sodium Na_2CO_3 , de lithium Li_2CO_3 et de potassium K_2CO_3 . La pureté et la provenance des produits en poudres sont présentées dans le tableau III-1:

Produit commercial	Pureté %
Sb_2O_3	97
MoO_3	98
Na_2CO_3	99.8
Li_2CO_3	97
K_2CO_3	97

Tableau III-1. Détail des produits utilisés pour la synthèse des verres.

III.2-2-Choix de creuset.

La synthèse des verres à base d'oxyde d'antimoine est effectuée généralement dans plusieurs types de creusets notamment:

- Tubes de silice pure.
- Tubes de verres sodocalciques.
- Tubes de carbone vitreux.
- Tubes en alumine.

Dans tous les cas, le creuset utilisé doit avoir une bonne tenue chimique. L'emploi de creuset en platine a donc été écarté en raison de sa réactivité avec l'antimoine [1].

III.2-3-Mode opératoire:

L'oxyde d'antimoine et les oxydes sont pesés selon les compositions choisies et mixés dans des creusets de verre sodocalcique. Un mélange de 2.8g est effectué dans la plupart de synthèse des verres. L'erreur commise sur les pesées étant 1 mg. Les composés alcalins ajoutés sont sous forme de carbonate qui donnent lieu à des composés oxydes par libération de dioxyde de carbone lors de la fusion du verre. Le

creuset est porté à une hauteur à proximité d'une flamme d'un bec benzène à une température voisinant 800°C (mesurée par thermocouple). Lors de la synthèse, le dégagement de CO₂ est parfois brusque lorsque le mélange contient de fortes proportions de composés carbonatés ce qui oblige à manier avec précaution. Le temps de chauffe de trios (03) minutes est compté dès que la fusion du bain est visible à travers le creuset, cela permet l'homogénéisation du fondu et la disparition des bulles d'air visibles (causées certainement par le dégagement du CO₂). Le fondu est ensuite coulé sur une plaque de laiton. Un temps d'homogénéisation supérieur à 3 minutes risque de provoquer la vaporisation de Sb₂O₃ [1].

Le fondu est coulé dans un moule en laiton préchauffée à une température voisinant la température de transition vitreuse (T_g -10°C), suivi immédiatement d'un recuit d'environ 2-3 h à cette même température pour relaxer les contraintes thermiques infligées aux matériaux. Le verre obtenu est sous forme de disque de 3-5 mm d'épaisseur et de 15 à 20 mm de diamètre.

Les verres obtenus sont illustrés sur les photos de la figure III-1. Nous pouvons remarquer déjà que les verres sont de couleur jaunâtre. Les verres contenant MoO₃ ont une couleur jaune-orange tandis que les verres contenant le ZnO ont une couleur jaune-verte. On remarque aussi que les verres n'ont pas tous exactement la même couleur, puisque l'oxyde de molybdène fait diminuer l'énergie du gap du verre, donc il y a un déplacement de la longueur d'onde de coupure vers les grandes longueurs d'ondes, comme on le verra lors de l'étude des spectres d'absorption dans le domaine UV-Visible.



x=0 Li₂O 5 10 15 20

Verres 60Sb₂O₃-(20-x)Na₂O-xLi₂O-20MoO₃



x= 0 Li₂O 5 10 15 20

Verres 60Sb₂O₃-(20-x)K₂O-xLi₂O-20MoO₃



x= 0 Na₂O 5 10 15 20

Verres 70Sb₂O₃-(20-x)K₂O-xNa₂O-10ZnO

Figure III-1 : Photos des verres élaborés

Nous présenterons les résultats obtenus par la famille de verres, c.a.d les familles des verres contenant l'oxyde de molybdène ensuite la famille des verres contenant l'oxyde de zinc.

III.3-Propriétés physiques mesurées des verres:

III.3-1-Système 60Sb₂O₃-20MoO₃-20M₂O:

III.3-1-1-Evolution de la température de transition vitreuse T_g :

a) Mesures par DSC

Nous avons fait les mesures de T_g par deux méthodes. Il s'agit de la technique de DSC qui est usuellement utilisée pour les verres et pour faire une comparaison, nous avons opté pour mesurer les T_g tout en faisant les mesures de dilatation thermiques des verres. Une illustration des courbes de DSC des verres 60Sb₂O₃-20MoO₃-(20-x) Li₂O-xNa₂O est représentée sur la figure III.2. Les variations de T_g en fonction des oxydes alcalins Na₂O ou K₂O substituant Li₂O sont regroupées sur le tableau III.2.

On remarque que l'augmentation de la teneur de l'oxyde alcalin (M₂O M=Na ou K au dépend de Li) fait diminuer T_g. La température de transition vitreuse présente un minimum pour une teneur de (10% pour les deux oxydes alcalins Na₂O et K₂O) lorsque on fait la substitution de l'oxyde Li₂O par l'oxyde M₂O (M: Na ou K).

Cette observation est bien visible sur la figure III.3 pour le cas des verres $60\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{MoO}_3\text{-(}20\text{-x) Li}_2\text{O-xM}_2\text{O}$. lorsque le rayon ionique de l'élément alcalin augmente, le champ de force devient plus petit, ainsi les liaisons Li-O dans le réseau de verre sont plus fortes que les liaisons (Na-O et K-O) et alors T_g diminue [2], l'augmentation de teneur d'oxyde alcalin (M_2O) diminue la force globale du réseau de verre par formation de faible liaisons (Sb-O-M^+) [3], mais à partir de ($x > 10\%$) on remarque que la température de transition vitreuse augmente ce qui est attribué probablement à l'effet d'alcalin mixte (MAE).

Teneur d'oxyde alcalin (%)	T_g (°C)	
	$60\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{MoO}_3\text{-(}20\text{-x) Li}_2\text{O-xK}_2\text{O}$	$60\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{MoO}_3\text{-(}20\text{-x) Li}_2\text{O-xNa}_2\text{O}$
0	290,58	290,58
5	-	284,06
10	278,5	282,04
15	285,8	287
20	294,18	288,5

Tableau III-2 : Températures de transitions vitreuses des verres $60\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{MoO}_3\text{-(}20\text{-x) Li}_2\text{O-xNa}_2\text{O}$ et $60\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{MoO}_3\text{-(}20\text{-x) Li}_2\text{O-xK}_2\text{O}$.

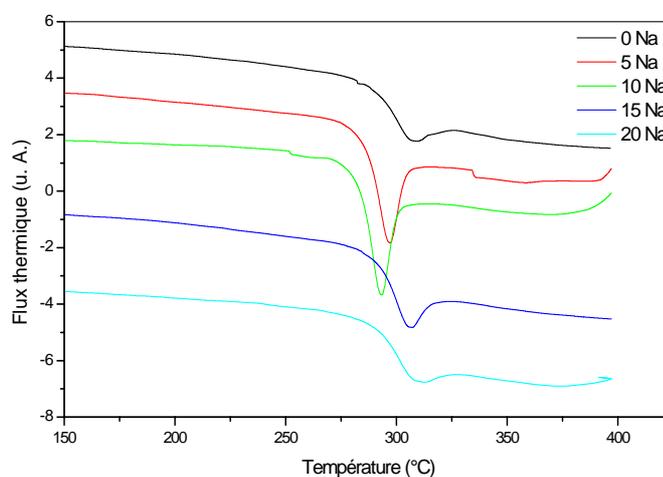


Figure III-2 : Courbes de DSC des verres $60\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{MoO}_3\text{-(}20\text{-x) Li}_2\text{O-xNa}_2\text{O}$.

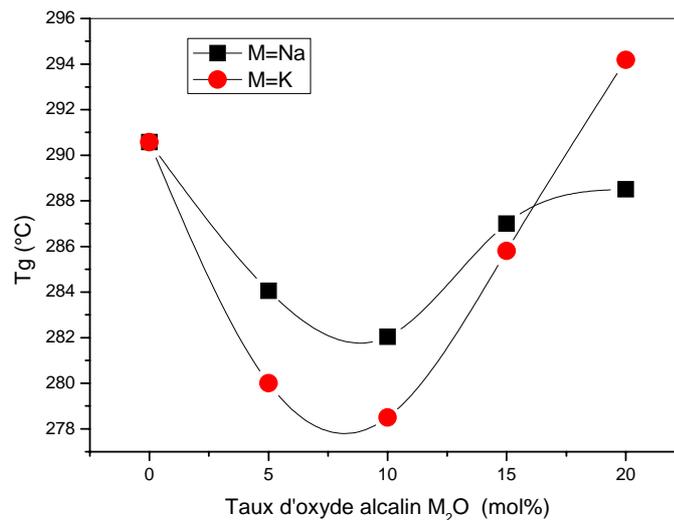


Figure III-3 : Evolution de la température de transition vitreuse T_g en fonction de la teneur en M_2O dans les verres $60Sb_2O_3-20MoO_3-(20-x)Li_2O-xM_2O$.

b) Mesures par TMA (Dilatometrie)

Certes, les mesures de la température de transition des verres T_g par la méthode de TMA ne donnent jamais les mêmes valeurs que celles mesurées par DSC. Cela revient au fait que le phénomène utilisé dans les deux techniques n'est pas le même. Dans la technique du TMA, la mesure est basée sur le phénomène de dilatation et la mesure de l'accroissement de la taille du verre dans une direction linéaire sous l'effet de l'augmentation de la température. A une certaine température (T_g du verre), le verre devient dans un état de liquide surfondu et à cet instant on observe une augmentation de la dilatation du verre due essentiellement à la relaxation structurale causée par la diminution de la viscosité du verre. Par contre, dans la technique de DSC, en faisant augmenter la température du four, le phénomène de mesure consiste à relever la différence de chaleur entre la cellule contenant l'échantillon de verre et la cellule de référence (généralement laissé vide). A une certaine température (T_g), le verre évidemment entre dans l'état de liquide surfondu et flux de chaleur absorbé (phénomène endothermique) est due essentiellement à l'excès d'énergie emmagasiné par le verre durant sa formation à partir de l'état liquide.

Evidemment, les mesures de T_g ne seront pas exactement les mêmes, toute fois que le phénomène de la température de transition vitreuse se produit dans les deux cas dans un intervalle de $10^\circ C$. Tout en signalant que les valeurs de T_g mesurées par TMA sont toujours plus basses que ceux mesurées par DSC.

Les mesures de Tg des verres sont regroupées dans le tableau III-3. Les variations de Tg des verres lors de la substitution des oxydes alcalins sont illustrées dans la figure III-4. On voit clairement que les valeurs de Tg des verres suivent pratiquement les mêmes variations que ceux mesurés par DSC, sauf que les minimums observés sont exactement dans une teneur de 15% de l'oxyde alcalin Na₂O ou K₂O en faisant la substitution avec Li₂O.

Teneur d'oxyde alcalin (%)	Tg (°C)	
	60Sb ₂ O ₃ -20MoO ₃ -(20-x) Li ₂ O-xK ₂ O	60Sb ₂ O ₃ -20MoO ₃ -(20-x) Li ₂ O-xNa ₂ O
0	277,21	277,21
5	276,21	276,67
10	272,98	271,92
15	271,60	269,00
20	273,87	270,80

Tableau III-3 : Températures de transitions vitreuses des verres 60Sb₂O₃-20MoO₃-(20-x) Li₂O-xNa₂O et 60Sb₂O₃-20MoO₃-(20-x) Li₂O-xK₂O.

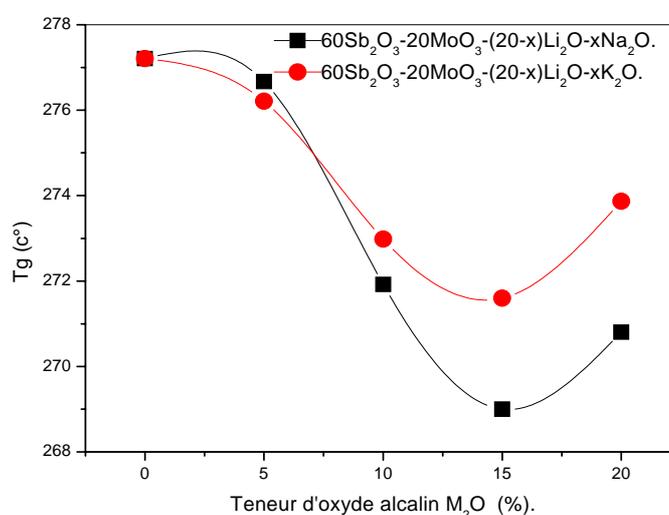


Figure III-4 : Evolution de la température de transition vitreuse Tg en fonction de la teneur en M₂O (x %) dans les verres 60Sb₂O₃-20MoO₃-(20-x) Li₂O-xM₂O.

II.3-1-2-Coefficient de dilatation thermique:

Les valeurs du coefficient de dilatation thermique linéaire des verres sont présentées sur le tableau III-4 et illustrée sur la figure III-5, pour les deux compositions vitreuses étudiées. Le coefficient de dilatation thermique linéaire (CTE) du verre augmente lorsque la teneur d'oxyde alcalin (M₂O) augmente. CTE présente

un maximum pour une teneur de (15%), mais il diminue a partir de la teneur supérieur (>15%). Lorsqu'on fait la substitution de l'ion Li^+ par l'ion M^+ (M^+ : Na^+ , K^+), le rayon ionique augmente et le champ de force diminue ($F_s = z_c / (r_c + r_o)^2$). CTE est alors influencé par l'interaction des cations avec l'oxygène non pontant (NBO) [2,4], mais a partir de ($x > 15$) on remarque que le coefficient de dilatation thermique diminue c'est probablement en raison de l'effet d'alcalin mixte (MAE).

Teneur d'oxyde alcalin (%)	CTE (10^{-6} K^{-1}) 60Sb ₂ O ₃ -20MoO ₃ - (20-x) Li ₂ O-xNa ₂ O	CTE (10^{-6} K^{-1}) 60Sb ₂ O ₃ -20MoO ₃ - (20-x) Li ₂ O-xK ₂ O
0	19	19
5	20,4	19,5
10	21,3	19,8
15	23,1	21,1
20	22,7	19,6

Tableau III-4 : Valeurs du coefficient de dilatation thermique CTE des verres 60Sb₂O₃-20MoO₃-(20-x) Li₂O-xNa₂O et 60Sb₂O₃-20MoO₃-(20-x) Li₂O-xK₂O.

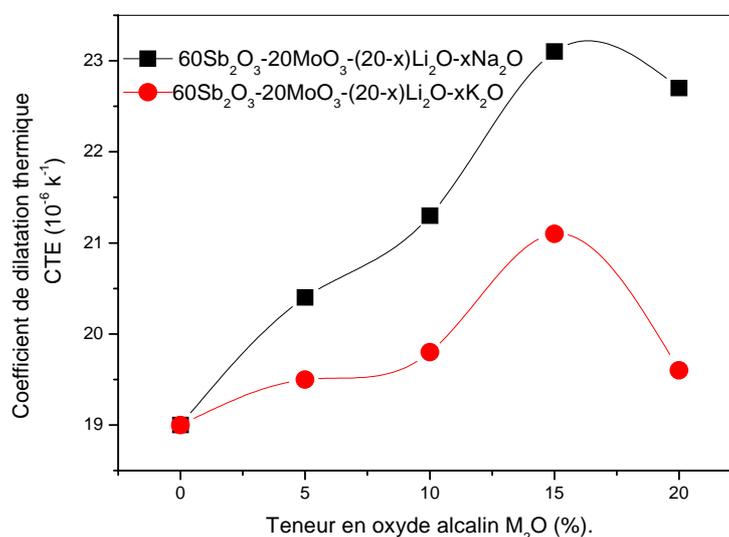


Figure III-5: Evolution du coefficient de dilatation thermique en fonction de la teneur de M₂O (x%).

Sur le tableau III.5, nous avons calculé la valeur de $\alpha \cdot T_g^2$ qui est une relation expérimentale donnant la variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température de transition vitreuse calculée par la méthode du dilatomètre. Cette valeur a été trouvée généralement constante. Elle stipule que pour un verre la

température de transition vitreuse est inversement proportionnelle à la dilatation thermique. Cela pourra être expliqué par le fait que la température de transition vitreuse donne une idée sur la rigidité du verre. Un verre est plus rigide autant que sa T_g est plus haute. L'exemple des verres de silices qui ont des T_g supérieure à 700°C , par contre ils ont une faible dilatation thermique. La dilatation est moins prononcée lorsque la structure du verre est plus rigide.

Teneur en oxyde alcalin (%)	$\alpha.T_g^2(\text{K})$ 60Sb ₂ O ₃ -20MoO ₃ - (20-x) Li ₂ O-xK ₂ O	$\alpha.T_g^2(\text{K})$ 60Sb ₂ O ₃ -20MoO ₃ - (20-x) Li ₂ O-xNa ₂ O
0	5,75	5,75
5	5,88	6,16
10	5,90	6,32
15	6,25	6,78
20	5,86	6,71
	Valeur moyenne 5.93	Valeur moyenne 6.34

Tableau III-5 : Valeurs de $\alpha.T_g^2$ des verres 60Sb₂O₃-20MoO₃-(20-x) Li₂O-xNa₂O et 60Sb₂O₃-20MoO₃-(20-x) Li₂O-xK₂O.

D'après les valeurs de $\alpha.T_g^2$, illustrée sur la figure III.6, on pourra voir clairement qu'elles sont trouvées pratiquement peu variables. Nous avons trouvé une valeur moyenne $\alpha.T_g^2=5.93$ pour les verres de la composition 60Sb₂O₃-20MoO₃-(20-x) Li₂O-xK₂O et $\alpha.T_g^2=6.71$ pour les verres 60Sb₂O₃-20MoO₃-(20-x) Li₂O-xNa₂O.

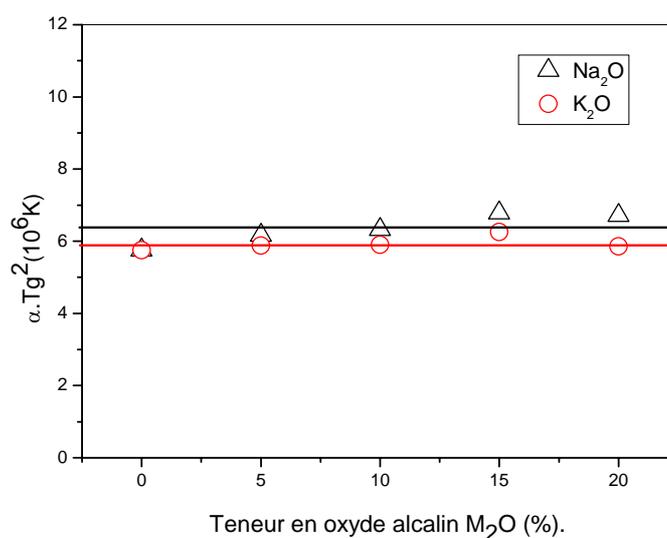


Figure III.6 : Valeurs de $\alpha.T_g^2$ en fonction de la teneur de l'oxyde alcalin M_2O .

II.3-1-3-L'indice de réfraction:

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un microscope optique. La figure III-3 représente l'évolution de l'indice de réfraction en fonction de la teneur d'oxyde l'alcalin (M_2O) (M:Na, K). Dans ce système l'indice de réfraction diminue avec l'augmentation de la teneur d'oxyde l'alcalin.

Les résultats prouvent que les valeurs les plus élevées de l'indice de réfraction ont été obtenues quand le lithium a été incorporé aux verres d'antimoine. La tendance observée suggère une augmentation de l'indice de réfraction avec une diminution des rayons ioniques ou une augmentation de force de champ.

L'indice de réfraction linéaire (n) est relié avec la polarisabilité électronique (α_e) et le volume molaire (V_m) par équation de Lorentz -Lorenz [5].

$$n = \left(\frac{1 + 2 \frac{4 \pi N_A \alpha_e}{3 V_m}}{1 - \frac{4 \pi N_A \alpha_e}{3 V_m}} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Où N_A représente le nombre d'Avogadro.

Cette équation indique que l'indice de réfraction augmente avec l'augmentation du terme $\left(\frac{\alpha_e}{V_m} \right)$. Puisque la polarisabilité (α_e) augmente avec la taille d'ion, on s'attend à ce que pour le groupe IA de la table périodique l'indice de réfraction devrait augmenter avec l'augmentation du nombre atomique du Li au K. Cependant, les données expérimentales montrent une tendance opposée, l'indice de réfraction diminue. Un tel comportement suggère que le volume molaire augmente plus rapidement que la polarisabilité électronique, et par conséquent le terme $\left(\frac{\alpha_e}{V_m} \right)$ diminue. Ceci explique pourquoi l'indice de réfraction est plus grand quand le Li est incorporé au verre d'antimoine. Les résultats précédents n'indiquent aucun effet d'alcalin mixte.

Teneur d'oxyde alcalin (%)	n ($60\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{MoO}_3-(20-x)\text{Li}_2\text{O}-x\text{Na}_2\text{O}$)	n ($60\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{MoO}_3-(20-x)\text{Li}_2\text{O}-x\text{K}_2\text{O}$)
0	2.0210	2.0197
5	2.0160	2.0132
10	2.0089	2.0018
15	2.0029	1.9965
20	1.9985	1.9789

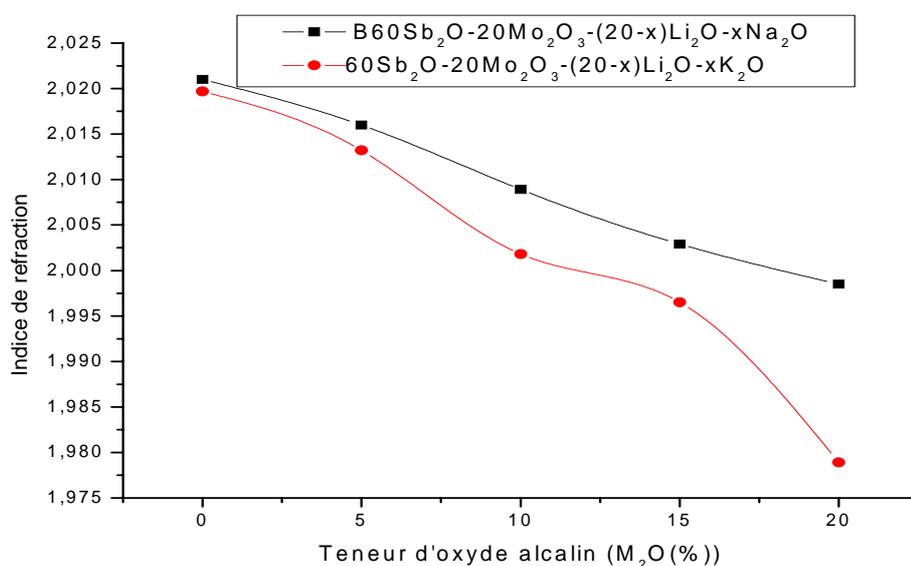


Figure III-3 : Evolution de l'indice de réfraction en fonction de la teneur d'oxyde alcalin M_2O (%).

II.3-1-4-La densité:

Les résultats obtenus sont illustrés par la figure III-4-a, dans le système $[60\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{MoO}_3-(20-x)\text{Li}_2\text{O}-x\text{Na}_2\text{O}]$, l'augmentation monotone de la densité avec l'addition du deuxième oxyde alcalin (Na_2O) n'indique aucun changement crucial de la topologie du réseau de verre dans le système étudié [6,7]. La substitution des atomes légers (Li) par des atomes plus lourds (Na) [8]. Mais pour le système $[60\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{MoO}_3-(20-x)\text{Li}_2\text{O}-x\text{K}_2\text{O}]$ on remarque que la densité augmente avec l'augmentation de la teneur de (K_2O) et atteint un maximum ($x = 15$), le nombre des atomes de K augmente et le nombre des atomes de Li diminue. Car les atomes de K sont plus lourds que le Li, la densité devrait augmenter, mais la densité diminue probablement en raison de l'effet d'alcalin mixte MAE [9].

Teneur en oxyde alcalin (%)	60Sb-20Mo-(20-x)Li-xNa		60Sb-20Mo-(20-x)Li-xK	
	ρ (gcm ⁻³)	V_m (cm ³)	ρ (gcm ⁻³)	V_m (cm ³)
0	4,40	47.65	4,58	48.54
5	4,47	47.21	4,62	47.41
10	4,59	46.40	4,67	46.30
15	4,62	46.39	4,73	44.98
20	4,70	45.95	4,69	44.68

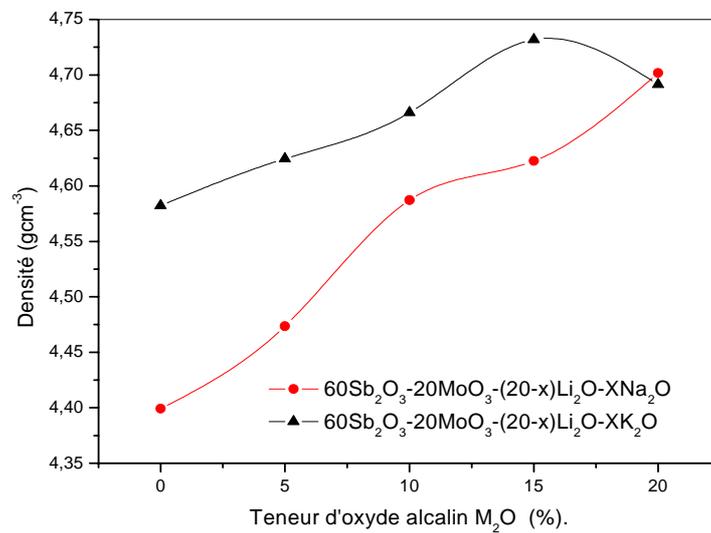


Figure III-4-a: Evolution de la densité de matrice $60\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{MoO}_3-(20-x)\text{Li}_2\text{O}-x\text{M}_2\text{O}$ en fonction de la teneur d'oxyde alcalin $\text{M}_2\text{O}(x\%)$.

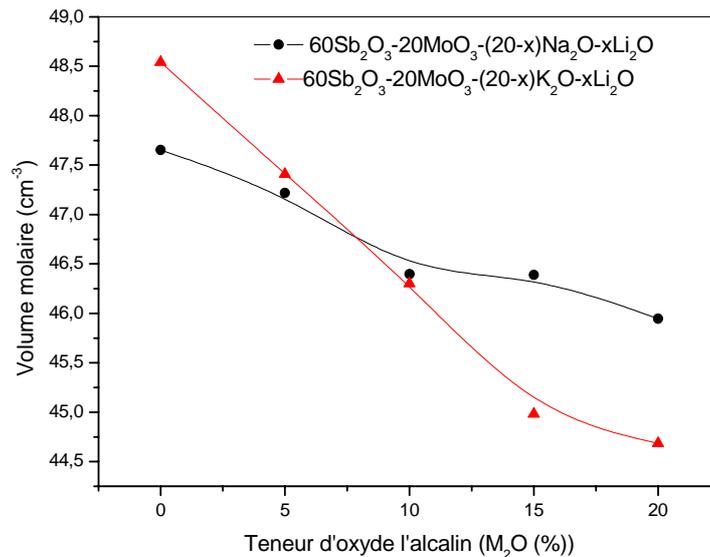


Figure III-4-b: Variation du volume molaire en fonction de la teneur d'oxyde alcalin M₂O(%).

II.3-1-5-La mirodureté:

Les mesures de micro dureté ont été effectuées par un microduremètre Zwich –Roelle indentec à lecture directe. La charge appliquée est de 25g et la durée de l'indentation est de 10 secondes. Une valeur moyenne de dureté Vickers est calculée à partir plusieurs mesures faites sur deux faces parfaitement planes. De plus, le microduremètre donne l'erreur commise sur chaque mesure de dureté.

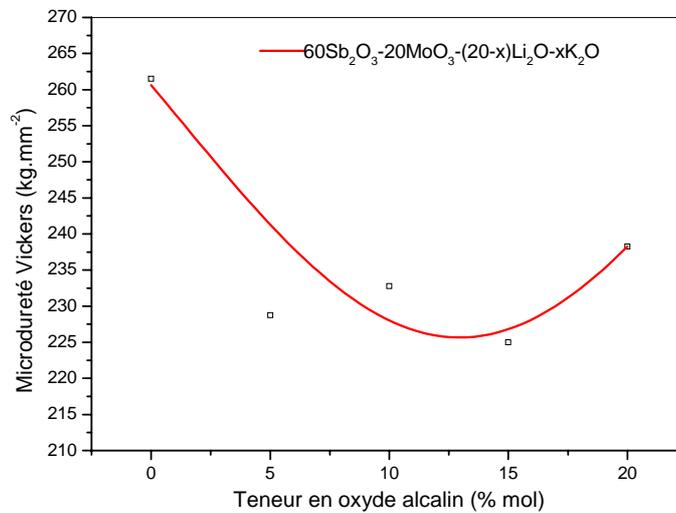
Sur le tableau III-7, on y trouve les valeurs de la microdureté des verres. Tandis que sur la figure III-5, on présente l'évolution de la micro dureté Vickers en fonction de la teneur de l'oxyde alcalin (Na₂O ou K₂O). On remarque que la microdureté de verre diminue et atteint une valeur minimale lorsque le taux de l'oxyde alcalin (Na₂O ou K₂O) augmente et atteint 10% (% mol.).

L'évolution de microdureté Vickers de ces verres est illustrée dans la figure-III, On remarque que l'augmentation de la teneur de l'oxyde alcalin (M₂O) diminue la micro dureté. La dureté Vickers présente un minimum pour une teneur de (10%) pour l'oxyde (Na₂O), mais deux minimums pour l'oxyde (K₂O). La diminution de micro dureté (rigidité) est témoin du manque de consolidation de la connexion entre les polyèdres qui constitue le réseau (polymérisation du réseau) [10,11]. La substitution d'oxyde Li₂O par l'oxyde M₂O (M: Na , K) le rayon ionique augmente et le champ de force devient plus petit , ainsi les liaisons Li-O dans le réseau de verre plus forts que

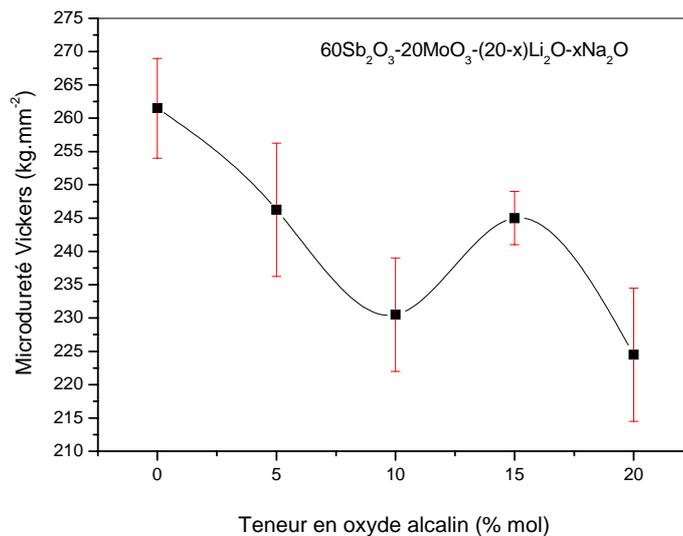
les liaisons (Na-O et K-O) et alors la rigidité diminue [2], mais à partir de (x >10) pour l'oxyde (Na₂O) et (x>15) pour l'oxyde (K₂O), on remarque que la micro dureté Vickers augmente c'est probablement en raison de l'effet d'alcalin mixte (MAE).

Teneur d'oxyde alcalin (%)	Dureté Hv (60Sb ₂ O ₃ -20MoO ₃ -(20-x) Li ₂ O-xNa ₂ O) [kgmm ⁻²]	Dureté Hv (60Sb ₂ O ₃ -20MoO ₃ -(20-x) Li ₂ O-xK ₂ O) [kgmm ⁻²]
0	261,5 ± 7,5	261,5 ± 6.5
5	246,3 ± 10	228,8 ± 13,5
10	230,5 ± 8,5	232,8 ± 12
15	245.0 ± 4	225.0 ± 5
20	224,5 ± 10	238,3 ± 0,5

Tableau III-5: Valeurs de la microdureté en fonction des oxydes alcalins M₂O.

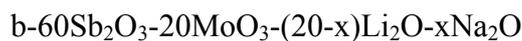
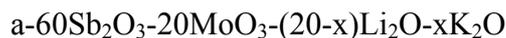


(a)



(b)

Figure III-5: Evolution de la microdureté en fonction de la teneur d'oxyde alcalin M_2O (x %).



II.3-1-6-Transmission UV- Visible:

Les courbes de transmission des verres dans le domaine UV-Visible sont tracées dans figure III-6-a et figure III-7-a pour les deux matrices vitreuses. La transparence des échantillons dépend de la composition du verre. 72.50% au maximum de lumière a été obtenu pour ces verres. Ce pourcentage est du surtout a l'indice de réfraction des verres d'antimoine qui est environ a 2.

On constate que la limite de la frontière de transmission dans le domaine UV-Visible dépend de la teneur en oxyde alcalin. L'augmentation de la teneur d'oxyde alcalin (M_2O) repousse la limite de transmission vers les plus hautes longueurs d'ondes. Cette incorporation a donc pour effet d'augmenter l'énergie bande gap entre les bandes de conduction et les bandes de valences de la matrice vitreuse. La substitution d'élément électronégatif (Li) par un élément électropositif (Na) pour la série ($60Sb_2O_3-20MoO_3-(20-x)Li_2O-xNa_2O$), et (Li) par (K) pour la série ($60Sb_2O_3-20MoO_3-(20-x)Li_2O-xK_2O$), provoque une augmentation de la bande interdite optique [12]. L'analyse des spectres d'absorption optique on trouve que la limite d'absorption optique n'est pas brusquement définie dans les verres étudiés, qui indiquent clairement la nature amorphe [13].

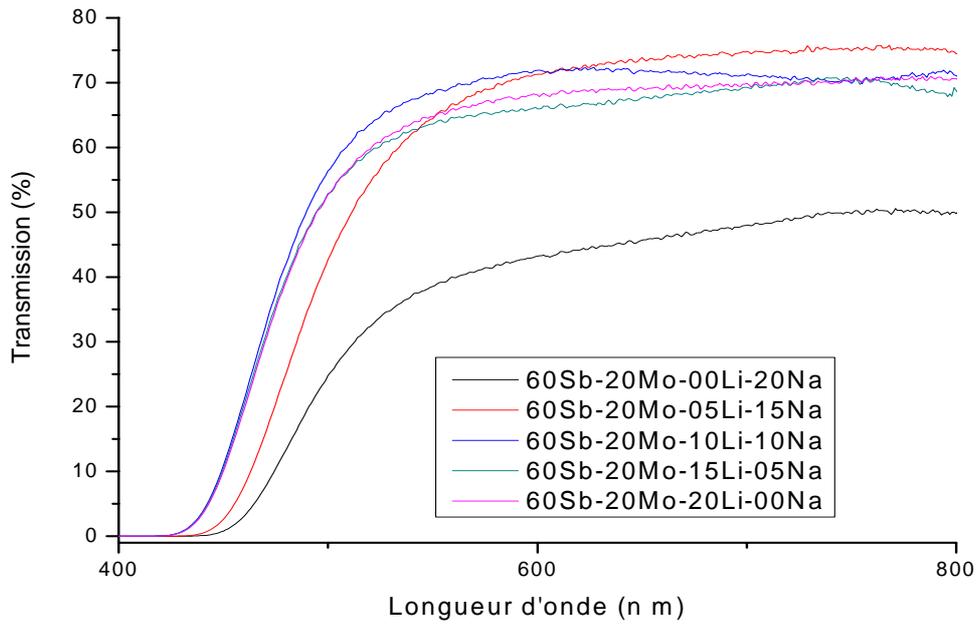
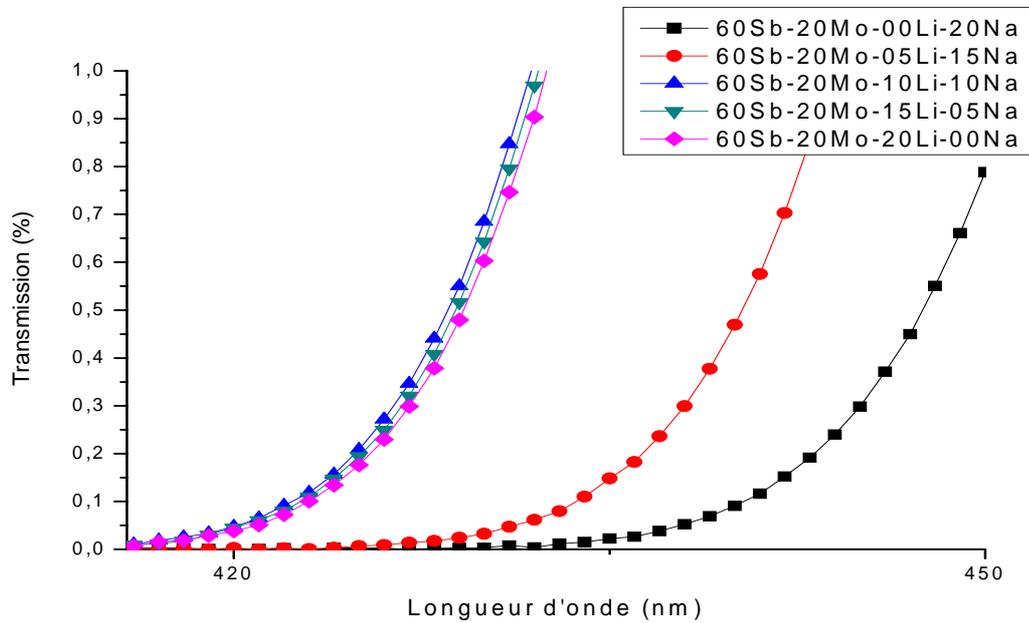


Figure III-6-a: Evolution de transmission de la lumière UV-Visible du verre ($60\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{MoO}_3-(20-x)\text{Li}_2\text{O}-x\text{Na}_2\text{O}$) en fonction de la teneur de (Na_2O).



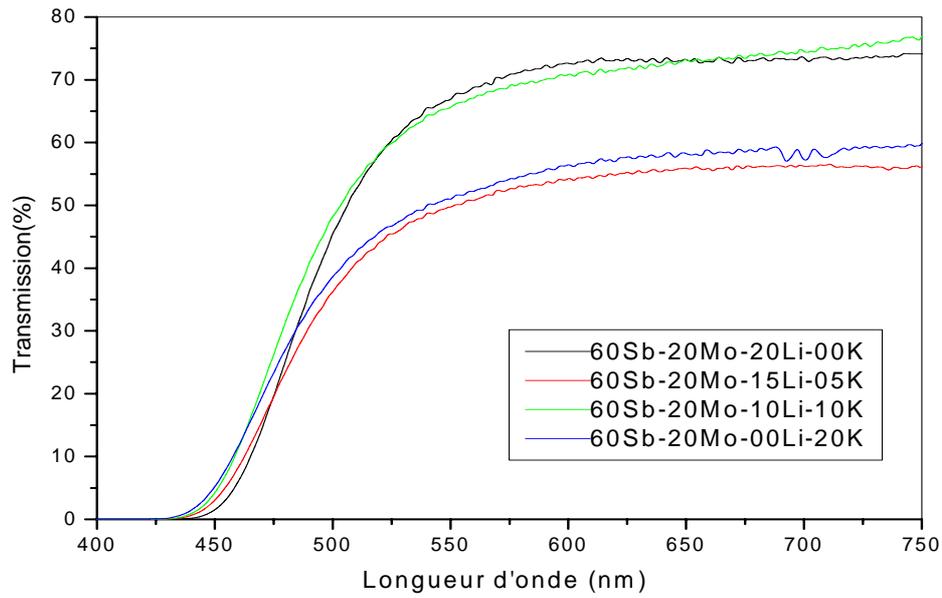
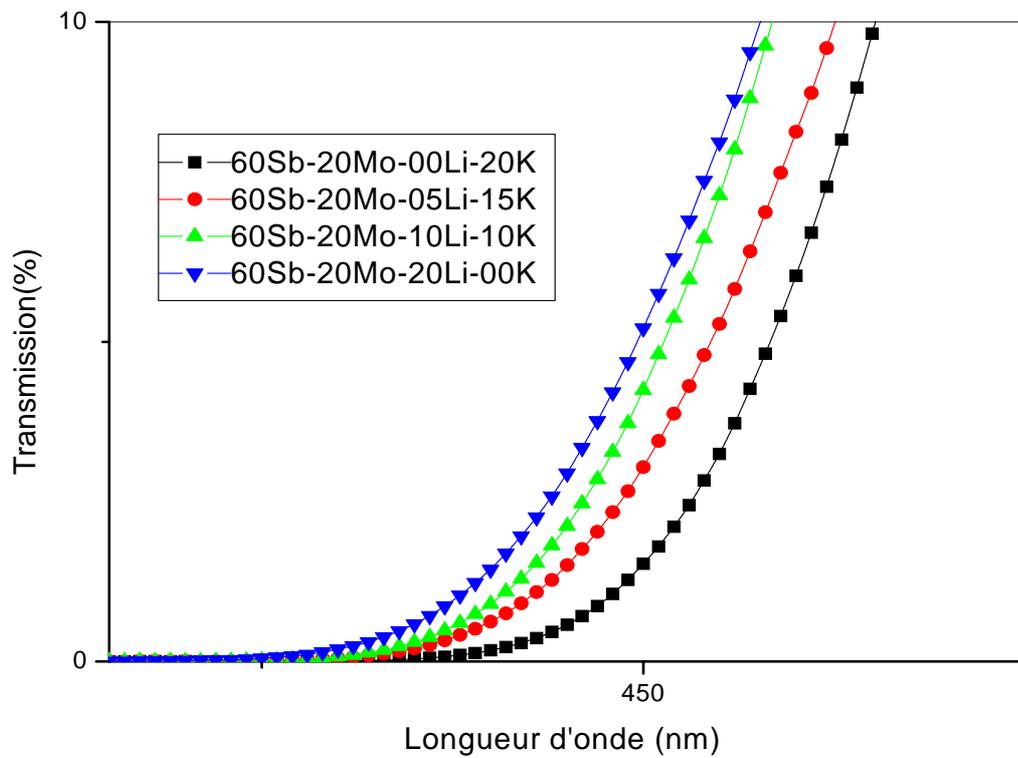


Figure III-7-a: Evolution de transmission de la lumière UV-Visible du verre ($60\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{MoO}_3-(20-x)\text{Li}_2\text{O}-x\text{K}_2\text{O}$) en fonction de la teneur de (K_2O).



II.3-3-Systeme $70\text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{ZnO}-(20-x)\text{Na}_2\text{O}-x\text{K}_2\text{O}$:

II.3-3-1-Evolution de la température de transition vitreuse T_g :

L'évolution de température de transition vitreuse T_g de ces verres est présentée dans la figure III-8-a et figure III-8-b, On remarque que l'augmentation de teneur de l'oxyde (K_2O) diminue T_g . La température de transition présente un minimum pour une teneur de (10%). La substitution d'oxyde sodium (Na_2O) par l'oxyde potassium (K_2O) le rayon ionique augmente et le champ de force devient plus petit, ainsi les liaisons $\text{Na}-\text{O}$ dans le réseau de verre plus forts que les liaisons $\text{K}-\text{O}$ et alors T_g diminue [2], mais à partir de ($x > 10$) on remarque que la température de transition vitreuse augmente c'est probablement en raison de l'effet d'alcalin mixte (MAE).

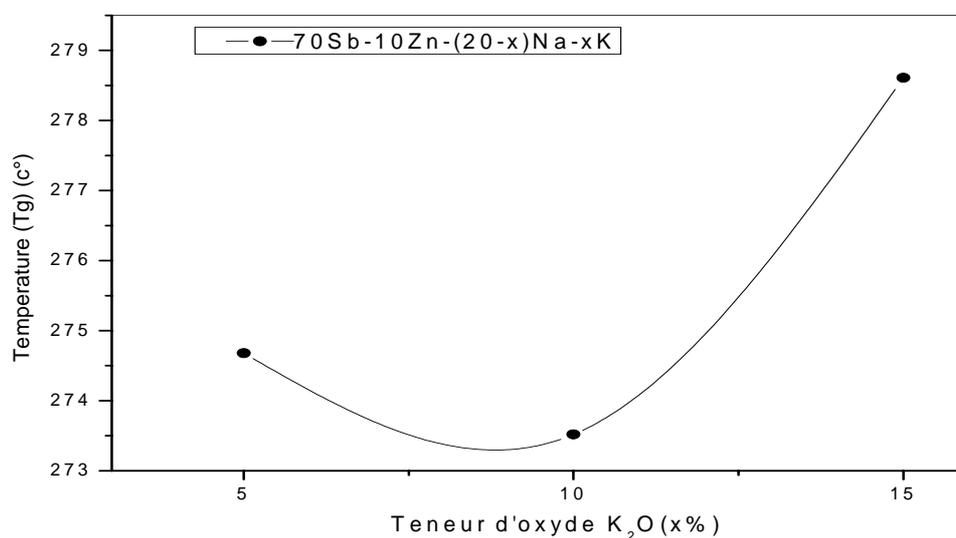


Figure III-8-a: Evolution de la température de transition vitreuse T_g en fonction de la teneur de (K_2O). (mesuré par dilatomètre).

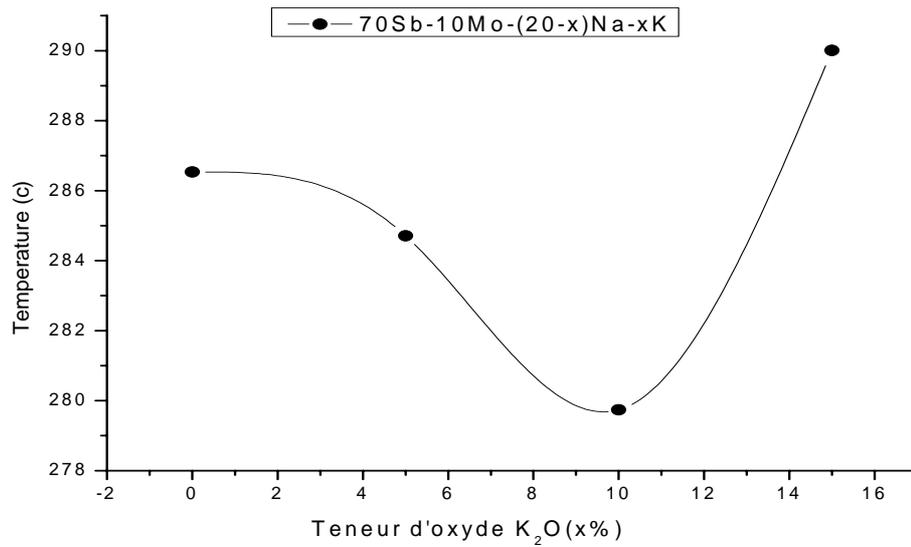


Figure III-8-b: Evolution de la température de transition vitreuse Tg en fonction de la teneur de (K₂O). (mesuré par DCS).

II.3-3-2-Coefficient de dilatation thermique:

Les valeurs du coefficient de dilatation thermique linéaire du verre sont présentées sur la figure III-9. Le coefficient de dilatation thermique linéaire (CTE) du verre diminue lorsque la teneur d'oxyde alcalin (K₂O) augmente. CTE présente un minimum pour une teneur de (10%), mais il augmente à partir de teneur supérieure (>10%). La substitution d'ion Na⁺ par l'ion K⁺ le rayon ionique augmente et le champ de force diminue ($F_s = z_c / (r_c + r_o)^2$), CTE est influencé par l'interaction des cations avec l'oxygène non pontant (NBO) [2,4], mais à partir de (x > 10) on remarque que le coefficient de dilatation thermique augmente. La diminution de CTE avec l'augmentation de la teneur d'oxyde de potassium (K₂O) c'est probablement en raison de l'effet d'alcalin mixte (MAE).

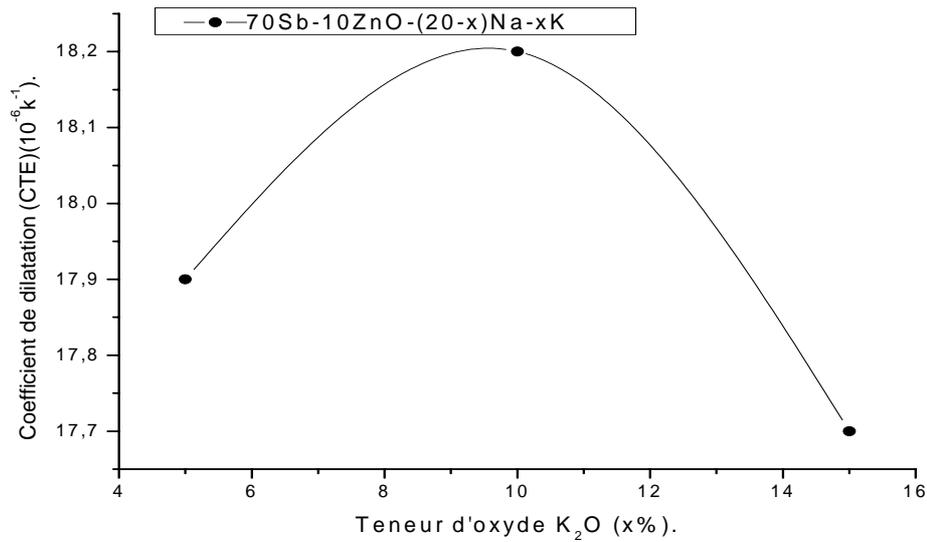


Figure III-9: Evolution du coefficient de dilatation thermique en fonction de la teneur de (K_2O).

II.3-3-4-La densité:

On remarque que la densité diminue initialement avec le teneur de (K_2O) jusqu'à ($x = 5$) et puis augmente est atteindre un maximum ($x = 10$) et ensuite diminutions avec l'augmentation du contenu de (K_2O), le nombre d'atomes de K augmente et le nombre d'atomes de Na diminue. Car les atomes de K sont plus lourds que le Na, la densité devrait augmenter continuellement avec l'augmentation du contenu de K_2O [8]. Mais probablement en raison d'effet d'alcalin mixte MAE [9].

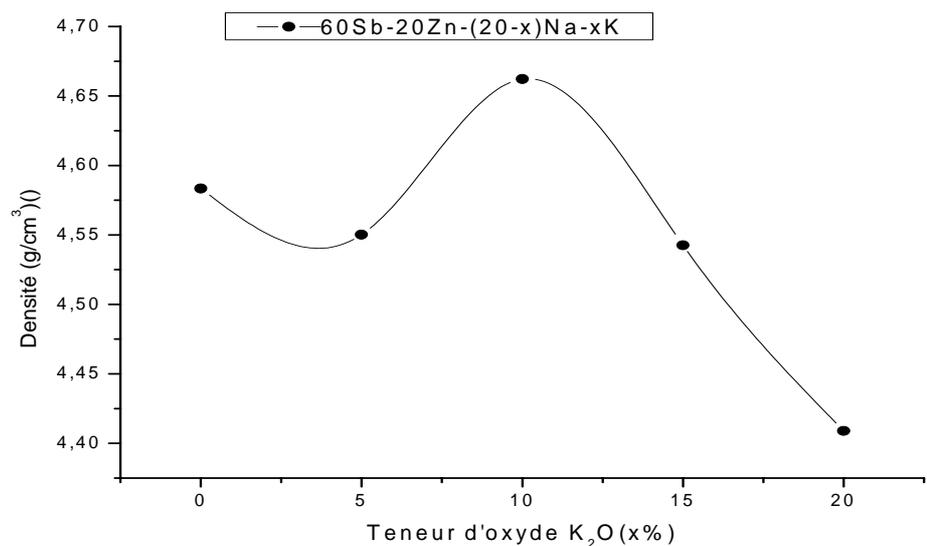


Figure III-10: Evolution de la densité en fonction de la teneur de (K_2O).

II.3-3-5-Transmission UV- Visible:

Les mêmes conclusions peuvent être tirées de la figure III-11 avec plus de transmission (78%).

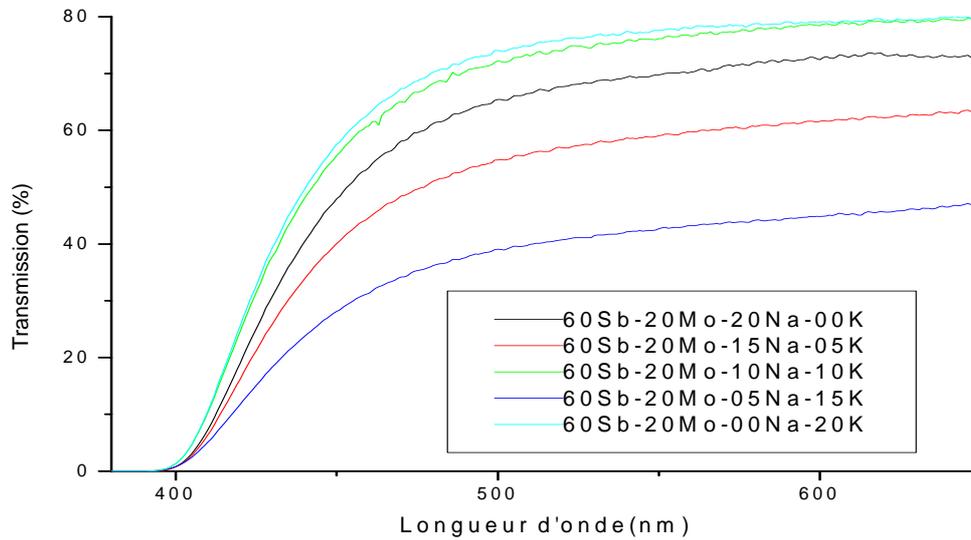
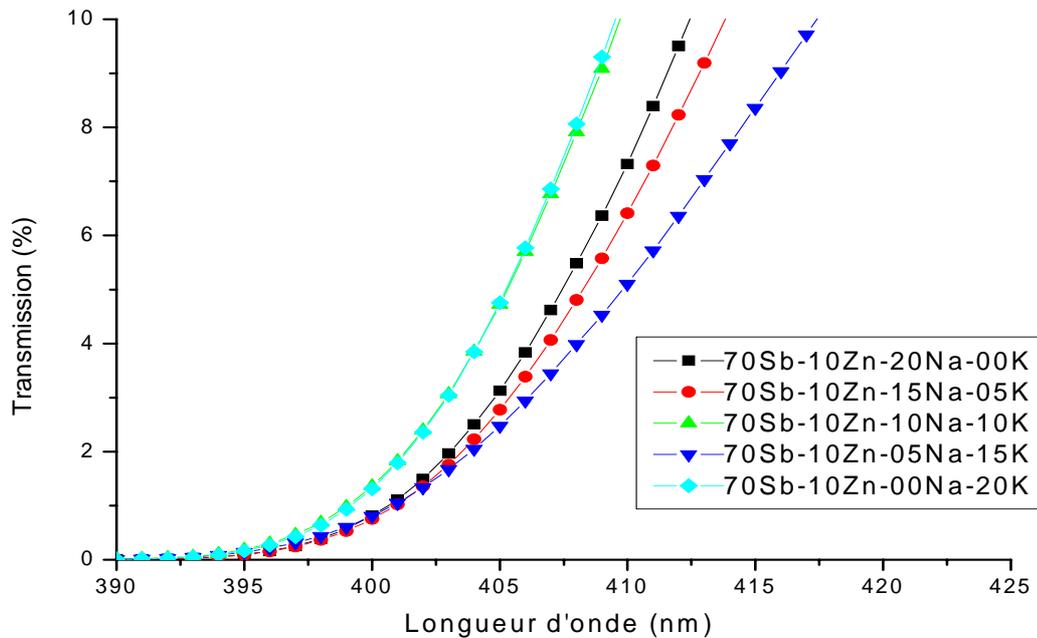


Figure III-11: Evolution de transmission de la lumière UV-Visible du verre ($70\text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{ZnO}-(20-x)\text{Na}_2\text{O}-x\text{K}_2\text{O}$) en fonction de la teneur de (K_2O).



III-3-3-6-La capacité calorifique:

La capacité calorifique du verre C_p à l'état solide et C_{pl} à l'état liquide sont généralement prises comme valeurs de C_p correspondant aux températures T_g et T_g' respectivement Figure III-12-a et b. Le tableau donne les valeurs de C_p et C_{pl} et ΔC_p , et le rapport C_{pl}/C_p pour les verres étudiés.

Les verres de silice et de germanium figurent parmi les verres à liquides durs (strong liquids) et possèdent les valeurs les plus basses de C_{pl}/C_p (égale à 1,1) et $\Delta C_p=16\text{j/mol.k}$ pour le verre $\text{Na}_2\text{O}-4\text{SiO}_2$ [14], d'autre part, les verres à base de ZrF_4 ou $\text{KNO}_3\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2$ ont des valeurs supérieures à 1.6 pour C_{pl}/C_p et 55j/mol.k pour ΔC_p [15]. Ces derniers verres ont des liaisons à caractère ionique ou métallique non directionnel et appartiennent à la catégorie des verres à liquides fragiles. D'une façon générale, l'ionicité des liaisons d'une structure vitreuse, puisqu'elles sont faibles que les liaisons covalentes, rend le verre plus fragile au sens d'Angell.

Les valeurs du ΔC_p et C_{pl}/C_p pour les verres $70\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}10\text{ZnO}\text{-}(20\text{-}x)\text{K}_2\text{O}\text{-}x\text{Na}_2\text{O}$ sont supérieures à 57.72j/mol.k et 1.5694. La base sur ces observations indique que les verres $70\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}10\text{ZnO}\text{-}(20\text{-}x)\text{K}_2\text{O}\text{-}x\text{Na}_2\text{O}$ sont considérée comme des verres à liquides fragiles.

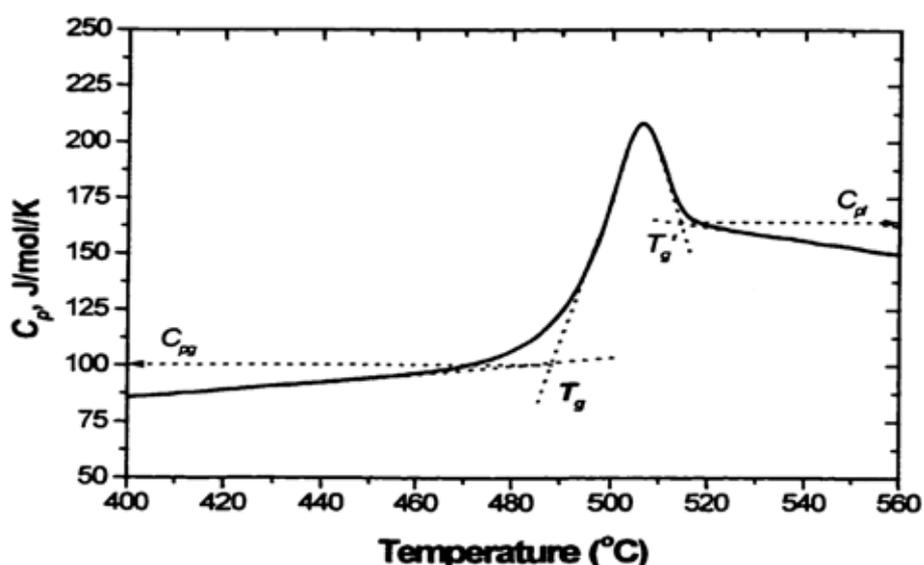


Figure III-12-a: Evolution de la capacité calorifique en fonction de la température.

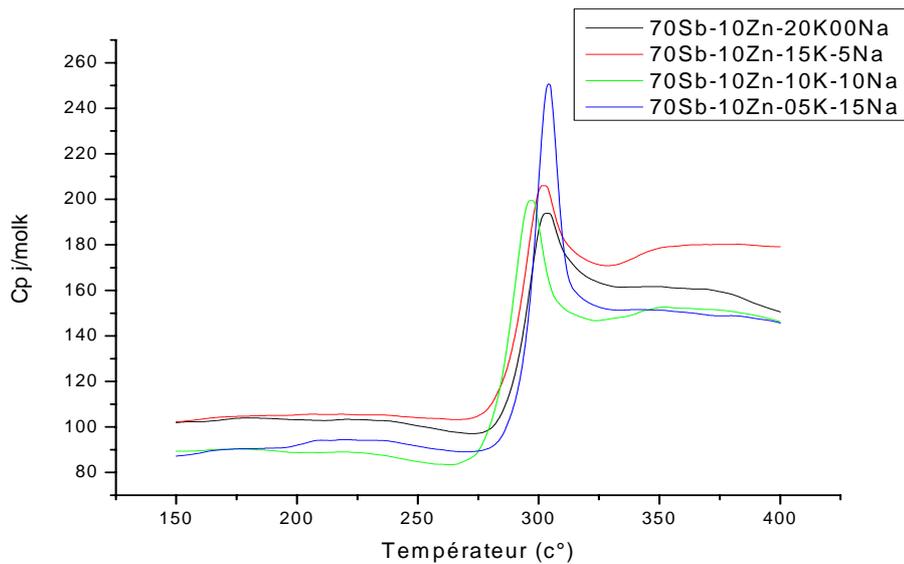


Figure III-12-b: Evolution de la capacité calorifique en fonction de la température pour les verres $70\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}10\text{ZnO}\text{-}(20\text{-}x)\text{K}_2\text{O}\text{-}x\text{Na}_2\text{O}$.

X	Cps	Cpl	Cpl-Cps	Cpl/Cps
5	103,9135	163,079769	59,1662686	1,56627291
10	106,1595	182,602833	76,4433328	1,71402088
15	89,7642	155,65202	65,8878204	1,71057727
20	94,7052	151,816224	57,1110238	1,60947445

Les valeurs du Cpl-Cps et Cpl / Cps des verres sont présentées sur la figure III-13 et figure III-14. Le Cpl-Cps et Cpl / Cps du verre augmente lorsque la teneur d'oxyde alcalin (K_2O) augmente. Cpl-Cps et Cpl / Cps présentent un maximum pour une teneur de (10%), mais il diminue à partir de teneur supérieure (>10%). La substitution d'oxyde Na_2O par l'oxyde K_2O , le rayon ionique augmente et les caractères ionique augmente et les liaisons devient plus ioniques, ce qui laisse Cpl-Cps et Cpl / Cps devrait augment, mais les paramètres Cpl-Cps et Cpl / Cps diminue probablement en raison de MAE.

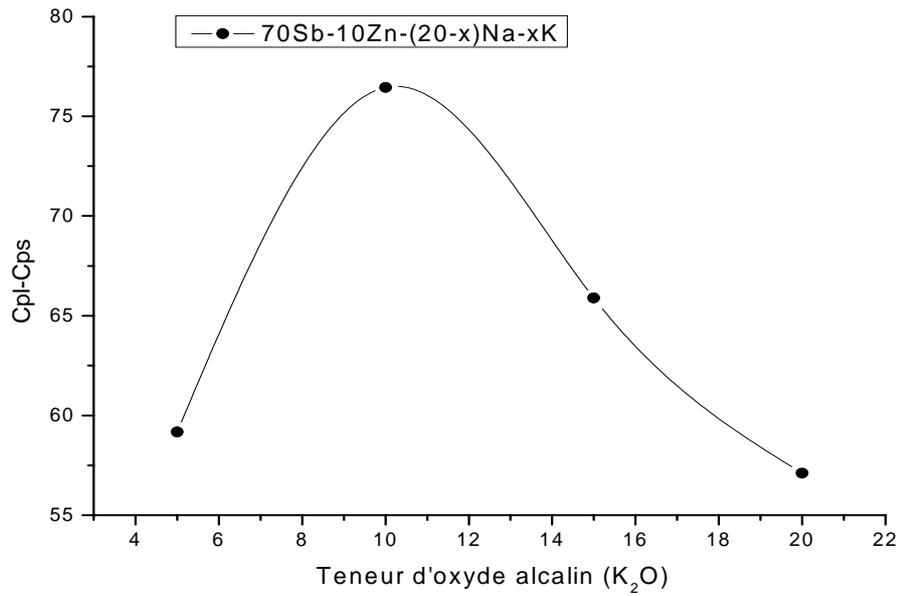


Figure III-13: Evolution de $(\Delta C_p = C_{pl} - C_{ps})$ en fonction de la teneur d'oxyde alcalin $K_2O(\%)$

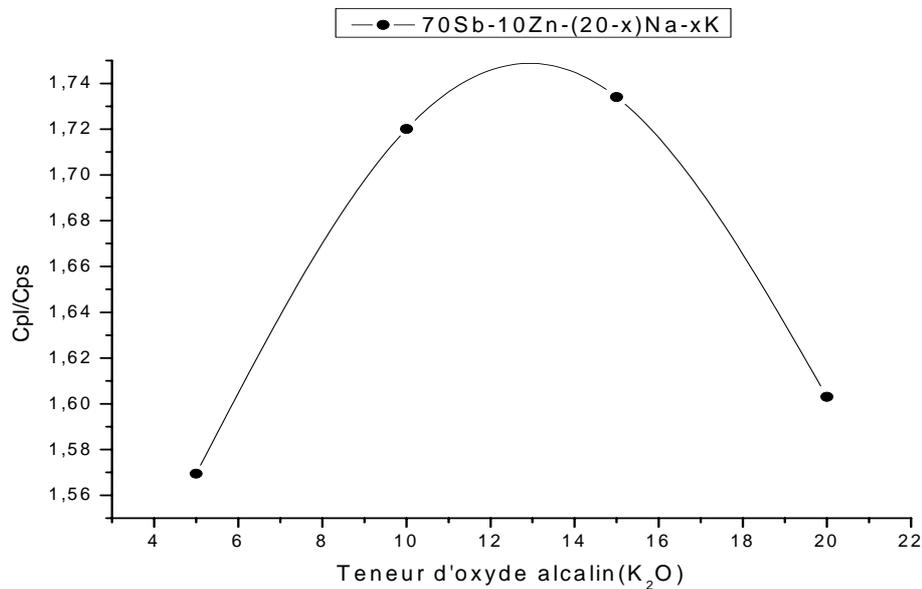


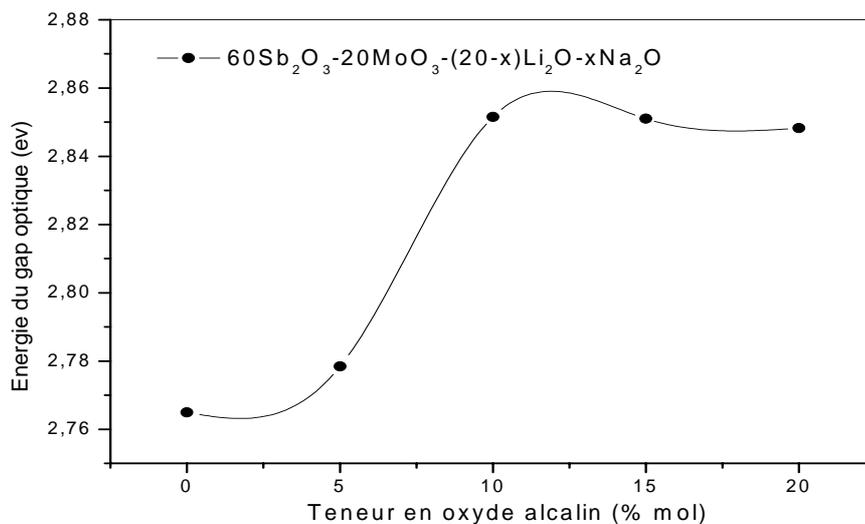
Figure III-14: Evolution de (C_{pl}/C_{ps}) en fonction de la teneur d'oxyde alcalin $K_2O(\%)$.

III-3-3-7: Energie de la bande gap:

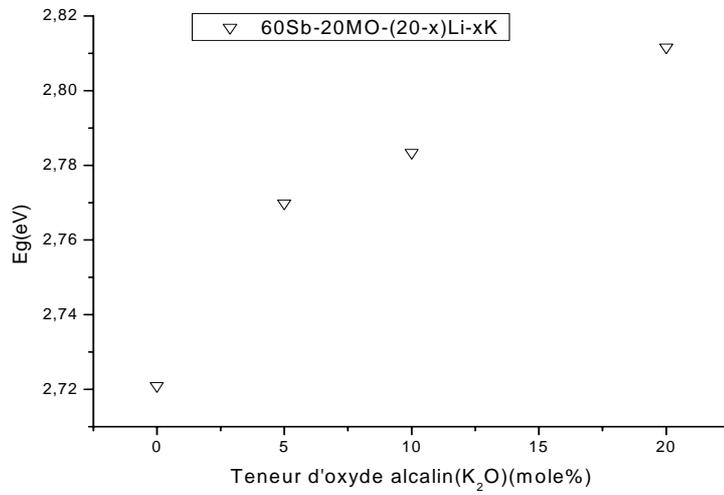
La variation des valeurs d'énergie du gap optique du système étudié est montrée dans le figure III-14 –a et b et c. Les valeurs changent de 2.765 à 2.85 eV et de 2.72 à

2.81eV, et de 3.069 a 3.073 eV quand Li_2O est remplacé par Na_2O et K_2O respectivement dans les series $60\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{MoO}_3-(20-x)\text{Li}_2\text{O}-x\text{Na}_2\text{O}$ et $60\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{MoO}_3-(20-x)\text{Li}_2\text{O}-x\text{K}_2\text{O}$, et Na_2O est remplacé par K_2O dans $70\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{ZnO}-(20-x)\text{Na}_2\text{O}-x\text{K}_2\text{O}$. On observe une augmentation d'énergie du gap optique avec l'augmentation de la teneur d'oxyde alcalin. Cette variation non linéaire de E_g avec la teneur d'oxyde alcalin indique que l'effet d'alcalin mixte en propriétés optiques du système vitreux étudié existe. Dans les verres d'antimoine mono alcalin, E_g diminue monotoniquement avec la teneur des ions alcalins et a été attribués à la formation et à l'augmentation des oxygens non-pontants [16, 17]. Cependant, l'existence d'un maximum dans E_g à environ $x = 10$ peuvent être dus à la formation d'un grand nombre d'oxygène non-pontant à environ cette composition comparée pour diluer les régions étrangères d'alcalin [18].

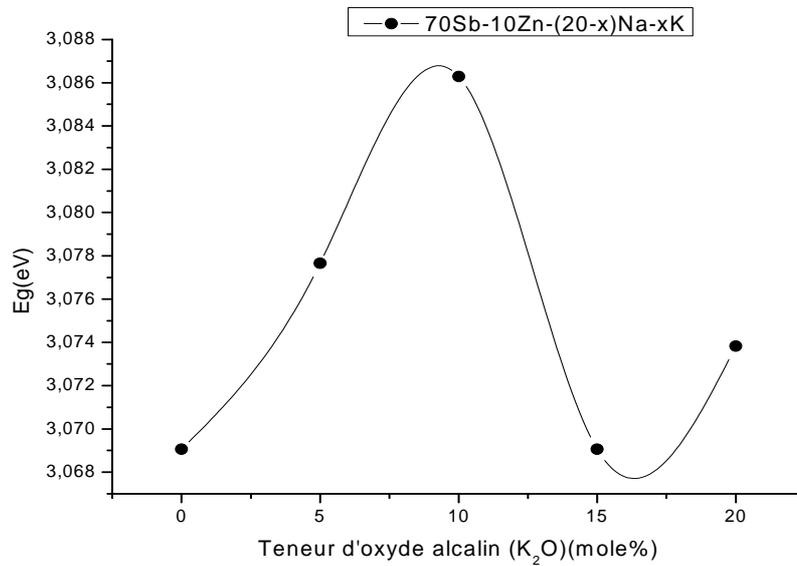
Teneur d'oxyde alcalin(%)	60Sb-20Mo-(20-x)Li-xNa		60Sb-20Mo-(20-x)Li-xK		70Sb-10Zn-(20-x)Na-xK	
	$\lambda(10^{-9} \text{ nm})$	E(ev)	$\lambda(10^{-9} \text{ nm})$	E(ev)	$\lambda(10^{-9} \text{ nm})$	E(ev)
0	448.4747	2.76493	455.7251	2.72094	402.82	3.06906
5	446.13456	2.77843	447.6807	2.76983	402.55	3.07766
10	434.8517	2.85155	445.0481	2.78336	402.05	3.08629
15	439.9352	2.8510	-----	-----	403.78	3.06906
20	435.3531	2.84826	441.099	2.8116	404.28	3.07383



(a)



(b)



(c)

Figure III-14: Evolution d'énergie de la bande gap en fonction de la teneur d'oxyde alcalin M₂O(%).

a)-60Sb₂O₃-20MoO₃-(20-x)Li₂O-xNa₂O.

b)-60Sb₂O₃-20MoO₃-(20-x)Li₂O-xK₂O.

c)-70Sb₂O₃-10ZnO-(20-x)K₂O-xNa₂O.

CONCLUSION

Basé sur la recherche bibliographique et les résultats expérimentaux obtenus à partir de cette étude on conclut :

- L'effet d'alcalin mixte est clairement observé dans les verres basés sur l'oxyde d'antimoine.

a)-60Sb₂O₃-20MoO₃-(20-x)Li₂O-xNa₂O.

b)-60Sb₂O₃-20MoO₃-(20-x)Li₂O-xK₂O.

c)-70Sb₂O₃-10ZnO-(20-x)K₂O-xNa₂O

- L'effet d'alcalin mixte est bien visible dans les propriétés thermiques, telles que la température de transition vitreuse T_g, et le coefficient de dilatation thermique CTE, et la capacité calorifique (C_{pl}-C_{ps} et C_{pl}/C_{ps}).
- L'effet est observé aussi dans la micro dureté Vickers Hv.
- L'effet d'alcalin mixte n'est pas observable dans les propriétés optiques tel que l'indice de réfraction et la transmission UV-Visible.
- L'effet d'alcalin mixte n'a aucun rapport avec le 3^o composé (ZnO ou MoO₃).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES:

- [1]-B-Dubois, thèse de doctorat .Université de Bordeaux I, (1984).
- [2] H.Desirena, A.Schulzgen, S.Sabet, G.Ramos-Ortiz, E.de la Rosa Elsevier.Optical Matériels 31(2009)784-789.
- [3] *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 89 (2007) 1, 153–157.*
- [4] T.Manami, J.D.Makenzie, J.Am.Ceram.Soc.30 (1995)5705.
- [5] S.Hayden, Y.T.Hayden, J.H.Campbell, SPIE1277 (1990)121.
- [6] Sen S, GVhosh A,, J.Mater.Sci,15(2000),995.
- [7] El-Desoky M.M, J.Non-Cryst.Solids, 351(2005), 3139.
- [8] M.Prashant Kumar, T. Sankarappa, Materials Science 3(2008).
- [9] N.Nagaraja, T.Sankarappa, M.Prashant Kumar. Journal of Non-Crystalline Solids (2007).
- [10] P.Chardon, These de doctorat, Université de Montpellier II (2002).
- [11]R. El-Mallawany, J.Mater. Sci., 6, (1995)1.
- [12]J.LE PRESON, Thèse, université de Rennes2 (2004).
- [13] K. Subrahmanyam, M. Salagram, Opt. Mater. 15 (2000) 181
- [14] S.k.Lee, M.Tastsumisago, T.Minmi, J.Ceram.Soc.Jpn.101 (1993)1018.
- [15] C.T.Moynihan, J.Am.Ceram.Soc.76 (1993)1081.
- [16] R. Sheibani, C.A. Hogarth, J. Mater. Sci. 26 (1991) 429.
- [17] T. Suzuki, M. Hirano, H. Hosono, J. Appl. Phys. 91 (2002) 4149.
- [18]W. Soppe, J. Kleerebezem, H.W. den Hartog, J. Non-Cryst. Solids 93 (1987) 142.

CONCLUSION GENERALE

Basé sur les résultats expérimentaux obtenus à partir de la caractérisation systématique des verres d'oxyde d'antimoine $[60\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{MoO}_3-(20-x)\text{Li}_2\text{O}-x\text{M}_2\text{O}]$ et $[70\text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{ZnO}-(20-x)\text{Na}_2\text{O}-x\text{K}_2\text{O}]$, on conclut que les propriétés thermiques, physiques, et mécaniques et aussi optiques des verres étudiés sont très influencées par l'introduction des métaux alcalins. L'introduction de tels ions alcalins modifie le réseau de verre et les propriétés.

On remarque que la température de transition vitreuse (T_g) varie non linéairement avec la teneur d'oxyde alcalin quand il est substitué l'oxyde le plus léger par l'oxyde le plus lourd est atteint une valeur minimale (le Li par le Na pour la première série, et Li par K pour la deuxième série, et aussi Na par K pour la troisième série), mais qui concernant le coefficient de dilatation thermique linéaire la même remarque, CTE atteint une valeur maximale pour la matrice $[60\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{MoO}_3-(20-x)\text{Li}_2\text{O}-x\text{M}_2\text{O}]$ et une valeur minimale pour la matrice et $[70\text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{ZnO}-(20-x)\text{Na}_2\text{O}-x\text{K}_2\text{O}]$.

La densité varie non linéairement avec la teneur d'oxyde alcalin dans les deux matrices vitreuses étudiées, et aussi la microdureté Vickers, cependant l'indice de réfraction varie linéairement.

L'effet alcalin mixte est un phénomène qui est observé en beaucoup de verres d'oxyde, comme les verres silicates, borates, germanates, tellurates, ..., lorsqu'un second alcalin est ajouté en proportions variables est remplacé l'alcalin l'original, plusieurs propriétés, la conductivité électrique et la viscosité et le frottement intérieur, la température de transition, le coefficient de dilatation thermique, changent avec la composition.

L'effet d'alcalin mixte dans les verres à base d'antimoine n'a pas été étudié largement, les résultats présentés dans ce mémoire montrent que l'effet d'alcalin mixte (MAE) apparaît aussi dans les verres à base d'antimoine. Ce phénomène est très visible dans la température de transition vitreuse et le coefficient de dilatation thermique et la microdureté. La capacité calorifique ($\Delta C_p = C_{pl} - C_{ps}$ et C_{pl}/C_{ps}) de la troisième série des verres étudiés indiquent que l'effet d'alcalin mixte est possible dans ces verres, mais l'effet est quasiment négligeable sur les propriétés (l'indice de réfraction, la transmission UV-Visible et l'énergie de la bande gap).

Conclusion Générale

CONCLUSION GENERALE

Basé sur les résultats expérimentaux obtenus à partir de la caractérisation systématique des verres d'oxyde d'antimoine $[60\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{MoO}_3-(20-x)\text{Li}_2\text{O}-x\text{M}_2\text{O}]$ et $[70\text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{ZnO}-(20-x)\text{Na}_2\text{O}-x\text{K}_2\text{O}]$, on conclut que les propriétés thermiques et physiques, et mécaniques et aussi optiques des verres étudiés sont très influencées (dépendant) par l'introduction des métaux alcalins. L'introduction de tels ions alcalins modifie le réseau de verre et les propriétés.

On remarque que la température de transition vitreuse (T_g) varie non linéairement avec la teneur d'oxyde alcalin quand on fait la substitution l'oxyde le plus léger par l'oxyde le plus lourd est atteindre une valeur minimal (le Li par le Na pour le premier série, et Li par K pour la deuxième série. et aussi Na par K pour la troisième série), mais qui concernant la coefficient de dilatation thermique linéaire la même remarque, CTE atteindre une valeur maximal pour la matrice $[60\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{MoO}_3-(20-x)\text{Li}_2\text{O}-x\text{M}_2\text{O}]$ et une valeur minimal pour la matrice et $[70\text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{ZnO}-(20-x)\text{Na}_2\text{O}-x\text{K}_2\text{O}]$.

La densité varie non linéairement avec la teneur d'oxyde alcalin dans les deux matrices vitreuses étudiées, et aussi la micro dureté Vickers, mais l'indice de réfraction varie linéairement.

L'effet de mixte alcalin est un phénomène observé dans plusieurs matrices vitreuses, les verres silicates, borate, germanite, tellurate, ..., mais dans les verres à base d'antimoine n'est pas étudié, les résultats de troisième chapitre de ce mémoire montre que l'effet de mixte alcalin (MAE) apparent aussi dans les verres à base d'antimoine. Cette phénomène apparent très clairement dans la température de transition vitreuse et le coefficient de dilatation thermique et aussi la microdureté, mais les autres propriétés pas de grand chose.

Résumé :

Dans ce travail nous avons préparé des verres à base d'oxyde d'antimoine (Sb_2O_3) et l'oxyde de molybdène (MoO_3) et un mélange des oxydes alcalins ($60Sb_2O_3-20MoO_3-(20-x)Li_2O-xM_2O$) où (M: Na, K) dans les deux premières séries, mais pour la troisième série on a utilisé l'oxyde d'antimoine avec l'oxyde de zinc (ZnO) et un mélange d'oxyde de sodium (Na_2O) et l'oxyde de potassium (K_2O) ($70Sb_2O_3-10ZnO-(20-x)Na_2O-xK_2O$) pour étudier l'effet de la teneur des oxydes alcalins sur les propriétés physiques et mécaniques, thermiques et optiques des composés préparés.

Les résultats obtenus à l'étude des propriétés précédentes des verres préparés en fonction de la teneur d'oxyde alcalin (M_2O), montrant que la plupart des propriétés ont ne varient pas linéairement et atteignent une valeur minimale (température de transition vitreuse et la microdureté), ou une valeur maximale (coefficient de dilatation thermique et la densité et $C_{pl}-C_{ps}$ et aussi C_{pl}/C_{ps} et l'énergie de bande gap optique), et aussi on remarque une fluctuation de la transmission de la lumière visible et l'ultraviolet, la chose qui conduit à dire que l'effet d'alcalins mixte est évident dans les verres à base d'oxyde d'antimoine.

ملخص :

تم في هذا البحث تحضير مواد زجاجية مكونة أساساً من أكسيد الأنتيموان (Sb_2O_3) و أكسيد المولبدان (MoO_3) و مزيج من الأكاسيد القلوية ($60Sb_2O_3-20MoO_3-(20-x)Li_2O-xM_2O$) حيث (M : Na , K) هذا فيما يخص السلسلتين الأوليتين، أما فيما يخص السلسلة الثالثة فمكونة من أكسيد الأنتيموان و أكسيد الزنك (ZnO) و مزيج من أكسيد الصوديوم (Na_2O) و أكسيد البوتاسيوم (K_2O) ($70Sb_2O_3-10ZnO-(20-x)Na_2O-xK_2O$) و هذا قصد دراسة تأثير محتوى الأكاسيد القلوية على الخواص الفيزيائية و الميكانيكية و الحرارية و الضوئية للمركبات المحضرة.

النتائج المتحصلة عليها من دراسة الخصائص السابقة للمركبات بدلالة نسبة الأكسيد القلوي (M_2O)، تبين بأن معظم الخصائص تتغير لاخطياً حيث تمر بقيمة صغرى (درجة الحرارة الانتقالية و الصلابة) أو بقيمة عظمى (معامل التمدد الحراري و الكثافة و التغير في السعة الحرارية $\Delta C_p=C_{pl}-C_{ps}$ و النسبة بين C_{pl}/C_{ps} و كذلك طاقة الفاصل الطاقوي الضوئي E_g)، كما نلاحظ تذبذب في النفاذية في الضوء المرئي و فوق البنفسجي، الشيء الذي يقود إلى القول بأن فعل مزيج الأكاسيد القلوية يظهر جلياً في الزجاج ذو الأساس أكسيد الأنتيموان.