

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed Kheider de Biskra
Faculté des Sciences Exactes et des
Sciences de la Nature et de la Vie
Département : Sciences de la Matière
Réf :



جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم الدقيقة و علوم الطبيعة
والحياة
قسم علوم المادة
المرجع:

Thèse présentée en vue de l'obtention
du diplôme de Doctorat en Sciences en chimie
Option : *chimie du solide*

Intitulé de la thèse :

**Synthèse et étude de la luminescence des verres et
vitrocéramiques pures et dopés aux métaux de transitions
dans les systèmes $Sb_2O_3-Li_2O$ (ou K_2O)- MoO_3**

Présentée par :

Salima Houhou

Soutenue publiquement le 03 /06 / 2021

Composition du Jury

M. HAMZAOU
M. T. SOLTANI
M. DIAF
B. BOUDINE
S. KHIARI

MCA
Prof
Prof
Prof
Prof

Président
Encadreur
Examineur
Examineur
Examineur

Université de Biskra
Université de Biskra
Université d'Annaba
Université de Constantine 1
Université d' El Tarf

À mes parents

A mon mari et ma fille

A mes frères et sœurs

Remerciement

Ce travail a été réalisé au laboratoire de physique photonique et nanomatériau multifonctionnelle et laboratoire de recherche de matériaux du département de physique de l'université de mohamed khieder Biskra.

La réalisation de ce travail a été sous la direction scientifique de Dr. Soltani Mohamed Toufik, professeur à l'université de Biskra, et le directeur de laboratoire de physique photonique et nanomatériaux multifonctionnelle, 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 voudrais également exprimer toute ma reconnaissance aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et pour l'honneur qu'ils m'ont fait de participer à ce jury de mémoire

Mes remerciements vont également à tout le personnel du laboratoire de physique, de chimie et du centre DRX de l'université Mohamed Khider - Biskra pour leur aide matérielle et les moyens qu'ils ont mis à ma disposition, pour mener à bien ce travail de recherche.

Je voudrais associer dans mes remerciements tous ceux, collègues et amis avec qui j'ai pu collaborer tout au long de la réalisation de ce travail, qu'ils trouvent tous ici l'expression de mes sincères amitiés. Sans oublier tous ceux qui par leur présence amicale et leur sympathie m'ont permis de mener à bien ce travail.

Merci à mes collègues d'enseignement de département des sciences de la Matière et science de la nature et de la vie.

Enfin et surtout, mes remerciements les plus forts reviennent à mes adorables parents, mes soeurs, mes frères et ma belle famille cherif.

Enfin, au plus cher que j'ai ma fille Mariem et son père Ismail. Mon mari qui était toujours présent dans les hauts et les bas parcourus durant cette thèse.

Liste des tableaux

Liste des tableaux:

Tableau I.1: Critère de Goldschmidt.

Tableau I.2 : Topologie des ions dans un verre d'oxyde.

Tableau I.3: Classification des oxydes selon leur électronégativité par rapport à l'oxygène.

Tableau I.4 : La température de transition sénarmonite-valentinite, tel que déterminée par divers auteurs.

Tableau II.1: caractéristiques physicochimique des produits de départ

Tableau III.1 : Compositions des échantillons purs et dopés

Tableau III.2 : Compositions nominales et analysées des verres SKM_x, SKMN_x avec X=0,10,15,20,25,30

Tableau III.3 : Températures caractéristiques et stabilité thermique ΔT des verres du système SM_x (x=0.10,20,30.40, 50)

Tableau III.4 : Températures caractéristiques, stabilité thermique ΔT des verres du système SKM_x (x=0.10.15.20.25.30)

Tableau III.5 : la densité et volume molaire du système ternaire SKM_x avec x=0,10,15,20,25

Tableau III.6 : Modules élastiques des verres du système SKM

Tableau III.7 : Les valeurs de la longueur d'onde et l'énergie du gap optique des verres SKM

Tableau III.8 : Les valeurs du coefficient d'absorption des bandes O-H et Si-O et leur teneur pour les verres SKM_x

Tableau IV.1 Position de bandes (en cm^{-1}) du spectre RAMAN de verres SM_x

Tableau IV.2 : Énergie des transitions observées, paramètres de Racah B et paramètres du champ des ligands octaédrique 10Dq pour les verres étudiés. L'énergie des transitions et les valeurs des paramètres B et Dq sont données en cm^{-1}

Tableau V.1 : Longueur d'onde des bandes d'émission λ_{em} et largeur à mi-hauteur des verres SKM

Liste des figures

Liste des figures

Figure I.1 Variation du volume spécifique du verre et de cristal en fonction de la température.

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

Figure I.3 : Les structures de (a) sénarmontite, (b) valentinite, (c) cervantite et (d) Sb_2O_5 .

Figure I.4 : Diagramme Tanabe-Sugano pour un ion de configuration électronique d^8 . Les régions où il y a croisement entre les états électroniques de multiplicité de spin différentes 1E_g et $^3T_{1g}(^3F)$ et 1E_g et $^3T_{2g}$ sont encerclées.

Figure I.5 : Emission d'un atome de fluor et délocalisation d'un électron dans le site vacant. Cet électron peut être excité par absorption de lumière de basse énergie.

Figure I.6 : Diagramme d'énergie des niveaux électroniques de l'euporium.

Figure I.7 : Diagramme de Jablonski présentant les différents processus de désexcitation d'une espèce fluorescente.

Figure I.8 : Interactions inhibitrices de luminescence entre Eu^{3+} et des vibrations de hautes énergies dues au groupe OH de l'eau.

Figure I.9: Diagramme d'énergie partiel de l'ion euporium (III).

Figure II.1 : Courbe DRX de l'oxyde d'antimoine commercial

Figure II.2 : Thermogramme typique d'un échantillon verre.

Figure II.3. Principe de fonctionnement d'un spectromètre FTIR

Figure II.4: Schématisation d'un spectre Raman, mettant en évidence la raie Rayleigh (ν_0) et les deux raies Raman (ν_R^- et ν_R^+).

Figure II.5 Schéma de principe d'un spectromètre Raman.

Figure II. 6 : Schéma synthétique du principe du spectromètre d'absorption optique

Figure II.7. Dispositif expérimental de la spectroscopie d'excitation et d'émission.

Figure II.8 : Représentation schématique de cycle aller-retour d'une onde ultrasonore longitudinale dans une lame de verre.

Figure II.9 : Représentation schématique de la propagation d'une ultrasonore transversale dans une lame de verre sous couplage visqueux

Figure III.1: *Domaine vitreux du système ternaire Sb_2O_3 - K_2O - MoO_3 .*

(● : verre, ● verre trempé)

Figure III.2 : Spectre EDS du verre SKMNO

Figure III.3 : Pourcentages atomiques des éléments Sb, K, Mo, Ni et Si en fonction de la teneur en MoO_3

Figure III.4 : Courbes de DSC des verres SM_x $x=10,20,30,40,50$

Figure III.5: *Evolution de T_g et stabilité thermique en fonction de la concentration molaire de MoO_3 pour les verres SM*

Figure III.6 : *Courbes de DSC des verres SKM_x ($x=0,10, 15, 20, 25, 30$)*

Figure III.7:*Evolution de T_g et stabilité thermique en fonction de la concentration molaire de MoO_3 pour les verres SKM*

Figure III.8. La variation de la densité et du volume molaire de SKM_x suivant la concentration en MoO_3

Figure III.9: Evolution du module de Young en fonction de la concentration molaire de MoO_3

Figure III.10 : Evolution des modules élastiques (G, K et L) des verres de système SKM.

Figure III.11 : Evolution des modules élastiques de poisson des verres de système SKM avec le % molaire de MoO_3

Figure III.12 : Spectres de transmission UV-Visible des verres SKM_x

Figure III.13 : Evolution de E_g en fonction du taux de MoO_3

Figure III.14 : Spectre infrarouge des verres SKM_x avec $x=0,10,15,20,25,30$

Figure III.15 : Variation du coefficient d'absorption des bandes O-H et Si-O avec la teneur de MoO_3 de SKM

Figure III.16 : variation du teneur O-H et Si-O avec la teneur de MoO₃ de SKM

Figure IV.1 : spectres FTIR de verres binaires SM_x avec x=10,20,30,40,50,60

Figure IV.2 : spectres FTIR de échantillons de références (cristallisés).Sb₂O₃(sénarmontite et valentinite) et MoO₃

Figure IV.3: Spectre infrarouge de MoO₃.

Figure IV.4 : Spectres infrarouges des verres SKM_x (x=0, 10, 15,20, 25,30).

Figure IV.5 : Spectre RAMAN de verres SM_x

Figure IV.6 : Spectre RAMAN de verres SKM_x

Figure IV.7 : Diagramme Tanabe-Sugano pour un ion de configuration électronique d⁸. Les régions où il y a croisement entre les états électroniques de multiplicité de spin différentes ¹E_g et ³T_{1g}(³F) et ¹E_g et ³T_{2g} sont encerclées..

Figure IV.8 : a) Spectre d'absorption des verres SKMN_x. b) Spectre d'absorption des verres SKMN_x dans la région IR.

Figure V.1 Schéma des différents termes spectroscopiques

Figure V. 2 Spectre d'excitation du verre SKM30 0.1% Ni

Figure V.3 : Spectre d'émission du verre SKM_x (x=0, 10, 15, 20, 25, 30)0.1Ni

Figure V.4 Diagramme énergétique de Ni²⁺ dans une symétrie d⁸ octaédrique et assignement des transitions d'excitation et d'émission.

Figure V.5 Spectre d'émission pour les verres SKM_x (x=10, 15, 20,25, 30) 0.25 Eu³⁺ pour une excitation 464nm

Figure V.6 Spectre d'excitation de verre SKM pour l'émission 612nm

Figure V.7 Variation du facteur de distorsion R des verres SKM_x

Figure V. 8: Influence de la concentration en MoO₃ sur l'intensité de la bande d'émission à 522 nm des verres SKM

Figure V.9 : Zoom dans le domaine de la transition ⁵D₀→⁷F₀ de l'ion Eu³⁺ des verres SKM.

Figure V.10 : Chromaticité CIE des verres SKM_x (x=10, 15 et 20).

Figure V.11 : Evolution du nombre de publications sur les vitrocéramiques (titre) par années, d'après Web of Knowledge

Figure V.12 : spectres d'émission de l'ion Eu³⁺ dans les vitrocéramiques SKM20 à différent temps de recuit à 350° sous une excitation continue à 464 nm.

Figure V.13 : Rapport d'asymétrie de l'ion Eu^{3+} dans le verre initial SKM20 et les vitrocéramiques pour les deux temps de recuit

Figure V.14 : Domaine de la transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ de l'ion Eu^{3+} dans les spectres d'émission du verre SKM20 et des vitrocéramiques pour les deux temps de recuit à 350°C

Figure V.15 le déclin de luminescence du niveau excité ${}^5\text{D}_0$ de l'ion Eu^{3+} dans le verre SKM20 et vitrocéramique à 30 et 1h pour $\lambda_{\text{ex}} = 464\text{nm}$

Sommaire

Introduction générale	1
Bibliographie	4
Chapitre I : Généralités sur les verres	
I. Introduction :.....	5
2. Historique	5
3. Définition d'un verre	7
4. Transition vitreuse	8
5. Structure et vitrification	9
5.1 Critère de Goldschmidt	9
5.2 Critère de Zachariasen :.....	9
6. Les règles de Zachariasen	10
6.1 Conséquences des règles de Zachariasen	10
6.1.1. Selon le nombre de coordination.....	11
6.1.2. Selon la différence d'électronégativité entre le cation et l'oxygène.....	12
7. Les grandes familles de verres :.....	13
7.1 -Les verres de chalcogénures:	13
7.2 Les verres d'halogénures	14
7.2.1 Les verres de chlorures	14
7.2.2 Les verres de fluorés	15
7.3 Les verres métalliques :.....	16
7.4 Les verres d'oxydes	16
8. L'oxyde d'antimoine	17
8.1 le trioxyde d'antimoine	17
-La sénarmontite.....	17
-La valentinite.....	17

8.2 Le tétr oxyde d'antimoine (Sb_2O_4) :	17
8.3 Le pentoxyde d'antimoine (Sb_2O_5)	17
9. La transition sénarmontite-valentinite	18
10. Le verre d'oxyde d'antimoine	19
10.1 Intérêt des verres de Sb_2O_3	20
10.2. Travaux antérieurs	20
11. États électroniques et théorie du champ des ligands	21
11.1 Le diagramme Tanabe-Sugano	21
11.2 L'effet néphélauxétique	24
11. 3 Détermination des paramètres spectroscopiques	24
11. 3.1 Procédure :	24
11.3.2. Notion de couleur dans les verres :	25
11.3.3 La coloration par les centres colorés	25
11.3.4. Un électron piégé dans un défaut interstitiel	26
11.3.5 La bande de transfert de charge	26
12. L'oxyde de nickel NiO	27
13. L'Europium Eu	28
13.1 Niveaux d'énergie de l'euporium	28
13.2 Transitions radiatives et non-radiatives, paramètres photophysiques de luminescence	29
14. Le vitrocéramique	33
14.1 Historique	33
14.2 Méthodes de synthèse des vitrocéramiques	34
14.3 Domaines d'application et propriétés des vitrocéramiques	35
14.4 Classes des vitrocéramiques	36
Bibliographie	39

Chapitre II-Elaboration des échantillons et techniques expérimentales de caractérisation

1. Introduction	44
2. Elaboration des échantillons	44
2.1. Produits de départ	44
2.2 Choix de creuset :.....	45
2.3 Synthèse de verre	46
3. Les méthodes de caractérisation du verre :	47
3.1 L'analyse chimique.....	47
3.2 L'analyse thermique :	47
3.3 Masse volumique :.....	50
3.3.1 Présentation :.....	50
3.3.2 Principe expérimental de mesure :.....	50
3.3.2.1 Méthode de pycnomètre :.....	50
3.3.2.1 Méthode de poussée d'Archimède	51
3.4 Spectroscopie infrarouge vibrationnelle	51
3.4.1 Principe de fonctionnement du spectromètre FTIR.....	52
3.5 Spectroscopie Raman	53
3.5.1 Principe de la spectroscopie Raman.....	53
3.5.2 Dispositif expérimental.....	54
3.6 Spectroscopie d'absorption optique	55
3.6.1 transmission (UV+visible + proche IR).....	55
3.6.2 La loi de « Beer-Lambert	56
3.6.3 Détermination de la fenêtre optique :.....	58
3.6.4 Calcul de la longueur d'onde associée au gap optique	59
3.6.5 Spectre d'excitation.....	60
3.6.6 Spectre d'émission.....	61
3.6.7 Mesure de photoluminescence.....	61

3.7 Module élastique	62
3.7.1 Principe expérimental.....	62

Bibliographie	66
----------------------------	----

Chapitre III : propriétés physiques et optiques des verres dans le système Sb₂O₃-K₂O-MoO₃

1. Introduction	67
2. Exploration des domaines vitreux	67
2.1 Synthèse des verres binaire et ternaire pour les caractérisations	68
3. Caractérisation:	71
3.1.Analyse chimique :.....	71
3.2 Analyse thermique :.....	73
3.2.1 Cas du système binaire SM _x avec x=10,20,30,40,50	74
3.2.2 Cas du système ternaire SKM _x (x=0.10, 15, 20,25, 30).....	77
3.3-Masse volumique.....	80
3-4-Modules élastiques.....	82
3.5.Propriétés optiques.....	85
3.5.1 Transmission UV-Visible.....	85
3.5.1.1 Calcul du gap optique	86
3.5.2 Transmission infrarouge :.....	89
Bibliographie :	94

Chapitre IV : Propriétés structurales des verres purs et dopés au Nickel

1. Introduction	96
2. Spectroscopie vibrationnelle infrarouge :	96

2.1 Rappel historique :.....	96
2.2 Méthode expérimentale :.....	97
2.3 Spectre FTIR (Fourier transformation infra red) des échantillons :.....	98
2.3.1 Cas du verre binaire SMx :.....	98
2.3.2 Cas des verres ternaires SKMx avec x=0,10,15,20,25,30 :.....	101
3. Spectroscopie Raman.....	103
3.1 Modes de vibration caractéristiques de Sb ₂ O ₃ vitreux en Raman :.....	103
3.2 Spectre RAMAN de verre binaire SMx avec x=10,20,30,40,50,60.....	104
3.3 Spectre RAMAN des verres ternaires SKMx.....	107
4. Spectroscopie UV-VIS d'absorption d'ion Ni²⁺	108
Bibliographies	114
 Chapitre V : Luminescence du verre et vitrocéramique d'antimoine dopés au Eu .	
1. Introduction	116
2. La luminescence du verre	116
2.1 Luminescence du verre SKMx (x=0,10, 15, 20,25, 30) 0.1 Ni	118
2.1.1 Spectre d'excitation.....	118
2.1.2 Spectre d'émission.....	119
3. Luminescence du verre et vitrocéramique SKM dopée à l'Eu³⁺	122
3.1 Luminescence du verre SKM 0.25 Eu.....	123
3.1.1 Spectre d'émission.....	123
3.2 Luminescence de vitrocéramique SKM 0.25 Eu	129
3.2.1 Historique et définition des vitrocéramiques:.....	129
3.2.2 Méthodes de synthèse des vitrocéramiques.....	130
3.2.3 Spectre d'émission	131
3.2.4 Déclin de luminescence.....	134
Bibliographie.....	137
Conclusion générale	139

Introduction générale

Introduction générale

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

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

Les verres d'oxydes de métaux lourds ou HMOG (Heavy Metal Oxide Glasses) présentent un ensemble de caractéristiques attrayantes : tenue mécanique, résistance chimique, un indice de réfraction plus élevé, fenêtre de transparence assez large et faible énergie de phonon. De plus, ils possèdent des propriétés optiques non-linéaires, et peuvent être utilisés comme matériaux pour l'optique active. Actuellement, beaucoup d'études ont été menées sur les verres de tellurites à base de TeO_2 [1,2] ou des verres multi composants basés sur des oxydes de gallium,[3] de bismuth,[4] et de plomb[5]

Plus récemment, les recherches se sont orientées vers l'étude des verres riches en oxyde d'antimoine, verres déjà signalés depuis plusieurs années et qui touchent à des champs d'applications différentes de la science des matériaux. De nombreux verres binaires ou multi-

composants basés sur cet oxyde ont été rapportés [6,7]. Récemment, Sb_2O_3 émerge comme une famille importante d'HMO et semble prometteuse pour des applications potentielles dans les dispositifs d'optique non linéaire (ONL), comme commutateurs optiques ultra-rapide, ou comme limiteurs de puissance [8], ou comme amplificateurs optiques à large bande opérant à 1,5 μm à l'aide de fibre de verre d'antimoine-silicate [9]. En effet, l'oxyde d'antimoine possède des caractéristiques acido-basiques qui sont très semblables à celles de la silice. Par conséquent, leur durabilité chimique est plutôt élevée par rapport aux verres fluorés ou les verres de tellure. Cependant, les verres à base de Sb_2O_3 utilisés dans ces recherches ont été synthétisés en combinaison avec d'autre formateur conventionnel de verre tels que l'oxyde de molybdène [10] Leur incorporation améliore la vitrification, mais elle augmente également l'énergie de phonons, ce qui conduit à réduire leur transmission dans l'infrarouge

Les métaux de transitions sont utilisés comme dopants en raison de leur sous-couche **d** incomplète ou qui peut donner naissance à plusieurs cations à sous-couche **d** incomplète. Les métaux de transition assument la transition, c'est le cas de le dire, entre les éléments à caractères métalliques et les éléments non-métalliques. Dans le tableau de Mendeleïev, ils constituent donc un pont entre les 2 classes d'éléments. Les métaux de transition possèdent quelques propriétés physiques et chimique communes tel que, ce sont de bons conducteurs de l'électricité et de la chaleur, ils forment des alliages importants se combinant entre eux ou avec d'autres métaux, et la taille de leurs atomes est pratiquement semblable.

Les terres rares sont utilisées comme dopants en raison de leurs nombreuses transitions dans le visible et l'infrarouge et de leur relative insensibilité à la matrice dans laquelle sont introduites. Les verres dopés terres rares sont utilisés comme des composants intégrés actifs en télécommunication : les lasers et les amplificateurs optiques. L'étude spectroscopique de ces verres fournit des informations sur des différents paramètres (probabilité de transition, durée de vie, section efficace d'absorption, section efficace d'émission...) qui sont importants dans la réalisation de ces composantes actifs.

Le travail envisagé dans cette thèse repose sur la recherche de nouvelles compositions vitreuses basées uniquement sur des verres d'oxydes. Il s'agit de la combinaison de l'oxyde d'antimoine Sb_2O_3 , l'oxyde alcalin K_2O et l'oxyde MoO_3 ce qui permettra d'obtenir le système binaire Sb_2O_3 - MoO_3 et le système ternaire Sb_2O_3 - K_2O - MoO_3 , la détermination des domaines vitreux permet de procéder à la caractérisation physico-chimique de ces verres et d'envisager les potentiels réels de ces verres dans la technologie des télécommunications.

Le manuscrit s'articule autour de cinq chapitres : Le premier chapitre est consacré aux notions générales sur les verres, il a pour but, de donner une vue d'ensemble sur ces matériaux, leurs propriétés, leurs structures et leurs classements. Dans le second chapitre nous avons exploré de nouveaux verres d'antimonite dans le système binaire $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ et le système ternaire $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O- MoO}_3$ pure et dopée avec 0.1 % d'oxyde de Nickel NiO et avec 0.25% d'oxyde de Europium Eu_2O_3 . Nous y exposons en détail les différentes étapes d'élaboration et de caractérisation primaire, et on présente aussi dans ce chapitre une description des techniques expérimentales utilisées dans ce travail. Des caractérisations thermiques, spectroscopiques, et mécaniques et autres ont été réalisées au long de troisième chapitre. Le quatrième chapitre présente les mesures des propriétés optiques des verres dopées aux ions Ni^{2+} et Eu^{3+} .

Le cinquième chapitre, dans ce chapitre nous allons étudier les propriétés de luminescence de l' Eu^{3+} et Ni^{2+} dans les verres et vitrocéramiques d'oxyde d'antimoine SKM.

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

Bibliographie

- [1] H. Lin, Y.Y. Zhang, E.Y.B. Pun, *Spectrochim. Acta A* 71 (2008) 1547–1550
- [2] R. Reisfield, Spectroscopy of rare-earth ions, in: A. Vaseashta, D. Dimova-Malinovska, J.M. Marshall (Eds.), *Nanostructured and Advanced Materials*, Springer, 2005, pp. 77–100.
- [3] T.T. Murata, H. Takebe, K. Morinaga, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (1998) 249–251.
- [4] Y.S. Han, J.H. Song, J. Heo, *J. Am. Ceram. Soc.* 87 (2004) 1381–1383.
- [5] Z. Shang, G. Ren, Q. Yang, C. Xu, Y. Liu, Y. Zhang, Q. Wu, *J. Alloys Compd.* 460 (2008) 539–543.
- [6] B. Dubois, J. J. Videau, and J. Portier, *J. Non-Cryst. Solids* 88, 355 (1986).
- [7] G. Poirier, M. Poulain, and M. Poulain, *J. Non-Cryst. Solids* 284, 117 (2001).
- [8] R. E. de Araujo, C. B. de Araujo, G. Poirier, M. Poulain, and Y. Messaddeq, *Appl. Phys. Lett.* 81(25), 4694 (2002).
- [9] J. Minelly and A. Ellison, *Opt. Fiber Tech.* 8, 123–138 (2002).
- [10] M.T. Soltani, M. Hamzaoui, S. Houhou, H. Touiri, L. Bediar, A.M. Ghemri, P. Petkova, *Acta Phys. Pol. A* 123 (2013) 227-229.

Chapitre I

Généralités sur les verres

Chapitre I : Généralités sur les verres

I Introduction :

Le verre fait partie depuis longtemps de notre vie quotidienne, et il forme aujourd'hui, auprès des céramiques une classe à part entière dans la famille des matériaux. Les verres représentent la catégorie la plus importante des solides amorphes, qu'on appelle aussi parfois désordonnés ou non cristallisés.

Les solides amorphes ne sont pas des matériaux nouveaux, car les matériaux vitreux de fer riche en silice retrouvés dans la lune lors des missions Apollo sont âgés de quelques billions d'années, et l'homme avait fabriqué aussi des matériaux vitreux, principalement la silice depuis des milliers d'années. Cependant, il y'a du nouveau ; les études scientifiques sur les matériaux vitreux ont explosés ces dernières décennies, et on s'intéresse de plus en plus pour de nouveaux matériaux qui peuvent donner la forme vitreuse.

Dans un solide amorphe, l'arrangement des atomes, observé par diffraction X est aussi désordonné que dans un liquide, l'ordre à longue distance qu'on retrouve dans les cristaux n'existe plus, il y'a qu'un ordre à l'échelle de la distance interatomique. Pour le verre, la cristallisation est toujours précédée de la transition vitreuse, qui est le passage de l'état solide à l'état de liquide visqueux.

Les applications du verre sont innombrables et sont toujours en évolutions, ils ont été ouvert par les diverses propriétés et le nombre illimité de possibilités de compositions que représente la substance verre.

Après un bref historique, nous essayerons de donner une définition probable du verre, nous présenterons le phénomène de transition vitreuse et les différentes méthodes conventionnelles et non conventionnelles pour l'élaboration du verre. Nous décrirons en dernier le classement des différents verres.

2. Historique :

L'obsidienne est le plus ancien verre naturel d'origine volcanique utilisé pour la fabrication des outils, des armes coupantes et des bijoux. Les premiers verres fabriqués sont d'origine mésopotamienne de 4500ans avant J.-C [1] et c'est le hasard qui a fait découvrir à l'homme la formation spontanée d'un verre, puis avec la maîtrise de l'art de formation de ce matériau au début a fait que les premiers objets étaient des parures précieuses ou des récipients. En Syrie et en Egypte 3000 ans avant J.-C., les verres trouvés sont opaques de

Chapitre I : Généralités sur les verres

couleur verte ou bleu, et on sait aussi maintenant, par une analyse des tablettes en écriture cunéiforme de la bibliothèque du roi Assurbanibal que ce sont les égyptiens qui ont fabriqué des verres sodiques et possédaient ce monopole. En 1500ans avant J.-C., le verre devient translucide grâce au four de plus haute température de cette époque et des pièces en verre creux apparaissent et sont façonnés par la technique dite de « l'enduction sur noyau » ainsi que l'émail. L'art de fabrication du verre a basculé totalement, au premier siècle avant J.-C. avec la découverte de la canne à souffler en Syrie. Cette technique est passée successivement de l'Italie, en Gaule, et en Espagne. Au même moment, on inventa le verre transparent à Sidon(Phénicie) à cause de la pureté des sables et la présence de natron. Le 1^{er} siècle voit la naissance d'une forte industrie de verres creux. A partir du XV^{ème} siècle, les verreries vénitiennes(Murano) parvinrent à éliminer par lessivage, les éléments colorants et obtinrent un verre clair, le cristallo, ce qui assure à Venise une domination dans le marché du verre pendant deux siècles. Et après ce sont les allemands, dans la région de Bohême, qui ont créé à la fin du 15 siècle un nouveau verre plus épais et plus dure, à partir du verre vénitien le cristal de Bohême. En 1676, le chimiste anglais George Ravenscroft inventa le verre cristal dont l'éclat est dû à un fort pourcentage de plomb.

Au XVIII^{ème} siècle, la technologie évolua rapidement, et les premiers moules apparurent en 1821 mettant fin au soufflage de verre pour les bouteilles et les gobelets. La technologie du verre plat s'améliore au siècle suivant ; Et c'est ainsi que des quantités contrôlées d'air comprimé étaient envoyées pour produire de large cylindre régulier, celui-ci était coupé dans le sens de la longueur, réchauffé et posé pour le laisser s'aplatir, le prix du verre chute et il se démocratisera dans toutes les maisons. Dans la même époque, les firmes de la France(Saint-Gobain), Belgique et l'Allemagne monopolisent la fabrication des plaques de verre jusqu'à la création en 1833 de la 1^{ère} usine américaine (Pittsburgh Plate Glass Compagny).

En 1920, Turner de l'université de Shieffield a mis au point des mesures systématiques des propriétés physiques de diverses verres, ce qui a fait progresser la méthode scientifique dans la recherche du verre. C'est ainsi que la notion du verre s'est généraliser pour désigner un solide non cristallin quelconque et non un verre d'oxydes. Dix ans plus tard, les travaux de Tamman [2] sont orientés vers la compréhension générale de l'état vitreux considéré comme un état d'agrégation de la matière. Tous les progrès récents ont vu le jour grâce à une meilleure connaissance physico-chimique du verre mais beaucoup plus de l'utilisation du verre en optique dont le développement entraîna l'introduction de nouveaux constituants dans

Chapitre I : Généralités sur les verres

la composition. Mais c'est après la deuxième guerre mondiale que la recherche scientifique et la technologie verrière ont marché ensemble pour avoir un épanouissement de la véritable science du verre dans la période 1950-1960[3] où toutes les méthodes modernes de la physico-chimie ont été appliquées pour l'étude du verre.

3. Définition d'un verre:

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

-Une définition classique énoncée par R. Haas [4] s'énonce ainsi « On désigne par verre un liquide surfondu figé ». Si l'on tient compte de cette définition, on arrive à ignorer toute une classe de verres qui n'ont jamais été obtenus à partir d'un liquide.

- L'ASTM (American Society for Testing Materials) [5], définit le verre en tant que : « produit non organique, qui a été refroidi après la fusion en conditions sévères, tout en évitant la cristallisation ». Ceci exprime essentiellement la même chose que la définition précédente, puisqu'elle exclut les verres polymères.

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

Une autre alternative définit le verre comme c'est : « un matériau solide, qui ne présente pas un ordre à long distance ». C'est-à-dire l'arrangement ne s'étale pas plus de deux à trois fois les dimensions de l'entité de base du verre. Cette définition est confirmée expérimentalement que ce soit par diffraction des rayons X, ou par microscopie électronique en transmission (TEM), mais elle porte un aspect arbitraire puisqu'elle dépend de la taille du motif de base [6].

En deuxième alternative : « le verre est un ensemble de tétraèdres partageants des sommets communs, et manquant de l'ordre à long distance ». Cet énoncé exprime bien le concept du réseau vitreux, et il s'applique pour certains verres d'oxydes notamment les silicates [7].

La dernière alternative décrit le verre comme « un solide non-cristallin présentant le phénomène de la transition vitreuse », l'état physique correspondant est appelé état vitreux.

Chapitre I : Généralités sur les verres

Cette définition n'impose aucune restriction quant à la manière dont est obtenu le matériau vitreux [3].

4. Transition vitreuse :

La manière la plus fréquente de préparer un verre consiste à porter le mélange des constituants de départ jusqu'à la fusion, puis à refroidir le liquide qui en résulte la "fonte" jusqu'à ce qu'il se solidifie. Ce qui distingue le verre des autres matériaux, c'est que la solidification de la fonte s'effectue sans cristallisation. La température à laquelle cette transformation survient est T_g la température de transition vitreuse. Elle se situe bien en dessous de la température de fusion T_f .

On admet généralement que la condition nécessaire et suffisante pour former un verre est de refroidir la fonte assez rapidement pour qu'elle n'ait pas le temps de cristalliser. Bien que cette affirmation semble exprimer une évidence grossière, elle soulève une question fondamentale : n'existe-t-il pas des matériaux qui cristallisent quelle que soit la vitesse de trempe ? En effet, les techniques d'hypertrempe permettent d'atteindre des vitesses supérieures à 10^7 K.s^{-1} pour lesquelles certains composés ne manifestent pas la moindre évolution vers l'état vitreux.

Pour étudier le processus de la transition vitreuse avec plus de précision, il est commode de suivre l'évolution d'une propriété physique telle que par exemple le volume spécifique V en fonction de la température. La figure I.1 montre schématiquement le phénomène de la transition vitreuse, en suivant l'évolution du volume spécifique d'un liquide avec la diminution de température. En partant d'un liquide aux températures élevées, l'abaissement de température provoque d'abord une contraction. Lorsqu'on atteint le point de solidification (ou de fusion) T , deux phénomènes peuvent se produire :

-Le liquide cristallise, ce qui a pour effet d'introduire une discontinuité dans la courbe, une variation brutale du volume spécifique V et un changement de pente $\Delta V/\Delta T$.

-Ou bien la cristallisation peut être évitée, dans ce cas là, le liquide passant à l'état surfondu. La viscosité du liquide augmente continuellement lorsque la température s'abaisse, et le passage par la température T_g correspond à une viscosité voisine de 10^{13} poise, il y a une diminution significative de la pente de la courbe qui devient voisine de celle du solide cristallin. La température T_g étant appelée *température de transition vitreuse*.

Chapitre I : Généralités sur les verres

En revanche, à cette température T_g on n'observe pas de changement brutal du volume comme c'est le cas lorsqu'il y a passage de l'état liquide à l'état solide. Ceci montre qu'il n'y a pas de variation structurale au passage de T_g . La substance obtenue au-dessous de T_g , qui a la structure du liquide mais les propriétés du solide, est le verre. Plus l'écart entre les températures de transition vitreuse T_g et de cristallisation T_x est élevé, plus on considère le verre stable face à la cristallisation, figure I.1.

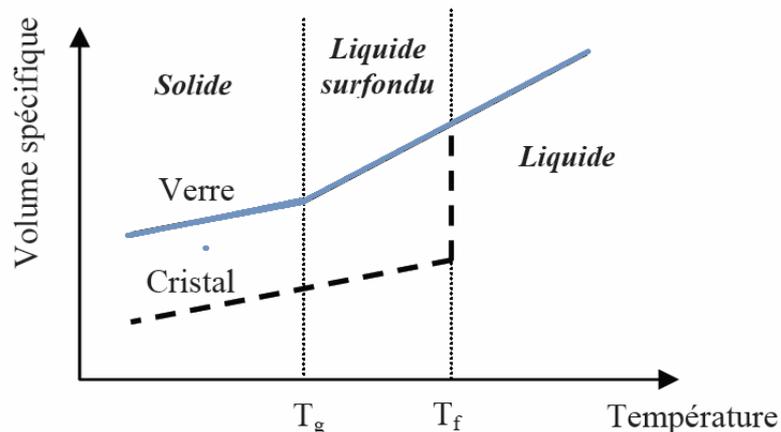


Figure I.1: Variation du volume spécifique du verre et de cristal en fonction de la température.

5. Structure et vitrification:

5.1 Critère de Goldschmidt :

En 1926, Goldschmidt a étudié la structure des verres d'oxydes inorganiques [8]. Il a développé sa théorie sur la formation vitreuse pour un oxyde simple de type M_mO_n (M le cation). Il a également considéré que la formation vitreuse est possible si le rapport des rayons atomiques r_a/r_c est compris entre 0.2 et 0.4 ou r_a et r_c sont respectivement les rayons ioniques de l'anion et de cation [9]. Cette condition est satisfaite pour les oxydes SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 et GeO_2 , et par suite pour BeF_2 . En cristallographie le rapport $0.2 < r_a / r_c < 0.4$ implique une structure tétraédrique avec 4 anions aux coins. Par conséquent Goldschmidt a affirmé que cet arrangement tétraédrique est nécessaire pour la formation vitreuse. Mais cette condition n'est plus applicable pour certains cas, par exemple l'oxyde BeO impossible de le vitrifier [3].

Donc ce critère n'était pas suffisant pour expliquer la vitrification de certains oxydes (tableau I.1).

Tableau I.1: Critère de Goldschmidt.

Oxyde	r_c/r_a	vitrication
MgO	0,53	difficile
TiO ₂	0,45	difficile
Al ₂ O ₃	0,39	difficile
GeO ₂	0,30	aisée
SiO ₂	0,19	aisée
P ₂ O ₅	0,13	Aisée
BeO	0,12	difficile
B ₂ O ₃	0,09	Aisée

5.2 Critère de Zachariasen :

Six ans après, Zachariasen et al [10] ont développé la théorie de Goldschmidt et produire peut-être le papier le plus cité en science de verre. L'hypothèse de Zachariasen repose sur le constat : La différence d'énergie entre un verre et un cristal de même composition étant très faible. A noter que les cristaux de silicate, qui forment aisément des verres, ont des structures de réseau au lieu de l'emballage-fermé de l'arrangement tétraédrique décrit par Goldschmidt. En postulant que les polyèdres de l'oxygène trouvés dans les cristaux d'oxyde seraient également présents dans les verres, Zachariasen a formé le concept d'une structure aléatoire continue de réseau pour un verre, avec l'arrangement structural périodique empêché par des orientations aléatoires.

Celles-ci peuvent être réalisées par des variations des angles et des longueurs d'attache, ou par la rotation des unités structurales (Figure I.2).

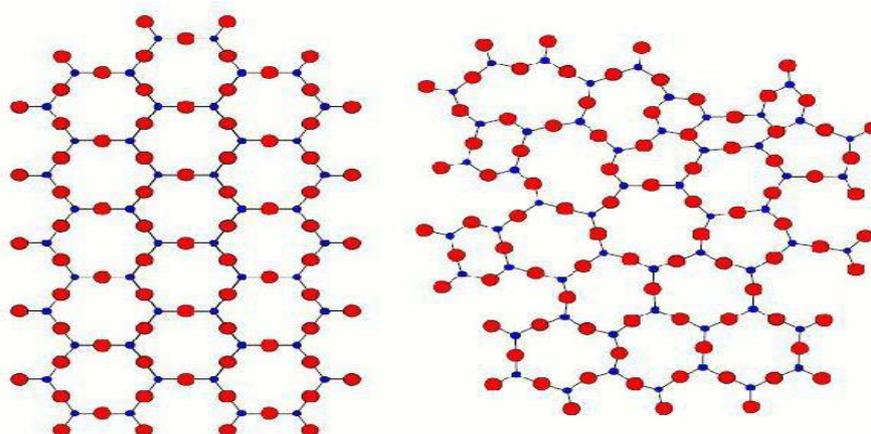


Figure I.2 : Représentation bidimensionnelle (a) la structure de la silice cristalline et (b) d'un verre silicaté selon Zachariasen. (1932)

6. Les règles de Zachariasen

Les connaissances actuelles relatives à la structure des verres sont en accord avec les règles énoncées par W. H. Zachariasen en 1932, tout au moins dans le cas des oxydes. Partant de l'hypothèse que les verres sont constitués de groupements oxygénés $[AO_n]$, ces règles s'énoncent de la manière suivante :

- Un atome d'oxygène ne peut être lié à plus de deux atomes.
- Le nombre d'atome d'oxygène entourant un atome A doit être petit.
- Les polyèdres oxygénés partagent entre eux des sommets et non des faces, ce qui permet une orientation aléatoire de deux groupements adjacents et ce qui est à l'origine de la perte de l'ordre à longue distance comme dans le cas de la silice vitreuse.
- Chaque polyèdre partage au moins trois de ces sommets avec ses voisins.

6.1. Conséquences des règles de Zachariasen:

La deuxième règle fait mention des groupements structuraux où le nombre d'atome d'oxygène entourant l'atome central A est faible: 3 et 4. Ces groupements sont respectivement BO_3 , PO_4 , SiO_4 , BeO_4 , AsO_4 , VO_4 , AlO_4 , et GeO_4 . Tous ces groupements sont caractérisés par des liaisons très covalentes entre l'atome central et l'atome d'oxygène et l'état vitreux ne détruit pas ces liaisons. En s'associant entre eux, ces groupements peuvent former des ensembles plus ou moins étendus dans une ou plusieurs directions de l'espace. Les oxydes d'éléments tels que A sont donc des **oxydes formateurs** de verre et les atomes d'oxygène communs à deux groupements voisins seront considérés comme formant un pont entre ces groupements d'où leur nom d'atome **d'oxygène pontant**. Il existe un consensus pour adopter le terme de « réseau formateur ». La notion de réseau doit être prise dans le sens de connexion et de continuité des éléments constitutifs et non dans le sens de la « disposition régulière des atomes au sein d'un cristal » [10].

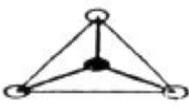
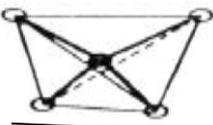
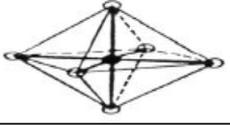
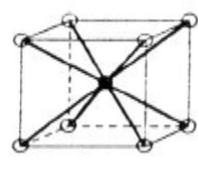
L'introduction d'oxyde basique dans un système vitreux tels que Na_2O , K_2O , CaO , SrO , BaO , etc., va avoir pour effet la rupture de liaisons pontantes au sein de la charpente covalente, d'où la formation de liaisons dites **non pontantes** (avec des atomes d'oxygène non pontants) dans le verre qui sont en fait des liaisons métal – oxygène ioniques. Ces oxydes à l'origine de la modification de la charpente covalente seront appelés **oxydes modificateurs**.

Chapitre I : Généralités sur les verres

6.1.1. Selon le nombre de coordination:

Le tableau I.2 regroupe les cas où la coordination est 3, 4, 6, ou 8. Pour chaque coordination le rapport minimal correspondant au cas où le cation a la dimension juste suffisante pour assurer le contact avec les anions. Le rapport maximal est pris égal au rapport minimal correspondant à la coordination immédiatement supérieure. Les rayons cationiques sont rapportés au tableau et évalués lorsque l'anion est l'oxygène, pour le rayon duquel, on a pris la valeur de Pauling $r_o^{2-} = 1,40 \cdot 10^{-10} \text{ m}$.

Tableau I.2 : Topologie des ions dans un verre d'oxyde.

	Triangle		Tétraèdre		Octaèdre		Hexaèdre	
								
Coordinance	3		4		6		8	
Min $r_{\text{cation}}/r_{\text{anion}}^{\text{max}}$	0.15	0.225	0.225	0.414	0.414	0.732	0.732	1.37
Rayons de Cation (Å)	B^{3+}	0.25	P^{5+} Si^{4+} Be^{2+} As^{5+} V^{5+} Al^{3+} Ge^{4+}	0,31 0,40 0,41 0,47 0,49 0,53 0,53	P^{3+} As^{3+} Sb^{5+} Ti^{4+} Nb^{5+} V^{3+} Mg^{2+} Zr^{4+} Zn^{2+} Li^{+} Sb^{3+}	0,58 0,72 0,74 0,74 0,78 0,78 0,86 0,86 0,88 0,90 0,90	Cd^{2+} Ca^{2+} Na^{+} Sr^{2+} Pb^{2+} Ba^{2+} K^{+} Rb^{+} Cs^{+}	1,03 1,14 1,16 1,32 1,33 1,49 1,52 1,66 1,81

6.1.2. Selon la différence d'électronégativité entre le cation et l'oxygène:

La présence de liaisons mixtes est nécessaire pour obtenir un désordre. L'introduction du désordre ne peut se faire ni pour des liaisons purement covalentes hautement directionnelles et trop rigides, ni pour des liaisons ioniques ou métalliques dénuées de caractère directionnel. Stanworth indique l'existence d'une corrélation entre l'aptitude à la vitrification d'un oxyde et le degré de covalence de la liaison cation-oxygène. Il a obtenu la même classification en se basant sur des critères d'électronégativité (tableau I.3), remarquant

Chapitre I : Généralités sur les verres

que les cations formateurs présentait une plus forte électronégativité que les cations modificateurs.

Tableau I.3: Classification des oxydes selon leur électronégativité par rapport à l'oxygène

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

7. Les grandes familles de verres :

7.1. Les verres de chalcogénures:

Ces verres qui ne contiennent pas d'oxygène sont basés sur les éléments du groupe VI (S, Se, Te). Ces éléments forment des verres lorsqu'ils sont mélangés à un ou plusieurs éléments des groupes III (Ga, In), IV (Ge, Si), V (Sb, As) ou VII (F, Cl, Br ou I). La découverte de ces verres, appelés " verres de chalcogénures", date du début des années 1950 [11,12]. Un grand nombre de systèmes vitreux à base d'éléments chalcogènes sont connus aujourd'hui, parmi lesquels nous pouvons citer : As-S, Ge-S, As-Se, Ge-Se, Ge-As-Se, Ge-PS, La-Ga-Ge-Se, Ge-Sb-Se, Ge-Se-Te, As- Ge-Se-Te, As-Se-Te.

Ces matériaux présentent des liaisons plus faibles que celles existant dans les oxydes de la liaison homopolaire et hétéro polaires peuvent coexister. La configuration électronique des éléments chalcogènes est s^2p^4 , 2 électrons p pouvant former des liaisons avec 2 voisins.

La bande de valence est composée des électrons p non-appariés, tandis que la bande de conduction est composée des états d'anti-liaison des liaisons covalentes. Contenant des éléments plus lourds (S, Se, Te), ces verres sont plus denses que les verres oxydes. Le nombre de coordination, les forces de liaison et les angles de liaison montrent une structure ordonnée à courte distance (jusqu'au second plus proche voisin) , proche du cristal correspondant. En revanche, la structure à moyenne distance est controversée : une structure

Chapitre I : Généralités sur les verres

quasi cristalline distordue ou un réseau continu aléatoire (Continuous Random Network Structure) peuvent être envisagés.

La principale motivation pour travailler avec des verres de chalcogénures est en lien avec leurs propriétés de transparence dans l'infrarouge (IR) [11, 13, 14]. Les applications dans ce domaine peuvent être rangées en deux catégories : l'optique active ou passive.

Dans le domaine de l'optique active, la basse énergie de phonon des verres de chalcogénures permettant d'obtenir un rendement quantique important pour les terres-rares rend ces matériaux pertinents pour une utilisation en tant qu'amplificateur optique [15], grâce à leur fort indice de réfraction non linéaire (environ 500 fois supérieur à celui de la silice), les verres de chalcogénures ont montré leur fort potentiel en optique non linéaire [16].

Les applications passives sont, quant à elles, liées à la transparence exceptionnelle de ces matériaux dans le moyen infrarouge (NIR), telles que la réalisation de lentilles pour des caméras à vision nocturne, de guides d'onde planaires pour l'optique intégrée [17] ou de capteurs infrarouge [18, 19].

7.2 Les verres d'halogénures:

Les verres à base d'halogénures (fluorures, chlorures, bromures, iodures) transmettent plus loin dans l'infrarouge que les verres d'oxydes. Cette limite spectrale de transparence dépend des énergies de vibration moléculaire du réseau. En remplaçant l'oxygène par des éléments plus lourds comme le fluor, le chlore, le bore ou l'iode. Pour la plupart, les verres d'halogénures sont instables chimiquement. Seuls les verres de fluorures présentent des propriétés mécaniques et chimiques satisfaisantes.

7.2.1 Les verres de chlorures :

Le système vitreux à base de ZnCl_2 qui est le plus connu des verres de chlorures [20], il forme un verre tétraédrique comme le verre de silice. Des études plus récentes [21] ont montré que la structure de ZnCl_2 vitreux peut être décrite par un empilement compact désordonné de sphères Cl formant avec les ions Zn^{2+} des tétraèdres distordus (ZnCl_4^{-2}). Ces tétraèdres se partagent les sommets et les liaisons Zn-Cl ont un caractère covalent. Des verres de chlorures dans le système ternaire $\text{ThCl}_4\text{-NaCl-KCl}$ ont été obtenus [22] et apparaissent comme structurellement analogues aux verres fluorozirconates. D'autres ternaires à base de CdCl_2 ont été également synthétisés ($\text{CdCl}_2\text{-BaCl}_2\text{-NaCl}$). Ces verres sont hygroscopiques et peu stables. Leur intérêt pratique est négligeable. Néanmoins, les compositions les plus

Chapitre I : Généralités sur les verres

stables en CdCl_2 sont obtenues en combinant des fluorures et des chlorures dans des systèmes polyhalogénés [23] qui représentent une nouvelle classe de verres potentiellement intéressants dans la transmission infrarouge et dans les fibres optiques à faibles pertes.

Plus récemment, des études [24, 25] ont montré l'existence de systèmes stables confirmant l'aptitude à la vitrification des polyhalogénures de cadmium. Dans ces systèmes, l'incorporation du Pb a eu pour effet d'en améliorer la durabilité chimique [24].

Dans le but d'étendre la transparence infrarouge, des investigations ont été entreprises pour trouver des compositions chlorofluorées à base de Cd [26, 27]. Ces travaux montrent que ces verres sont sensibles à la corrosion à cause de la présence des ions de chlorure. La contamination par l'eau se fait par un mécanisme d'échange ionique entre Cl^- et OH^- à la surface du verre suivi par la diffusion des groupes hydroxyles dans le verre.

7.2.2 Les verres fluorés :

Les fluorures constituent une nouvelle classe de matériaux vitreux originaux de par leur structure, puisque ceux sont des verres minéraux non tétraédriques et de par leur faible énergie de phonons qui leur confère des propriétés optiques remarquables. La faible polarisabilité du fluor induit un faible indice de réfraction. Les verres fluorés peuvent être des matrices d'accueil de choix pour les terres rares grâce à l'ionicité de la liaison métal-fluor. En effet, on remarque des propriétés intéressantes liées aux niveaux d'énergie telles que des transitions radiatives relativement intenses et des durées de vie des niveaux excités particulièrement longues dans le cas de dopage des verres fluorés par des terres rares.

Les verres fluorés présentent un grand intérêt pour la réalisation de systèmes optiques. Ils sont beaucoup plus transparents que la silice dans l'infrarouge moyen [28]. Leur fenêtre de transmission s'étend jusqu'à $6\text{-}7\mu\text{m}$. Leur faible énergie de phonons qui est d'environ 500 à 600cm^{-1} leur permet d'être de bons candidats pour la réalisation d'amplificateur. Leur minimum d'atténuation théorique est également beaucoup plus faible que celui de la silice et permettraient d'atteindre des pertes théoriques de l'ordre de $0,05\text{ dB/Km}$ à $2,5\text{-}3\mu\text{m}$.

Les premiers verres fluorés connus depuis longtemps dérivent de BeF_2 [9] (Goldschmidt, 1927). Ils sont décrits comme les analogues de la silice. Leur utilisation a resté limitée en raison de la toxicité du fluorure de béryllium mais aussi de leur hygroscopicité. Heyne [29] a ensuite été le premier à signaler la présence de verres fluorobéryllates formés de l'association du BeF_2 avec des fluorures alcalins et alcalino-terreux. Ces verres ont été étudiés et développés plus systématiquement vers 1945 par K.H. SUN [30] qui l'amenait à décrire des

Chapitre I : Généralités sur les verres

nouveaux composés de fluorures d'aluminium, de plomb et d'éléments alcalino-terreux. D'autres auteurs ont repris ces travaux et confirmés que la substitution de béryllium par l'aluminium tend à diminuer les problèmes de résistance à l'humidité et de toxicité.

7.3. Les verres métalliques :

Les premiers alliages métalliques, dont le caractère amorphe fut vérifié par diffraction de rayons X, étaient obtenus en couches minces, soit par condensation de vapeur, soit par dépôt chimique, soit par électrodéposition. Ce n'est qu'en 1960 que fut rapportée la première élaboration de métal vitreux par hyper trempe de liquide [31] et c'était un alliage Or-Silicium. Les verres métalliques sont généralement obtenus par trempe ultra-rapide sous forme de rubans ou de fils. Les premiers verres métalliques de forte épaisseur (BulkMetallic Glasses) ont été synthétisés en 1990 à base de La-Mg-Zr [32-33]. Au cours de l'année 1995 il apparait la première composition vitreuse basé sur le fer : Fe-Al-Ga-P-C-B [34].

Trois règles empiriques doivent être remplies afin de stabiliser la fonte métallique surfondue [35-36] :

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

Les verres métalliques présentent un ordre à courte distance, cette échelle tient importance pour l'étude des systèmes Métal-métalloïde. Mais un ordre à moyenne distance (MRO) est omniprésent dans les autres cas. Cette échelle d'ordre (MRO) peut-être décrit au moyen des unités structurales polyédriques. Afin de s'arranger en trois D, ils peuvent se connecter par leurs : bord ; faces ; ou sommets [37-38].

7.4. Les verres d'oxydes :

Les oxydes SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , et As_2O_3 peuvent former des verres seuls ou en association avec un ou plusieurs autres oxydes. Ils sont appelés couramment les verres traditionnels. Ces verres constituent la plus grande famille de verres industriels. Ils se caractérisent par d'excellentes propriétés thermomécaniques et une bonne durabilité chimique. Dans le domaine de l'optique, on utilise les verres de silice pour leur très grande

pureté et leur bonne tenue aux températures élevées. Ils présentent cependant un domaine de transparence limité dans l'infrarouge ne s'étendant que jusqu'à 3 μm (Figure I.2).

8. L'oxyde d'antimoine :

L'oxyde d'antimoine existe sous plusieurs formes, y compris le trioxyde d'antimoine (Sb_2O_3), le tétroxyde d'antimoine (Sb_2O_4) et le pentoxyde d'antimoine (Sb_2O_5).

8.1 Le trioxyde d'antimoine (Sb_2O_3) existe soit sous forme cubique ou sous forme d'un polymorphe orthorhombique (communément connu sous le nom sénarmontite et valentinite respectivement).

- **La sénarmontite**, variété cubique qui est stable jusqu'à 570°C et cristallise sous forme d'octaèdre comme dans le cas de l'arsenic. Le réseau est analogue à celui du diamant dans lequel les groupes Sb_4O_6 occupent les positions habituelles des atomes de carbones [39] (Figure I.3-a).
- **La valentinite**, variété orthorhombique, qui est la phase de haute température avec un point de fusion de 650°C [40] et possède une structure en chaînes formées alternativement d'un atome d'antimoine et d'un atome d'oxygène. Ces chaînes sont pontées entre elles par des atomes d'oxygènes, situés entre deux atomes d'antimoine (Figure I.3-b).

8.2 Le tétroxyde d'antimoine (Sb_2O_4) : Peut-être monoclinique (clino cervantite) ou plus couramment, orthorhombique (cervantite) (Figure 3-c). Il est un composé à valence mixte, contenant à la fois Sb^{3+} et Sb^{5+} ions dans des proportions égales dans son réseau cristallin [41] et est stable à environ 1000 ° C [42]. Mais cette température, dépend de l'atmosphère et la méthode de préparation des échantillons [43].

8.3 Le pentoxyde d'antimoine (Sb_2O_5) : est formé d'une seule valence Sb^{5+} , formant une molécule Sb_4O_{10} ou les ions Sb sont entourés de quatre oxygènes avec l'un d'eux faisant une liaison double. (Figure I.3-d).

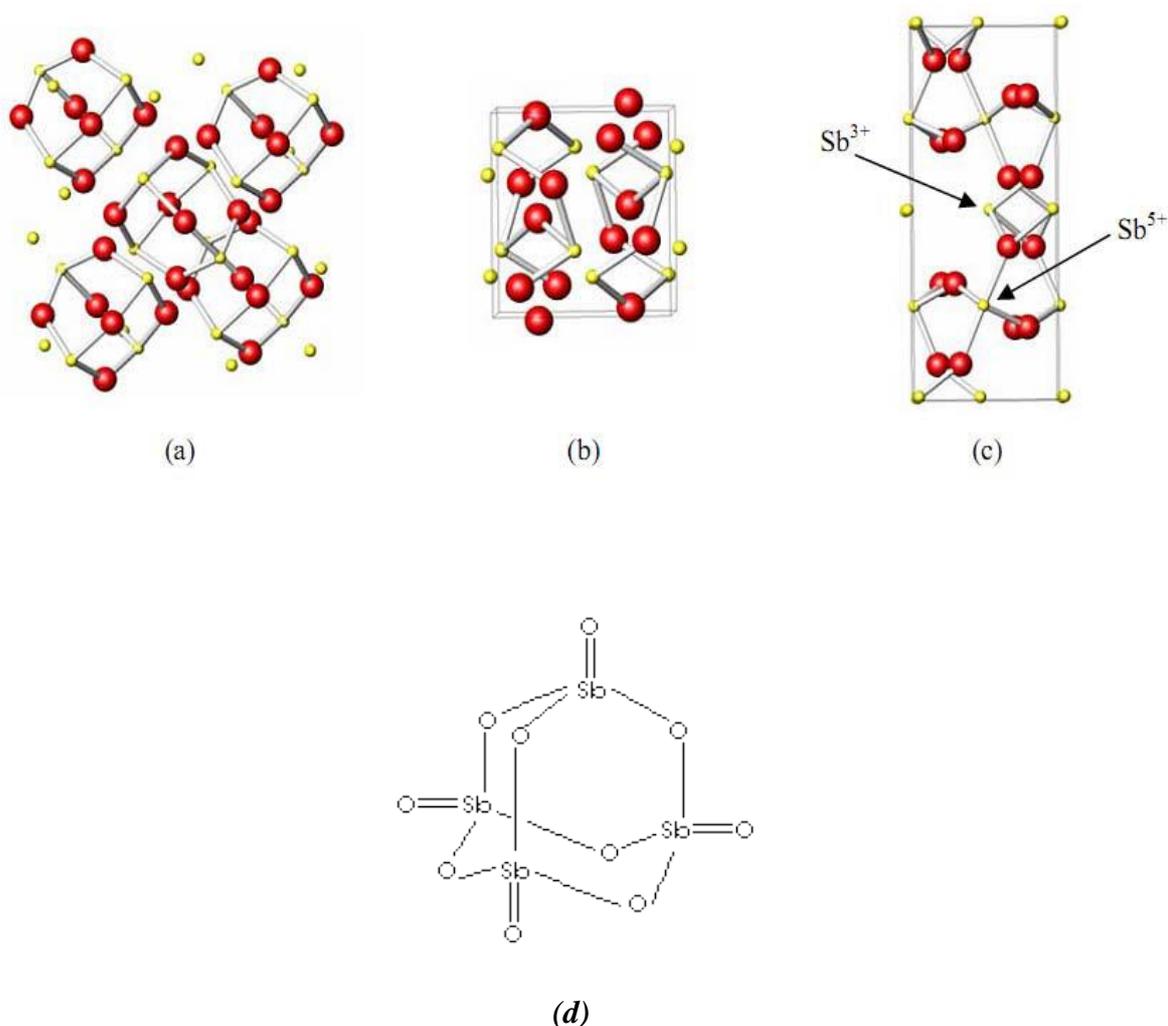


Figure I.3 : Les structures de (a) sénarmonite, (b) valentinite, (c) cervantite et (d) Sb_2O_5

Le trioxyde d'antimoine Sb_2O_3 se présente sous la forme d'une poudre blanche très fine sans odeur. Le produit commercial contient comme impuretés des traces d'arsenic (moins de 1%, pouvant être ramené à moins de 0,1 % dans certaines qualités). Le trioxyde d'antimoine est insoluble dans les solvants organiques et très faiblement soluble dans l'eau (0,014 g/l à 30 °C). Il se dissout dans les solutions acides et les bases fortes. Ses principales caractéristiques physiques sont les suivantes :

- Masse molaire : 291,52.
- Point de fusion : 656 °C (en l'absence d'oxygène).
- Point d'ébullition : 1 425 °C (la substance se sublime partiellement avant d'atteindre cette température)
- Densité : 5,2 (cubique) ; 5,67 (orthorhombique).

9. La transition sénarmontite-valentinite :

La valentinite orthorhombique est généralement considéré comme le polymorphe de haute température stable du trioxyde d'antimoine, la température de transition solide-solide de sénarmontite cubique (la forme stable à basse température) est un sujet de litige dans la littérature [44] (Tableau I.4).

Tableau I.4 : La température de transition sénarmontite-valentinite, tel que déterminée par divers auteurs

Température (°C)	Année	Référence
570 ± 10	1928	[45]
606 ± 5	1967	[46]
600 ± 10	1975	[47]
629	1981 & 1989	[41,42]
640-655	1987	[48]
556	1988	[49]
606	1993	[50]

En 1928, Roberts et al. [45] ont déterminé sa valeur à (570 ± 10) °C, bien que le Sb₂O₃ utilisé dans leur expérience a été d'abord trouvé pour contenir une teneur élevée en sulfure et le processus de purification ultérieures peuvent avoir influé sur leurs résultats. Ceci est également soutenu par un manque de cohérence avec les estimations ultérieures.

Jones et al. [48] ont calculé une valeur de 650 °C à partir de données thermodynamiques, et ont confirmé de manière empirique à la fois que la transition a eu lieu au plus tard à ce point, et qu'il semble être inséparable de la fonte de la valentinite ainsi formé (dans la gamme 640 - 655 °C). Ils ont également déterminé que le chauffage valentinite dessus de 600 °C, à l'énergie d'activation nécessaire pour transformer la sénarmontite thermodynamiquement plus stable.

Centers [49] en 1988 cite une température de 556 °C pendant la transition, bien que cela semble avoir été une affirmation non étayée et plus tard des notes dans le même ouvrage indiquent que Sb₂O₃ orthorhombique a été préparé par un traitement thermique dans la gamme 625-640 °C, plutôt que la valeur inférieure

Le point de fusion de Sb_2O_3 est peut-être l'événement de conteste thermique le plus bas de ceux qui sont mentionnées, avec un consensus général selon lequel il se produit peu de temps après la transition de phase sénarmontite-valentinite. Une valeur de $(655 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C})$ [49,51] est habituellement citée dans la littérature. Toutefois, Golunski et al. [42] ont rapporté une température de $(643 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$ dans leur étude, tandis que d'autres auteurs [48] ont rapporté que la fusion a eu lieu entre 640 et 655 $^\circ\text{C}$, selon la vitesse de chauffage.

10. Le verre d'oxyde d'antimoine :

10.1 Intérêt des verres de Sb_2O_3 :

L'intérêt porté à la synthétisation des verres d'oxyde d'antimoine réside essentiellement dans :

- Température de synthèse au alentour de 700-900 $^\circ\text{C}$, suffisamment basse comparativement aux verres d'oxyde de silice ou les températures atteignent 1700 $^\circ\text{C}$.
- Procédé de synthèse classique à l'air comparativement aux verres fluorés qui passe par plusieurs étapes et nécessite parfois l'utilisation de boites à gants.
- Durabilité chimique et pas d'effet de toxicité comparativement à ses rivaux As_2O_3 ou TeO_2 .
- Qualité optique optimale, puisque les verres de Sb_2O_3 sont transmissibles jusqu'à 8 μm dans le spectre d'infrarouge et présentent des indices de réfraction supérieures à deux, ce qui laisse place à plusieurs applications.
- Application comme matériaux actifs ou passifs : Laser, amplificateur.

10.2. Travaux antérieurs :

La vitrification de l'oxyde d'antimoine pure fut impossible sans ajouts de formateurs classiques de verre tels que SiO_2 , P_2O_3 et B_2O_3 , depuis les fameuses règles éditées par Zachariassen en 1932 [10]. En 1939, Kordes [52] fut le premier qui a pu obtenir des fragments de verre de Sb_2O_3 par usage d'une hyper trempe d'un bain rapidement amené à la fusion. Par addition de petites proportions d'oxydes alcalins, Hedden et al [53] ont obtenu des systèmes ternaires Sb_2O_3 - Al_2O_3 - R_2O (R= Na , K). D'autres systèmes ternaires virent le jour avec l'utilisation de 5% (mole) de bore tels que Sb_2O_3 - B_2O_3 - R_2O (R = Li, Na, K) [54]. Des binaires tels que Sb_2O_3 - Tl_2O_3 ou Sb_2O_3 Cs_2O_3 ont démontrés les qualités de ces verres dans l'optique infrarouge [55].

Depuis 1984, les verres d'oxyde d'antimoine halogénés furent attribués à Dubois [56] avec la mise en œuvre des systèmes binaires $Sb_2O_3-R_mX_n$ (R=cation monovalent ou divalent ; X=F, Cl, Br, ou I). Par leurs qualités physiques supérieures, les verres $Sb_2O_3-PbCl_2$ représentent cette famille de verre nommée verre oxyhalogénés. Simultanément Ahmed et al [57] présentent les verres $Sb_2O_3-PbCl_2-ZnCl_2$ et M. Legouera [58] qui présente les verres $Sb_2O_3-ZnBr_2$, les verres $Sb_2O_3-ZnBr_2-WO_3$ et les verres $Sb_2O_3-ZnBr_2-MoO_3$ et D. Yezli qui présente le verre $Sb_2O_3-PbCl_2-AgCl$ [59]

Dernièrement, M. T. Soltani a présenté et étudié de nouveaux verre à base d'oxyde d'antimoine avec les oxydes alcalins et autre oxyde comme (WO_3 , MoO_3 , ZnO , CdO , $PbCO_3$) [60-63]. Ces derniers verres représentent une nouvelle famille de verre nommée : verre alkali-antimonite.

11. États électroniques et théorie du champ des ligands :

11.1 Le diagramme Tanabe-Sugano :

Il est possible d'obtenir les différences d'énergie entre l'état fondamental d'un complexe et ses états excités à partir des spectres d'absorption. La position des bandes dans un spectre, leur largeur, forme ainsi que leur résolution donnent de l'information sur les états électroniques excités. Ces états sont définis en termes de leur symétrie et classés par la théorie du champ des ligands.

La position des bandes dans le spectre dépend de la nature des ligands et du degré d'oxydation du métal. La configuration électronique fondamentale du nickel (II) octaédrique est $(t_{2g})^6(e_g)^2$. La symétrie de l'état fondamental résultant de cette configuration est ${}^3A_{2g}$. La configuration électronique de l'état excité 1E_g est la même que celle de l'état fondamental : la différence entre les deux étant l'orientation des spins des électrons dans les orbitales e_g . Puisque la configuration électronique est la même, les longueurs de liaison dans les deux états sont semblables et le puits de l'état excité 1E_g est superposé à celui de l'état fondamental. La promotion d'un électron d'une orbitale t_{2g} , orbitale non-liante, à une orbitale e_g , orbitale anti-liante, produit l'état excité ${}^3T_{2g}$. Il résulte de cette promotion plus de densité électronique anti-liante dans la liaison nickel(II)-ligand à l'état ${}^3T_{2g}$ qu'à l'état fondamental. La liaison métal-ligand est plus longue et le puit de l'état ${}^3T_{2g}$ est décalé le long de la coordonnée normale par rapport à l'état fondamental. L'état ${}^3T_{1g}({}^3F)$ résulte du mélange de deux configurations

Chapitre I : Généralités sur les verres

électroniques $t_{2g}^4 e_g^4$ et $t_{2g}^5 e_g^3$ [64]. Pour cet état, la contribution de chaque configuration change en fonction de la coordonnée normale.

La séparation entre les orbitales e_g et t_{2g} est donnée par le paramètre $10Dq$, lequel peut être obtenu des spectres d'absorption. $10Dq$ correspond à la promotion d'un électron d'une orbitale t_{2g} vers une orbitale e_g , donc à la transition ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$.

Pour connaître les états électroniques excités d'un complexe résultant des configurations électroniques excitées, un diagramme Tanabe-Sugano, comme celui présenté à la Figure I.4 peut être utilisé. Le diagramme Tanabe-Sugano montre la dépendance de l'énergie des maxima des transitions en absorption en fonction de $10Dq$, donc de la nature des ligands. Pour la construction de ce diagramme, le couplage spin-orbite est nul. L'énergie des états excités dépend, en plus de $10Dq$, des paramètres de Racah B et C, lesquels quantifient la répulsion inter-électronique. Les équations servant à tracer le diagramme Tanabe-Sugano peuvent être obtenues de Liehr et Ballhausen [65].

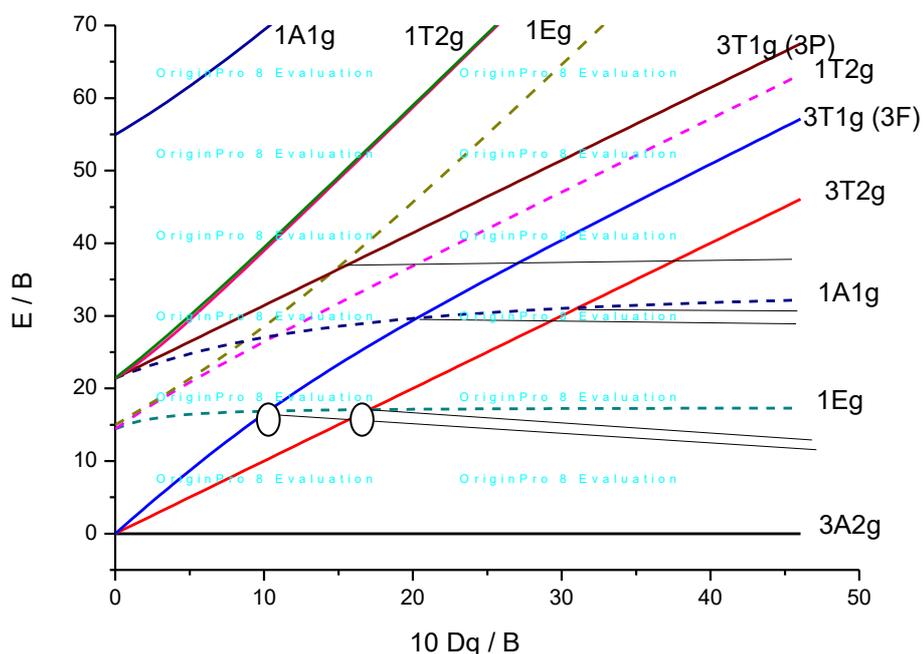


Figure I.4 : Diagramme Tanabe-Sugano pour un ion de configuration électronique d^8 . Les régions où il y a croisement entre les états électroniques de multiplicité de spin différentes 1E_g et ${}^3T_{1g}({}^3F)$ et 1E_g et ${}^3T_{2g}$ sont encerclées.

Chapitre I : Généralités sur les verres

Les paramètres Dq et B peuvent être déterminés pour chaque complexe à partir de la position des bandes permises dans un spectre d'absorption. Les équations utilisées et présentées ici sont celles décrites par Reedijk [66]. Les symboles utilisés dans les équations sont les suivants : σ_1 correspond à la transition ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$, σ_2 à la transition ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3F)$, and σ_3 à la transition ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3P)$.

$$10Dq = \sigma_1 \quad (1)$$

$$15B + 30Dq = \sigma_2 + \sigma_3 \quad (2)$$

$$\frac{(\sigma_2 \cdot 20Dq) (\sigma_2 \cdot 10Dq)}{(\sigma_2 \cdot 18Dq)} = 15B \quad (3)$$

$$\frac{(\sigma_3 \cdot 20Dq) (\sigma_3 \cdot 10Dq)}{(\sigma_3 \cdot 18Dq)} = 15B \quad (4)$$

Dans ces diagrammes, les états sont portés sur le graphe en fonction de l'état fondamental pris comme origine. L'énergie E et la force du champ Δ sont exprimées en fonction du paramètre B respectivement par E/B et Δ/B .

Les diagrammes de Tanabe-Sugano sont établis selon les règles suivantes :

1. Les unités des axes sont rapportées au paramètre B. La valeur de B choisie dépend de l'ion métallique considéré.
2. L'énergie de l'état fondamental est prise égale à zéro pour toute valeur de Δ . Pour les configurations d^4 , d^5 , d^6 et d^7 , l'état fondamental changera lors de la transition spin haut – spin bas. Ceci cause l'apparition de points de rebroussement artificiels.
3. Lorsque $\Delta/B = 0$, on retrouve les termes de l'ion libre (ordonnée gauche). Pour la valeur la plus élevée de ce rapport, on est dans la situation du champ fort. L'origine des niveaux spectroscopiques est donnée entre parenthèses.

La courbure des lignes représentatives de l'énergie des niveaux en fonction de Δ/B est due à l'interaction de deux niveaux ayant la même représentation irréductible, mais issus de termes différents de l'ion libre.

11.2 L'effet néphélauxétique :

Le paramètre B est caractéristique de la répulsion inter électronique. Lorsqu'il s'agit d'évaluer si l'on se trouve dans une situation de champ faible ou de champ fort, c'est donc le rapport Δ/B qu'il faudra considérer [67].

Dans un complexe, la répulsion inter électronique est plus faible que dans l'ion libre et les valeurs expérimentales de B sont plus petites, ce qui suggère que les électrons d ou f sont plus éloignés les uns des autres que dans l'ion libre. Cette "dilatation" des orbitales d ou f est appelée effet néphélauxétique (du grec: nuage et expansion). Il est admis que la raison majeure pour la diminution de B est l'augmentation de la covalence de la liaison métal-ligand: les électrons d ou f n'ont plus un caractère purement métallique mais sont, jusqu'à un certain point, délocalisés sur les ligands. Cette délocalisation augmente la séparation moyenne entre les électrons d ou f et réduit B. C. K. Jørgensen a défini le rapport β tel que :

$$\beta = B \text{ dans complexe} / B \text{ dans ion libre}$$

11.3 Détermination des paramètres spectroscopiques :

11.3.1 Procédure :

1. Relevé du spectre UV / VIS/PIR de l'échantillon.
2. Dresser un tableau d'information des longueurs d'onde (nm) d'absorption observés et les classer par ordre : $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ et les convertir en nombres d'onde (cm^{-1}) en utilisant le calcul : $\nu = 10^7 / \lambda$.
3. Calculer le rapport expérimental de ν_2 / ν_1
4. Utiliser le cas échéant le diagramme de Tanabe-Sugano du métal de transition considéré dans l'étude pour localiser où le rapport ν_2 / ν_1 se positionne.
5. Dresser un tableau des valeurs de $\nu_1/B, \nu_2/B, \nu_3/B$ à partir de l'interception du rapport ν_2 / ν_1 et les courbes du diagramme.
6. Calculer une valeur moyenne de B à partir de ces valeurs ordonnées à l'origine.
7. Calculer Δ en fonction de votre valeur de Δ / B .
8. Attribuer toutes les transitions de spin-vois à permis observés.
9. Déterminer le rapport néphélauxétique.

L'intensité des bandes pour les transitions électroniques est régie par deux règles de sélection :

Chapitre I : Généralités sur les verres

1) Les transitions sont permises entre des états ayant des spins de même multiplicité et interdites entre états avec des spins de multiplicité différente. Toutefois le couplage spin-orbite rend possible l'observation de transitions normalement interdites.

2) Selon la règle de Laporte, les transitions entre deux états de même parité sont interdites [68]. Les transitions d-d, interdites selon cette règle, sont néanmoins observées avec une faible intensité, car la plupart des complexes ne sont pas parfaitement octaédriques. Cette déviation de l'octaèdre parfait entraîne la disparition du centre d'inversion selon lequel la parité est définie.

Pour une molécule possédant un centre d'inversion, les transitions d-d peuvent aussi devenir permises par des processus vibroniques [68] ou encore via le dipôle magnétique. Ce dernier mécanisme d'intensité utilise le champ magnétique de la lumière. Contrairement à la plupart des transitions électroniques, résultant de l'interaction entre le champ électrique de la lumière et le dipôle de la molécule, les transitions électroniques peuvent être induites par l'interaction du dipôle magnétique de la molécule avec le champ magnétique de la lumière. Les règles de sélection sont différentes selon ce processus et les transitions induites par le dipôle magnétique sont très peu intenses.

I1.3.2. Notion de couleur dans les verres :

La cause principale de la coloration des minéraux à éclat non métallique : vitreux, adamantin, etc., réside dans la présence d'ions positifs (ou cations) d'éléments de transition dans le minéral. Dans les verres courants, l'absorption dans le visible est due principalement aux ions des éléments de transition caractérisés par des couches 3d incomplètes, particulièrement V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu et, [3] à un degré moindre aux terre rares ayant des couches 4f incomplète ou à des centres couleur.

On explique la couleur par une transition électronique de type d-d au cours de laquelle un électron passe du niveau d'énergie inférieure au niveau d'énergie supérieure (du niveau t_{2g} au niveau e_g pour une géométrie octaédrique et du niveau e au niveau t_2 pour tétraédrique). Ces transitions résultent de l'absorption d'un photon de la lumière visible et la couleur observée correspond à la couleur complémentaire de la lumière absorbée.

I1.3.3 La coloration par les centres colorés :

Les défauts présents dans la matière peuvent également être responsables de la coloration. Ces

défauts habituellement appelés centres colorés, peuvent être principalement de deux ordres.

I1.3.4. Un électron piégé dans un défaut interstitiel

Cet ion peut être piégé soit dans un site lacunaire en ion ou dans un défaut de Frenkel ou dans une impureté interstitielle. La fluorine est colorée en violet par la présence de défauts de Frenkel par manque d'un anion F^- . Cet anion peut manquer soit pour des raisons d'exposition à hautes énergies qui a causé son départ (rayons X) ou à une croissance dans un environnement déficitaire en F^- par rapport à la stœchiométrie en Ca^{2+} . Le trou ou lacune est considéré comme ayant une charge négative et un électron e^- vient en substitution de l'anion F^- . Or, cet électron peut avoir différents niveaux d'excitation, et ce sont les mouvements de l'électron entre ces niveaux d'énergie qui sont responsables de la couleur. L'absorption de ces défauts intervient généralement dans les ondes de faibles énergies (jaune-rouge), (figure I.5)

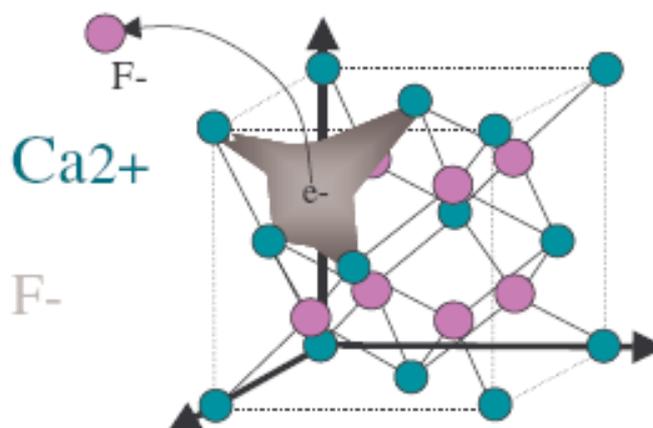


Figure I.5 : Emission d'un atome de fluor et délocalisation d'un électron dans le site vacant
Cet électron peut être excité par absorption de lumière de basse énergie.

II.3.5 La bande de transfert de charge

C'est la transition d'un électron des anions environnants vers une orbitale 4f des ions lanthanides, l'énergie de transfert de charge diminue avec le caractère oxydant du cation et augmente avec l'électronégativité du ligand. Le transfert électronique entraîne une forte modification des distances d'équilibre cation-anion. La bande d'absorption correspondante est donc large et elle représente une forte intensité car la transition est permise. À partir de l'état de transfert de charge sont peuplés les niveaux 4f excités, dont les courbes de configuration coupent celles relatives à l'état de transfert de charge auprès de son minimum comme le montre la figure I.6 suivante

12. L'oxyde de nickel NiO

L'oxyde de nickel(II) est un composé chimique de formule NiO. Il cristallise dans la structure type NaCl ou les ions Ni^{2+} et O^{2-} occupent des sites octaédriques. Il est obtenu par la pyrolyse de composés du nickel divalent comme par exemple $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ou NiCO_3 . Comme c'est le cas pour de nombreux oxydes de métaux divalents, NiO est très fréquemment non-stœchiométrique (le rapport Ni/O est légèrement différent de 1). Le nickel, élément trace, sidérophile, et de transition, a fait l'objet de nombreuses études dans des domaines variés comme les sciences de la terre ou les minéraux [70].

L'ion nickel divalent est un ion paramagnétique intéressant comme sonde structurale dans les verres. Il peut se trouver occupant deux sites : Tétraédrique ou octaédrique dans la matrices du verre. Un certain nombre des études récentes sur plusieurs systèmes de verres inorganique contenant l'ion Ni^{2+} sont disponibles dans la littérature [71,72] pour étudier la luminescence de ces ions dans des applications de matériaux laser. En effet, certains systèmes vitreux présentent de fortes bandes d'absorption dans le visible et le proche infrarouge pouvant être de bonnes sources de pompage pour le laser.

Les ions Ni^{2+} en position octaédrique dans des matériaux à faible énergie de phonon (comme le cas des verres d'antimoine), sont souhaitables pour produire des émissions laser à sécurité oculaire à la longueur d'onde 1,56 à même à température ambiante.

La concentration des ions présents en position tétraédrique dépend des propriétés quantitatives des modificateurs et des formateurs du verre, la taille de l'ion dans la structure du verre, leur mobilité et l'intensité du champ du cation modificateur etc... En outre la recherche sur la chimie de coordinance des ions Ni^{2+} dans les réseaux du verre est d'intérêt en soi, parce que ces ions sont susceptibles d'influencer sur les propriétés physiques des verres dans une large mesure.

La coloration d'un verre dépend de la nature de l'élément de transition présent dans sa composition, ainsi que du site structural qu'il occupe. Ainsi, l'étude de la structure locale autour de Ni^{2+} présente également un intérêt dans le domaine des matériaux.

13. L'Europium Eu

Tout au long de cette étude, le cation métallique europium (III) a été utilisé comme analogue non radioactif des actinides mineurs trivalents. L'analogie est admise en raison de la

Chapitre I : Généralités sur les verres

similitude de l'état d'oxydation (trivalent), le plus stable, qui a pour conséquence une réactivité chimique quasi identique. L'euporium (III) présente la propriété d'être une sonde luminescente sensible à son environnement [73]. Les transitions électroniques générées par l'interaction des électrons des orbitales 4f de l'euporium avec une onde électromagnétique sont de deux natures : dipolaires électriques ou magnétiques. Les paramètres photophysiques de cette interaction lorsque l'euporium existe dans un environnement donné fournissent des informations sur les propriétés thermodynamiques, sur la coordination et la géométrie du cation métallique luminescent. L'étude s'effectue à partir des spectres d'absorption, d'excitation ou d'émission de luminescence mais aussi du temps de vie de fluorescence de l'euporium. Ces données expérimentales sont accessibles par des techniques spectroscopiques d'analyses standards.

La comparaison des résultats expérimentaux issus de la luminescence et de modèles théoriques et/ou de données empiriques permet d'établir une analyse qualitative précise sur la relation entre le lanthanide et son milieu environnant.

13.1 Niveaux d'énergie de l'euporium :

L'absorption de lumière par Eu (III) provient d'une transition électronique s'effectuant entre différents états énergétiques de la même orbitale 4f. Ces niveaux d'énergie sont aujourd'hui bien connus. La différence d'énergie entre l'état excité le plus bas et le niveau fondamental le plus élevé équivaut à 12300 cm^{-1} . Cette énergie élevée justifie entre autres l'utilisation de l'euporium comme sonde luminescente. L'absorption la plus intense a lieu entre le niveau d'énergie fondamental des orbitales 4f ($^7 F_0$) et le premier état excité ($^5 D_0$).

Le diagramme d'énergie des niveaux électroniques de l'euporium est représenté sur la figure I.6 ci-dessous

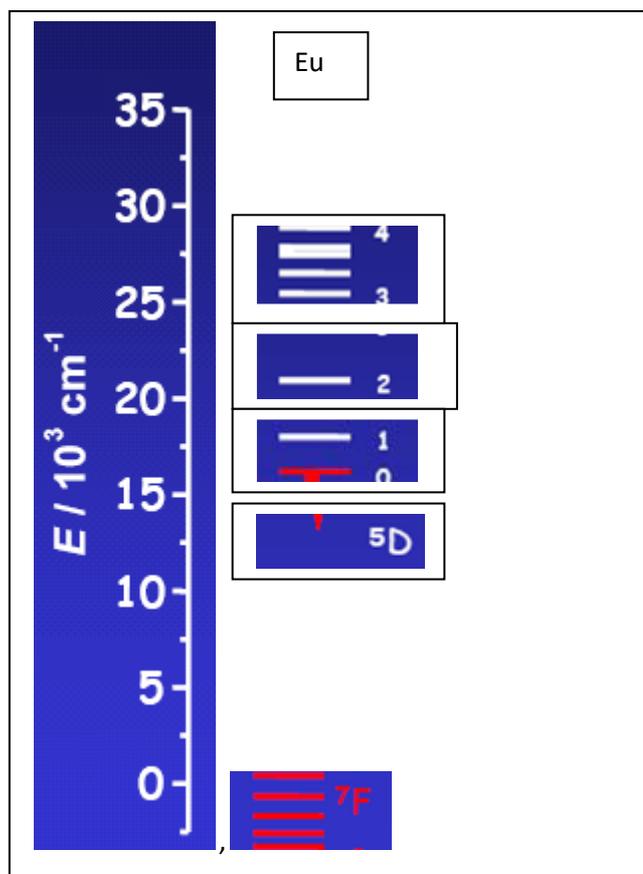


Figure I.6 : Diagramme d'énergie des niveaux électroniques de l'euporium [74]

La transition ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ est facilement mise en évidence. Quel que soit l'environnement de l'euporium, son spectre d'absorption ne présente qu'un seul pic dont la longueur d'onde située à 394 nm varie avec la coordination du métal. Le coefficient d'absorption molaire de cette transition reste toutefois faible ($\epsilon < 10 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) en milieu liquide. [75]

13.2 Transitions radiatives et non-radiatives, paramètres photophysiques de luminescence :

Toute espèce fluorescente présente des voies de désexcitations radiatives et non-radiatives. Les différents processus liés à la fluorescence d'une espèce sont illustrés par le diagramme de Jablonski [76], figure I.7

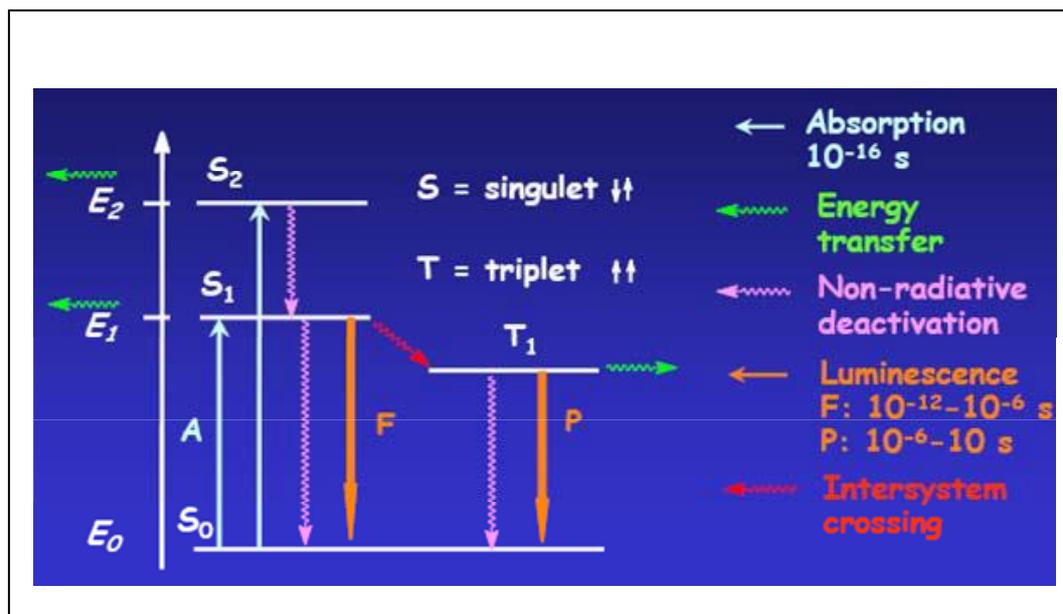


Figure I.7 : Diagramme de Jablonski présentant les différents processus de désexcitation d'une espèce fluorescente [74]

Après l'absorption de lumière, l'émission de lumière provient dans le cas de Eu (III) d'une transition électronique s'effectuant également entre différents états énergétiques de l'orbitale $4f^6$. Elle peut être de deux natures : dipolaire magnétique ou dipolaire électrique.

Les transitions dipolaires électriques sont interdites par la règle de sélection de Laporte sur le changement de parité. Cela se traduit pour Eu (III) par un très faible coefficient d'absorption molaire. Ces transitions, caractérisées par des bandes d'énergies très étroites, s'opèrent avec un changement des nombres quantiques caractéristiques S, L et J des deux niveaux électroniques impliqués. Les règles de sélection pour une transition dipolaire électrique sont les suivantes :

- $\Delta l = \pm 1$: les transitions $f-f$ sont interdites
- $\Delta S = 0$: les transitions entre termes de S différents sont interdites

La règle posée sur le nombre quantique orbital électronique « Δl », empêche un changement de parité des fonctions d'onde associées aux 2 états énergétiques. De ce fait seules les transitions inter-configuration (de type s-p, p-d, d-f, etc) sont autorisées. La transition dipolaire magnétique est en revanche autorisée par les règles de sélection de Laporte sur le changement de parité.

Chapitre I : Généralités sur les verres

Les spectres de luminescence de l'euporium (III) regroupent les 2 types de transitions. Elles apparaissent sur les spectres d'excitation et d'émission de la fluorescence. Les spectres d'émission sont principalement composés de bandes associées aux transitions ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0-4$). Les niveaux d'énergie supérieure représentés sur le diagramme de la figure I.8 présentent une très forte aptitude à l'inhibition. Elles conduisent aussi le plus souvent à des transitions radiatives de très faibles intensités. La dépopulation des états les plus excités (5D_2 ou 5D_1) peut s'effectuer par voie non radiative. La probabilité d'une transition dipolaire électrique lors de l'émission de fluorescence dépend directement de la force d'oscillateur qui lui est associée. Dans le cas de faibles forces, l'excitation directe de l'euporium est peu efficace. Par exemple, pour l'ion Eu^{3+} aquo dont toute la sphère de coordination est hydratée, la désexcitation s'opère par voie principalement non-radiative. Le caractère non-radiatif est dans ce cas dû au couplage vibronique avec les groupes OH de l'eau (vibrations à 3450 cm^{-1}) (figure I.8).

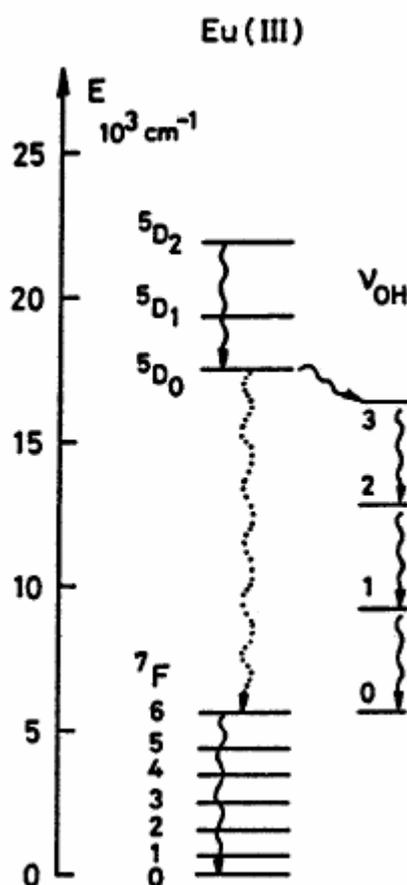


Figure I.8 : *Interactions inhibitrices de luminescence entre Eu^{3+} et des vibrations de hautes énergies dues au groupe OH de l'eau. [77]*

Chapitre I : Généralités sur les verres

Eu^{3+} est une sonde luminescente intéressante car le niveau excité $^5\text{D}_0$ intervenant dans la luminescence est non dégénéré. Ainsi les bandes observées lors des transitions $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ traduisent un environnement géométrique particulier de l'euporium.

Les interdictions de transitions dipolaires électriques entre deux niveaux d'énergie de l'orbitale $4f$ de l'euporium (III) peuvent être partiellement levées sous l'influence d'un champ cristallin dans l'environnement proche du lanthanide. Malgré l'effet d'écran exercé par les sous couches $5s$ et $5p$, une combinaison entre états de parité différente peut s'opérer suite à une modification des fonctions d'onde. L'effet d'un champ cristallin (issu du milieu environnant type : solvant, matrice solide ou espèce complexante) entraîne une perte de parité propre aux états électroniques. Cette perte de parité induit un recouvrement des orbitales f du métal avec les orbitales moléculaires des molécules environnantes. La combinaison des fonctions d'onde des orbitales mises en jeu, se traduit par la dégénérescence des états J de l'euporium. Elle induit notamment une levée partielle d'interdiction des transitions intra-configurationelles $4f - 4f$. Des niveaux ayant la même valeur de J mais de multiplicité de spin différente peuvent se mélanger. Ce mécanisme, de grande ampleur pour les éléments $4f$, dépend de l'ordre de grandeur du couplage spin-orbite.

La dégénérescence des états J , appelée effet STARK, correspond plus précisément à l'éclatement en sous-niveaux des états d'énergies J . Cet effet est illustré pour Eu (III) sur le diagramme d'énergie figure I.9

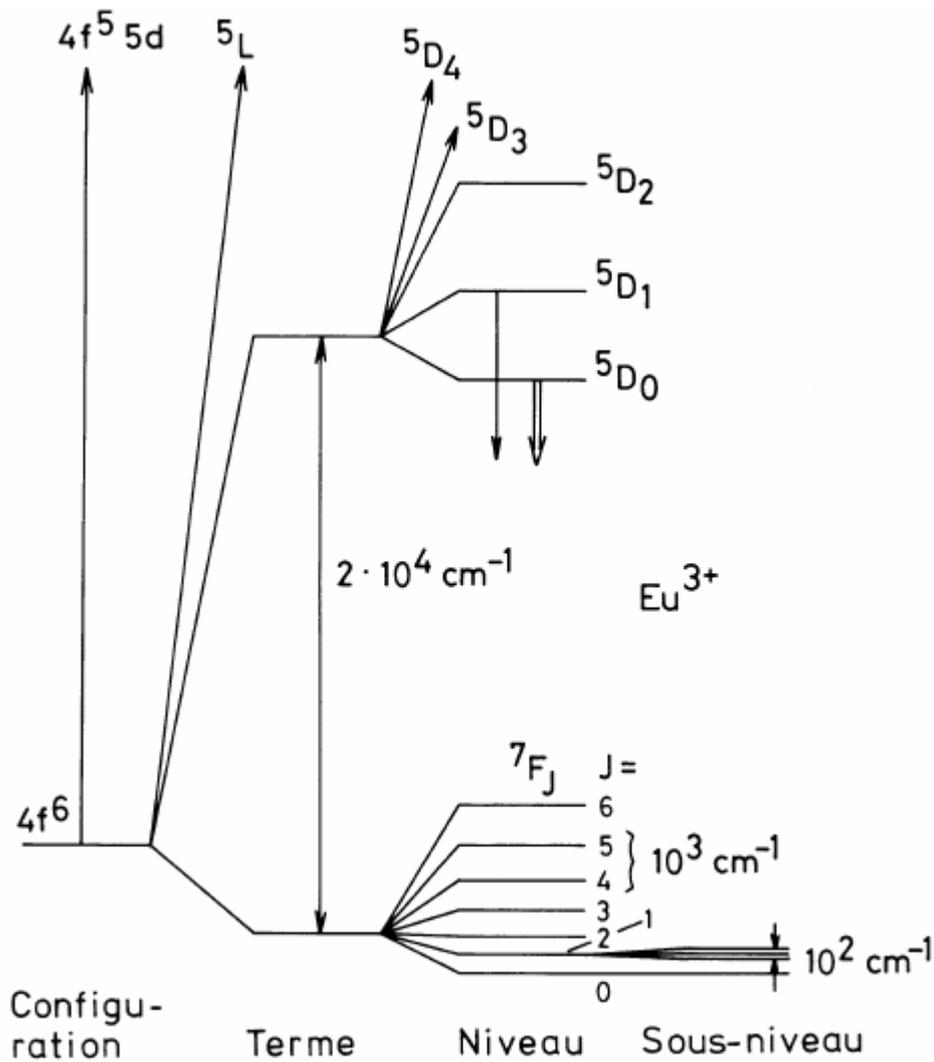


Figure I.9: Diagramme d'énergie partiel de l'ion europium (III). [77]

14. Le vitrocéramique:

14.1 Historique :

Les vitrocéramiques sont définies comme des composites constitués de cristaux au sein d'une matrice vitreuse. Elles forment aujourd'hui un matériau à part entière. Ce nouveau type de matériau possède des propriétés exceptionnelles qui peuvent être ajustées en fonction des applications envisagées. La naissance de cristallites, dont la taille varie généralement de quelques nanomètres à $1\mu\text{m}$, permet la modification de propriétés telles que ses propriétés mécaniques (dureté, ténacité,...), thermiques, électriques ou modifie ses propriétés optiques

Chapitre I : Généralités sur les verres

par cristallisation de terres-rares. Il devient alors possible, de concevoir une vitrocéramique aux propriétés souhaitées.

S.D. Stookey inventa la première vitrocéramique dans le milieu des années 1950. Son idée première était de précipiter des particules d'argent dans un verre de silicates d'alcalins dans le but d'obtenir une image photographique permanente [78-79]. Il fut la première personne à tenter de cristalliser des phases à faible coefficient de dilatation thermique telles que le β spodumène étudié en 1951 par Hummel, dans le but de créer des vitrocéramiques résistantes aux chocs thermiques. Cependant la production industrielle de matériaux vitrocéramiques, nécessite de maîtriser intégralement le processus de nucléation – croissance de cristallites, c'est à dire de contrôler les paramètres essentiels que sont le temps et la température de recuit des verres. Ainsi, deux ans après la mise au point de la première vitrocéramique à faible coefficient de dilatation dans un verre d'alumino-silicate avec insertion de l'oxyde de titane comme agent nucléant, les premières vitrocéramiques commercialisables (Corningware) [80] furent réalisées.

Les recherches théoriques et appliquées - principalement basées sur la cristallisation contrôlée des verres lors de ces dernières quarante années, ont entraîné une rapide évolution technologique permettant ainsi de rendre ce matériau accessible au plus grand nombre. En effet, les applications réelles ou envisagées des vitrocéramiques sont aujourd'hui très diversifiées autant dans le domaine passif (plaque de cuisson, miroir de télescope, ...) que dans le domaine actif (lasers, réémission,...). Le principal avantage des vitrocéramiques par rapport aux céramiques conventionnelles réside dans la possibilité de créer des formes complexes par moulage sans aucune forme d'usinage.

Il existe aujourd'hui de nombreuses méthodes de synthèse de vitrocéramiques d'antimoine. Celles-ci sont généralement obtenues en contrôlant la cristallisation du verre de base. Le traitement le plus utilisé reste le traitement thermique, il consiste à chauffer le verre de base à température adéquate (supérieure à T_g) dans le but de créer des nucléi stables dans le volume du verre puis d'augmenter cette température à un second palier, conduisant à une croissance contrôlée des cristaux. De nombreux ouvrages mentionnent la difficulté d'adapter des processus à la fabrication industrielle [81-82].

14.2 Méthodes de synthèse des vitrocéramiques

Parmi les méthodes de synthèse des vitrocéramiques, la méthode de synthèse par dévitrification et la synthèse par chimie douce sont les plus connues. La méthode la plus

répandue reste la méthode par dévitrification, elle consiste tout d'abord à synthétiser un verre par fusion de poudres polycristallines suivie d'une trempe rapide. Une fois le verre formé, il est ensuite dévitrifié. La dévitrification par traitement thermique est la méthode la plus courante.

La méthode de synthèse par chimie douce consiste à préparer des gels puis à les recuire pour les cristalliser [83]. Dans certaines applications en optique tel que la luminescence, cette méthode présente des inconvénients en la comparant avec la méthode de synthèse par dévitrification, en effet les gels formés contiennent des groupements organiques qui présentent des liaisons de type O-H, C-H induisant des pertes de luminescence par désexcitation non radiative [84].

14.3 Domaines d'application et propriétés des vitrocéramiques :

Les vitrocéramiques se trouvent dans nos jours dans différents domaines d'application tel que la médecine et l'optique. Ceci grâce à leurs diverses propriétés, nous pouvons citer :

-Les vitrocéramiques $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}_2$ de type fluoro-apatite obtenues après dévitrification du verre à base de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-CaF}_2$ sont connues grâce à leurs bonnes propriétés mécaniques qui les rendent utilisables dans le domaine médical comme prothèses osseuses et dentaires. La bonne résistance mécanique de ces vitrocéramiques en comparaison avec les verres qui sont fragiles, est liée à la présence de cristallites dans une matrice vitreuse qui diminue sa fragilité [85].

-Les vitrocéramiques du système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-MgO}$ contiennent le β -quartz comme une phase majoritaire qui présente un coefficient de dilatation proche de zéro qui lui permettra d'être utilisable dans la fabrication de plaque de cuisson [3].

- Les vitrocéramiques du système $\text{Li}_2\text{O-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ présentent la phase Nasicon $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ comme phase cristallisée. Ce matériau est conducteur et présente une bonne conductivité électrique ($1,3 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$) leur permettra d'être utilisés comme électrolytes solides dans les batteries au lithium [87].

- Les vitrocéramiques de YAG obtenues après dévitrification dans le système $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ sont de bons candidats pour les diodes électroluminescentes blanches lorsqu'elles sont dopées par les ions Ce^{3+} en raison de leur émission dans le jaune [88].

Les vitrocéramiques trouvent un bon nombre d'application dans différents domaines grâce à leurs propriétés intéressantes (mécaniques, thermiques, électriques,...). Les propriétés de

luminescence des vitrocéramiques pour la recherche des LED blanche sont intéressantes quand ces dernières sont dopées par des ions de terres rares.

14.4 Classes des vitrocéramiques :

Diverses études ont été rapportées dans la littérature sur les propriétés optiques de divers types de vitrocéramiques qui peuvent être classées en deux types : les vitrocéramiques oxydes et les vitrocéramiques oxyfluorées.

Vitrocéramiques oxydes :

Dans ces matériaux, les systèmes verres sont formés par des oxydes. Des vitrocéramiques oxydes, du système binaire $\text{SiO}_2\text{-MO}$ ($M \equiv \text{Ca, Sr, Ba}$) dopés par des ions de terres rares, ont été étudiées. Cui et al. [89] ont étudié les propriétés de luminescence des vitrocéramiques du système $60\text{SiO}_2\text{-}40\text{SrO}$ co-dopés $\text{Eu}^{2+}/\text{Sm}^{3+}$ à différentes concentrations. La phase cristallisée dans ces systèmes est SrSiO_3 . Les études de luminescence de ces matériaux ont montré que la lumière blanche a été obtenue après contrôle de l'émission simultanée des ions Eu^{2+} et Sm^{3+} suite à une excitation à 365 nm (UV-LED) lorsque le rapport molaire $\text{Eu}^{2+}/\text{Sm}^{3+}$ est égale 0,01 mol avec des coordonnées chromatiques ($x= 0,29, y= 0,35$) très proches de la région blanche.

Cui et al. [90] ont étudié par la suite un autre système binaire de composition $60\text{SiO}_2\text{-}40\text{BaO}$ dopé Eu^{2+} . Les observations ont montré la formation d'une vitrocéramique transparente dont la phase cristallisée est $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$, après traitement thermique à 900°C. Les résultats des spectres d'émission ainsi que les résultats des points couleurs ont montré que ce matériau est un bon luminophore dans le vert après excitation avec UV-LED ($\lambda_{\text{ex}}= 390 \text{ nm}$).

Les propriétés de luminescences de nouvelles vitrocéramiques, de composition molaire $52\text{SiO}_2\text{-}48\text{MO}$ ($M \equiv \text{Ca, Sr, Ba}$) dopées Eu^{2+} ont été étudiées par Cui et al. [91]. Le contrôle de la cristallisation a montré la formation de trois phases : CaSiO_3 (triclinique), SrSiO_3 (monoclinique) et BaSiO_3 (orthorhombique) respectivement dans les trois systèmes.

Les résultats ont montré que les ions Eu^{2+} étaient incorporés dans les phases cristallisées. Les observations ont montré que l'ion Eu^{2+} donne une émission dans le bleu ($\lambda_{\text{em}}= 440 \text{ nm}$) pour la vitrocéramique SrSiO_3 , dans le vert ($\lambda_{\text{em}}= 505 \text{ nm}$) pour la vitrocéramique SrSiO_3 et dans le jaune ($\lambda_{\text{em}} = 555 \text{ nm}$) pour la vitrocéramique BaSiO_3 suite à des excitations dans l'UV respectivement à 343, 365 et 363 nm. Leurs émissions ont été bien confirmées par mesure des points couleurs. L'ensemble de ces résultats indique que ces

Chapitre I : Généralités sur les verres

vitrocéramiques dopées Eu^{2+} peuvent être appliquées comme potentielles matrices pour les diodes LED blanches pompées par UV-LED.

Des vitrocéramiques oxydes de YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) ont été aussi largement étudiées en raison de l'importance des propriétés de la phase cristallisée. Les vitrocéramiques YAG dopés Ce^{3+} sont connues comme étant des bons phosphores jaunes commerciaux pour la production de la lumière blanche [88,92]. Fujita et al. [92] ont réussi à fabriquer la première vitrocéramique YAG dopée Ce^{3+} après une dévitrification dans le système $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ par un traitement thermique. Les cristallites formées sont réparties de façon homogène dans la matrice vitreuse ayant une taille d'environ 10-20 μm . Les propriétés de luminescences ainsi étudiées ont montré que, ce matériau vitrocéramique est un bon candidat pour les LED blanches en raison de la combinaison de l'émission jaune de la transition 5d-4f de l'ion Ce^{3+} centré à 550 nm et le spectre d'émission dans le bleu de la LED ($\lambda_{\text{ex}} = 460 \text{ nm}$).

Le problème dans cette méthode de synthèse est la difficulté de répartition de l'ensemble du dopant Ce^{3+} dans les cristaux YAG ainsi formés durant la cristallisation et d'obtenir une grande transparence en raison de la grande différence de l'indice de réfraction entre le cristal YAG : Ce^{3+} et la matrice du verre.

Récemment, Chen et al. [93] ont adopté une nouvelle technique pour l'élaboration de la vitrocéramique YAG : Ce^{3+} par un frittage à basse température. Dans ce procédé, un luminophore YAG : Ce^{3+} commercial a été mélangé avec une poudre verre du système $\text{ZnOK}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ à base de Sb_2O_3 . Les propriétés de luminescence étudiées ont montré que ce nouveau matériau est prometteur pour application diode blanche avec une bonne efficacité lumineuse et des coordonnées trichromatiques ($x = 0,342$; $y = 0,339$).

De nouvelles vitrocéramiques oxydes alumino-silicatées de calcium, dopées Eu^{2+} et Sm^{3+} ont été étudiées par Nishuira et al. [94]. Ces vitrocéramiques contenant des cristaux de la gehlénite $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, ont été obtenues après des traitements thermiques dans le système $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ pendant 2 h entre 1000 et 1400°C. L'étude des propriétés de luminescence a montré que l'émission combinée de l'ion Eu^{2+} (400-550 nm) et de l'ion Sm^{3+} (563, 600, 645 et 713 nm) s'approche du blanc suite à des excitations dans l'UV à 378 nm avec des coordonnées trichromatiques ($x = 0,27\text{-}0,33$; $y = 0,3\text{-}0,4$). Ces observations rendent ces matériaux prometteurs pour des applications dans le domaine LED blanche.

Vitrocéramiques oxyfluorées :

Chapitre I : Généralités sur les verres

Ces matériaux sont composés d'un réseau vitreux oxyde et de cristallites fluorées. Les systèmes les plus étudiés sont les verres à base de SiO_2 , Al_2O_3 et dont la cristallisation conduit notamment à la formation des phases telles que CaF_2 [95-96] ou LaF_3 [97-98].

Récemment, des nouvelles matrices oxydes avec la formation de nouvelles phases, comme BaF_2 [83], SrF_2 [100] SrLaF_5 [101] et Ba_2LaF_7 [102] ont été étudiées.

Dans le but de la recherche des matériaux pour application LED blanches, les propriétés optiques des vitrocéramiques oxyfluorées dopées aux ions terres rares ont été étudiées. Chen et al. [103] ont réussi à synthétiser des vitrocéramiques transparentes dans le système SiO_2 - Al_2O_3 - NaF - YF_3 dopées Tm^{3+} , Er^{3+} et Yb^{3+} . Un traitement thermique à 670°C conduit à la nucléation homogène de cristallites de $\beta\text{-YF}_3$. L'étude des spectres d'émissions obtenus suite à une excitation laser à 976 nm a montré par absorption des ions Er^{3+} et Tm^{3+} un phénomène d'up-conversion. L'ion Tm^{3+} se comporte comme sensibilisateur pour la luminescence rouge de l'ion Er^{3+} . Les mesures des coordonnées trichromatiques ont montré qu'il est possible d'ajuster l'émission combinée, rouge des ions Er^{3+} et Tm^{3+} , verte de l'ion Er^{3+} et bleu de l'ion Tm^{3+} du jaune-orange vers le blanc.

Chapitre I : Généralités sur les verres

Bibliographies:

- [1] R.W. Douglas & S. Frank, “*A History of Glassmaking*”, Foulis Co (Londres), (1972).
- [2] G. Tammann, “*Der Glaszustand*”, Voss (Leipzig), (1933).
- [3] J. Zarzycki, “*Les Verres et l’Etat Vitreux*”, Edition Masson (Paris), (1982).
- [4] R. Haase. *Termodynamik der Mischphasen*. Berlin, Spriger, (1956).
- [5] H. Scholze. *Le Verre : Nature, Structure et Propriété*. 2^{ème} édition ; Institut du Verre Paris, (1980).
- [6] F. James et al. Spriger Science + Business Media, LLC, (2008).
- [7] C. Barry Carter, M. Grant Norton. *Ceramic Materials Science and Engineering* ; Springer New York, (2007).
- [8] H. Rawson. Vol 2, 1 st ed. London :AcademicPress, (1967).
- [9] V. M. Goldschmidt, V.A., Skr,Oslo, 137-142, (1926).
- [10] Zachariasen, W.H., *The atomic arrangement in glass*. J.Am.Chem.Soc. **54**.3841-3851, (1932).
- [11] A. R. Hilton, Applied Optics, 5 (12), (1966), p. 1877
- [12] J. A. Savage, S. Nielsen, Infrared Physics, 5 (4), (1965), p. 195
- [13] R.K.Watts, M.de Wit, W.C.Holton, Applied Optics, 13, (1974) 2329-2932
- [14] J.Zarzycki, Materials Science and Technology, 9, (1991)
- [15] V.Nazabal, P. N mec, J. Jedelský, C. Duverger, J. Le Person, J.L. Adam and M. Frumar, Optical Materials, 29, (2006), 273-278
- [16] Q.Liu, X.Zhao, K.Tanaka, A.Narazaki, K.Hirao, F.Gan, Opt Commun. 198, (2001), 187
- [17] V.Balan, « Verres chalcogénures pour l’optique intégrée », Thèse de l’université de Montpellier II, (2003)
- [18] J.Keirse, « Mise au point d’un biocapteur pour l’imagerie métabolique et la sécurité alimentaire », Thèse de l’université de Rennes1, (2003)
- [19] K.Michel, « Capteur optique à fibre infrarouge dédié à la détection et à l’analyse de la pollution de l’eau », Thèse de l’université de Rennes1, (2003).
- [20] H. Rawson, “*Inorganic glass-forming systems*”, Academic Press (New York) (1976).
- [21] J.A.E. Desa, A.C. Wright, J. Wong & R.N. Sinclair, J. Non. Cryst. Solids., 51 (1), (1982) 57-86.
- [22] H. Hu & J.D. Mackenzie, J. Non. Cryst. Solids., 51 (2), (1982) 269-272.
- [23] M. Matecki, M. Poulain & M. Poulain, J. Non. Cryst. Solids., 56 (1-3), (1983) 81-86.
- [24] M. Matecki& M. Poulain, Mater. Sci. For., 32-33 (Halide Glasses 5), 167-172 (1988).

Chapitre I : Généralités sur les verres

- [25] A. Jha & J.M. Parker, *Phys. Chem. Glasses.*, 32 (1), 1-12 (1991).
- [26] M. Matecki & M. Poulain, *J. Non. Cryst. Solids.*, 140 (1-3), 82-86 (1992).
- [27] J.L. Adam, C. Ricordel & B. Boulard, *Eur. J. Solid. State. Inorg. Chem.*, 35 (6-7), 509-518 (1998).
- [28] P. France, in: "Fluoride glass optical fibres", Applications", ed. P. W. France, Blackie, Glasgow, p. 238 (1990)
- [29] G. Heyne, "The preparation and properties of some beryllium fluoride glasses", *Angew. Chem.*, 46, 473-477 (1933).
- [30] K.H. Sun, "Fluoride glass", US Patent n°2466509, (1949).
- [31] W. Klement, W.R.H, P. Duwez, *Nature*. **187**(869), (1960).
- [32] S. Aashamd et al, *J. Non-Crist. Solids.* **213&214**.341-344, (1997).
- [33] A. Peker and W. L. Johnson, *Appl. Phys. Lett.* **63** (17).2342-2344, (1993).
- [34] A. Inoue, T. Y. Shinohara and J. S. Gook, *Mater. Trans. JIM* **36** (12). 1427-1433, (1995).
- [35] A. Inoue, *Mater. Trans. JIM* **36** (7). 866-875, (1995).
- [36] A. Inoue, *Mater. Sci. Eng. A.* **304-306**. 1-10, (2001).
- [37] D. B. Miracle, *Nat. Mater.* **3** (10). 697-702, (2004).
- [38] H. W. Sheng et al, *Nature*. **439** (7075). 419-425, (2006).
- [39] M. P. Glénot, Thèse de l'université de Rennes, (1999).
- [40] S.A. Jones, J. Fenerty and J. Pearce, *Thermochim. Acta* 114, 61-66, (1987)
- [41] S.E. Golunski and D. Jackson, *Appl. Catal.* **48** (1989), 123-135.
- [42] S.E. Golunski, T.G. Nevell and M.I. Pope, *Thermochim. Acta* **51** (1981), 153-168.
- [43] C.A. Cody, L. DiCarlo and R.K. Darlington, *Inorg. Chem.* **18**(6) (1979), 1572-1576.
- [44] Robin George Orman thesis of Master of Science University of Warwick
- [45] E.J. Roberts and F. Fenwick, *J. Amer. Chem. Soc.* **50** (1928), 2125-2147.
- [46] W.B. White, F. Dacheille and R. Roy, *Z. Krist.* **125** (1967), 450-458.
- [47] Y.K. Agrawal, A.L. Shashimohan and A.B. Biswas, *J. Therm. Anal.* **7** (1975), 635-641.
- [48] S.A. Jones, J. Fenerty and J. Pearce, *Thermochim. Acta* **114** (1987), 61-66.
- [49] P.W. Centers, *J. Solid State Chem.* **72** (1988), 303-308.
- [50] I. Barin, *Thermochemical Data of Pure Substances*, Second Edition, VCH, 1993.
- [51] V.G. Trofimov, A.I. Sheinkman and G.V. Kleshchev, *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Fiz.* 3 (1973), 135-137.
- [52] E. Kordes, *Z. Phys. Chem., B* 43 (1939) 173-190.
- [53] W. A. Heddenet B. W. King, *J. Am. Ceram. Soc.*, 39 (1956) 218.
- [54] A. M. Bishay et P. Askalani, VII Inter. Glaskongreß, Brusel (1965).
-

Chapitre I : Généralités sur les verres

- [55] A. Winter, *Verres Refract.*, 36 (1982) 353.
- [56] B. Dubois, J. J. Videau, J. Portier, *J. Non-Cryst. Solids* 88 (1986) 355-365.
- [57] M. M. Ahmed et D. Holland, *Glass Techn.*, 28 (1987) 141.
- [58] M. Legouera, Thèse de l'université d'Annaba.
- [59] Djamel Yezli, Messaoud Legouera, Rochdi Abdi, Marcel Poulain, Vincent Burgaudhal01455515 (2017)
- [60] M M.T. Soltani, M. Hamzaoui, S. Houhou, H. Touiri, L. Bediar, A.M. Ghemri, P. Petkova, *Acta Phys. Pol. A* 123 (2013) 227-229
- [61] K. Ouannes, M.T. Soltani, M. Poulain, G. Boulon, G. Alombert-Goget, Y. Guyot, A. Pillonnet, K. Lebbou, *J. Alloys Compd.* 603 (2014) 132-135.
- [62] M. Hamzaoui, S. Azri, M.T.Soltani, R.Lebullenger, M. Poulain, *Phys. Scr.* T157 (2013) 014029.
- [63] P. Petkova, S. Houhou, M.T. Soltani, *Phys. Scripta* T157 (2013) 014042
- [64] Landry-Hum, J., Bussière, G., Daniel, C., Reber, C. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 2595.
- [65] Liehr, A.D., Ballhausen, C.J. *Ann. Phys.* **1959**, 2, 134
- [66] Reedijk, J., Leeuwen, P.W.N.M.V., Groeneveld, W.L. *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **1968**, 87, 129.
- [67] Chimie de coordination, Chap 4, Cours du Professeur Jean-Claude Bünzli, page web.
- [68] Ferguson, J. *Prog. Inorg. Chem.* **1970**, 12, 159.
- [70] B. MARCQ Thèse de l'université de Physique du globe de Paris, (2004)
- [71] Takenobu Suzuki, GanapathySenthilMurugan, YasutakeOhishi *Journal of Luminescence* 113 (2005) 265–270.
- [72] Mares, CJ Kok, J Bednarik and K Kroger *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 11, (1978).
- [73] Ofelt, G. S. (1962), "Intensities of Crystal Spectra of Rare Earths", *The journal of Chemical Physics* 37 (3):511-520.
- [74] Bünzli, J.-C. G. (1989), "Luminescent Probes", in J.-C. G. Bünzli and G. R. Choppin (eds.), *Lanthanides probes in Life, Chemical and Earth Sciences*: Elsevier, 432. (2003), *Communication privée*. Lausanne, Suisse. (2006), *Cours sur les propriétés électroniques des Lanthanides*. Lausanne, Suisse.
- [75] Choppin, G. R., and D. R. Peterman (1998), "Applications of lanthanides luminescence spectroscopy to solution studies of coordination chemistry", *Coordination Chemistry Reviews* 174:283-299.

Chapitre I : Généralités sur les verres

- [76] Jablonski, Z., I. Rychlowska-Himmel, and M. Dyrek (1979), "Induim Chelates with 1,3-diketones and their monoderivatives-I. Preparation, analysis and IR spectra." *SpectrochimicaActa* 35A:1297-1301.
- [77] Bünzli, J.-C. G., and A. Milicic-Tang (1995), "Solvation and Anion Interaction in Organic Solvents." in Elsevier (ed.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Amsterdam: Gschneidner, K. A. Jr. Eyring, L., 305.
- [78] Stookey, S.D., Nucleation. Technol. Press of Massachusetts Inst. Technol. and John Wiley & Sons, Inc., New York, N.Y., 189-95, 1957
- [79] Stookey, S. D, Ind. Eng. Chem., 51 [7] 805, 1959.
- [80] Ibid., U.S. Patent No 3157522, November 17, 1964
- [81] Laurent CALVEZ, thèse doctorat de l'université de Renne 1 2007.
- [82] Hamed Bouchouicha, thèse doctorat de l'université de Lyon 1 2016.
- [83] D. Chen, Y. Wang, Y. Yu, E. Ma and L. Zhou, *Microstructure and luminescence of transparent glass ceramic containing Er³⁺:BaF₂ nano-crystals*. Journal of Solid State Chemistry 179 (2006) 532-537.
- [84] B. Henderson, G.F. Imbusch, *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, Clarendon Press -Oxford (1989)
- [85] W. Holand, V. Rheinberger and M. Schweiger, *Nucleation and crystallization phenomena in glass-ceramics*. Advanced Engineering Materials 3 (2001) 768-774.
- [87] E.D. Zanotto. *A bright future for glass-ceramics*. American Ceramic Society Bulletin 89 (2010) 19-27.
- [88] S. Tanabe. Tanabe, *Glass ceramic phosphors for solid state lighting*. Glass Science and Technology 78 (2005) 33-38.
- [89] Z. Cui, R. Ye, D. Deng, Y. Hua, S. Zhao, G. Jia, C. Li and S. Xu. *Eu²⁺/Sm³⁺ ions codoped white light luminescence SrSiO₃ glass-ceramics phosphor for White LED*. Journal of Alloys and Compounds 509 (2011) 3553–3558.
- [90] Z. Cui, R. Ye, Y. Hua, D. Deng, S. Zhao, C. Li and S. Xu. *Spectral analysis of anovel Eu²⁺ activated SiO₂-BaO glass ceramics phosphor under UV-LED excitation*. Journal of Non-Crystalline Solids 357 (2011) 2298-2301.
- [91] Z. Cui, G. Jia, D. Deng, Y. Hua, S. Zhao, L. Huang, H. Wang, H. Ma and S. Xu. *Synthesis and luminescence properties of glass ceramics containing MSiO₃:Eu²⁺ (M= Ca, Sr, Ba) phosphors for white LED*. Journal of Luminescence 132 (2012) 153–160.

Chapitre I : Généralités sur les verres

- [92] S. Tanabe, S. Fujita, S. Yoshihara, A. Sakamoto and S. Yamamoto. *YAG glass-ceramic phosphor for white LED (II): luminescence characteristics*. Proceedings of SPIE (2005) 594112-594117.
- [93] D. Chenn and Y. Chen. *Transparent Ce³⁺: Y₃Al₅O₁₂ glass ceramic for organic-resinfree white-light-emitting diodes*. Ceramics International 40 (2014)15325-15329.
- [94] S. Nishuira and S. Tanabe. *Preparation and optical properties of Eu²⁺ and Sm³⁺ codoped glass ceramic phosphors emitting white color by violet laser excitation*, Journal of the Ceramic Society of Japan 116 (2008) 1096-1099.
- [95] J. Fu, J. M. Parker, P. S. Flower and R. M. Brown. *Eu²⁺ ions and CaF₂-containing transparent glass-ceramic*, Materials Research Bulletin 37 (2002) 1843-1849.
- [96] X. Qiao, X. Fan, J. Wang and M. Wang. *Luminescence behavior of Er³⁺ ions in glassceramics containing CaF₂ nanocrystals*, Journal of Non-Crystalline Solids 351 (2005) 357-363.
- [97] F. Goutaland, P. Jander, W. S. Brocklesby and G. Dai. *Crystallisation effects on rareearth dopants in oxyfluoride glass ceramics*, Optical Materials 22 (2003) 383-390.
- [98] S. Ye, B. Zhu, J. Luo, J. Chen, G. Lakshminarayana and J. Qiu. *Enhanced cooperative quantum cutting in Tm³⁺-Yb³⁺ codoped glass ceramics containing LaF₃ nanocrystals*, Optics Express 16 (2008) 8989-8994.
- [100] X. Qiao, X. Fan, J. Wang, M. Wang. *Judd-Ofelt analysis and luminescence behavior of Er³⁺ ions in glass ceramics containing SrF₂ nanocrystals*, Journal of Applied Physics 99 (2006) 074302-074310.
- [101] H. Fu, X. Qiao, S. Cui, Q. Luo, J. Qian, X. Fan and X. Zhang, *Tunable white light emission from glass-ceramics containing Eu²⁺, Tb³⁺, Eu³⁺ co-doped SrLaF₅ nanocrystals*, Materials Letters 71 (2012) 15-17.
- [102] Y. Xu, S. Cui, H. Fu, J. Qian, Q. Luo, X. Qiao, X. Fan and X. Zhang. *White light generation of glass ceramics containing Ba₂LaF₇:Eu²⁺, Tb³⁺ and Sm³⁺ nanocrystals*, Chinese Optics Letters 10 (2012) 031602-031605.
- [103] D. Chen, Y. Wang, K. Zheng, T. Guo, Y. Yu and P. Huang. *Bright upconversion white light emission in transparent glass ceramic embedding Tm³⁺/Er³⁺/Yb³⁺: β-YF₃ nanocrystals*, Applied Physics Letters 91 (2007) 251903- 251906.

Chapitre IV
**Propriétés structurales des verres
purs et dopés au Nickel**

1. Introduction

Ce chapitre présente une description générale de la préparation des nouveaux verres binaires de composition $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ (SM) et ternaires de composition $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-MoO}_3$ (SKM) purs et dopées par des ions Ni^{2+} et Eu^{3+} dans notre laboratoire (laboratoire de physique photonique nanomatériaux multifonctionnel) à la première partie, tandis la deuxième partie présente une généralité sur les technique expérimentale utilisés pendant toute la durée du travail telles que la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), la mesure de la densité, la mesure de l'indice de réfraction, la spectroscopie Raman, la spectroscopie infrarouge (FTIR), la spectroscopie d'absorption dans le domaine UV-VIS, la photoluminescence.

2. Elaboration des échantillons

2.1. Produits de départ :

Les composants utilisés pour la synthèse sont des produits chimiques commerciaux, ils sont livrés sous forme de poudre cristallisée anhydre et ils proviennent de diverses origines. Les produits les plus hygroscopiques ont été séchés avant leur emploi. Le tableau II.1 rassemble la liste des fournisseurs ainsi que les qualités de produits de base et leur caractéristiques physico-chimiques

Tableau II.1: caractéristiques physicochimique des produits de départ

Produits	Masse molaire (g/mol)	Densité (g/cm^3)	T_f (°c)	Origine	Pureté
Sb_2O_3	291.5	5.67(Valentinite) 5.2(sénarmontite)	656	ACROS	99.6
K_2CO_3	138.21	2.428	891	WWR-Merck	99
MoO_3	143.94	4.692	795	ACROS	99
NiO	74.69	8.902	1455	ACROS	99
Eu_2O_3	351.926	7.42	2350	ACROS	99.2

Le produit industriel d'oxyde d'antimoine utilisé pour notre travail au laboratoire est la forme cristalline cubique (sénarmontite), sa courbe de diffraction (figure II.1) recueillie de la littérature [1] est la suivante

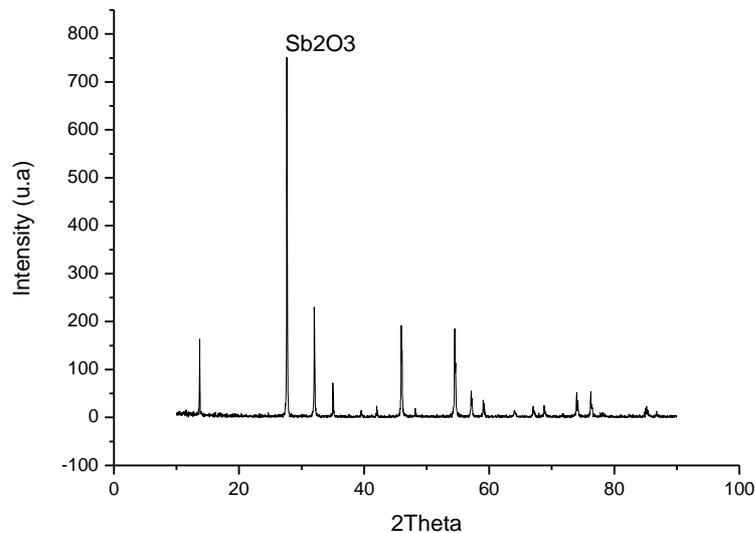


Figure II.1 : Courbe DRX de l'oxyde d'antimoine commercial

2.2 Choix de creuset :

Il est dépend de la nature des composés utilisés et de leur température de fusion. La synthèse des verres d'oxyde d'antimoine est effectuée dans trois types de creusets :

- ❖ **Creuset en sodocalcique:** Ces creusets sont utilisés généralement dans l'étape d'exploration de nouveaux domaines vitreux. Si la fusion du mélange n'est pas atteinte on fera recours aux creusets de silice, qui peuvent résistés à des températures de fusion supérieure à 1200°C laquelle température maximale que pourra atteindre la flamme du bec benzène. Une analyse par dispersion atomique à révélée un taux inférieur à 3.5% (mol) de SiO² introduit lorsque la fusion du verre dépasse 5 minutes
- ❖ **Creuset en silice :** Ces creusets sont utilisés pour des proportions d'oxydes alcalins supérieures à 40% (mol) dans la composition du verre. La fusion de ces verres nécessite des temps de chauffe relativement importants ce qui laisse un taux de 5% (mol) au maximum de SiO² présent dans la composition du verre.
- ❖ **Creuset en carbone vitreux :** Pour des mesures optiques, la synthèse des verres est effectuée dans des creusets de carbone.

Dans tous les cas, les creusets de silice et de carbone vitreux ne présentent aucune dégradation chimique. Ces derniers sont réutilisés après nettoyage dans une solution d'acide fluorhydrique. Les tubes sodocalciques sont déformés lors de la synthèse des verres, ils sont jetés après usage.

2.3 Synthèse de verre :

Avant la synthèse, les poudres de réactifs sont séchées au four pendant plusieurs heures, afin de les déshydrater. Les températures de séchage (70°C pour tous les réactifs) [2] . La quantité de matière de chaque réactif est en effet choisie par pesée après l'opération de séchage.

D'une manière générale, les produits de départ sont pesés dans les proportions souhaitées et broyés intimement dans un mortier en agate. Le mélange (environ 5g) est introduit dans un creuset en silice. Ce dernier est chauffé à une température comprise entre 800°C et 900°C pendant environ 5 et 10 minutes à cause des risques d'évaporation d'antimoine. La fusion se fait sur un bec de benzène qui peut monter jusqu'à la température de 900°C . Au cours de cette montée en température, la composition enfournée subit diverses transformations complexes: déshydratation, dissociation des carbonates avec dégagement de CO_2 , formation locale des composés par réaction en phase solide, frittage général de la masse, fusion de certains composants et enfin dissolution des composants les plus réfractaires à des températures bien inférieures à leurs points de fusion propres.

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

Après l'obtention d'un bain homogène, il existe deux voies pour obtenir un échantillon vitreux:

- Si l'on veut seulement vérifier que la composition étudiée est vitrifiable : Faire une coulée en petites gouttelettes de 2 à 3mm de diamètre sur la plaque en laiton à température ambiante (exploration d'un nouveau verre).
- Par contre, si l'on veut obtenir un échantillon vitreux massif, on coule les mélanges dans des moules en laiton préchauffés au dessous de la température de transition vitreuse. On effectue alors un traitement thermique à cette température pendant 5h afin d'éliminer ou tout au moins minimiser les tensions mécaniques internes dues au choc thermique. Le verre est ensuite refroidi lentement jusqu'à la température ambiante.

Les échantillons massifs sont taillés et polis à l'aide d'une polisseuse animé d'une vitesse de rotation d'environ 300 tr/min. Les abrasifs utilisés sont des disques de carbure de silicium (SiC-FEPAP Struers) de granulométrie décroissante numérotée de 800 (20-24 μm), 1200 (13-16 μm) et 4000 (taille $< 6 \mu\text{m}$).

3. Les méthodes de caractérisation du verre :

3.1 L'analyse chimique

L'analyse chimique a été faite par le centre RX à l'université de Med Khiedar Biskra. L'appareil utilisé est un microscope électronique à balayage MEB couplée à une analyse X réalisée avec un détecteur à dispersion d'énergie (EDS) de marque FEI Quanta 2000. Les analyses chimiques sont principalement utilisées pour connaître avec précision la composition moyenne des verres utilisés, ainsi de vérifier la présence des ions de produits (utilisé dans la synthèse de verre) et particulièrement les ions de Ni^{2+} dans les matrices ainsi que leurs concentrations.

Divers obstacles peuvent s'y opposer :

- Tous les éléments présents dans l'échantillon ne sont pas mesurables. C'est le cas des éléments trop légers.
- Certaines mesures sont erronées. C'est le cas des éléments (K, Li alcalins) trop légers et susceptibles de migrer sous le faisceau.

3.2 L'analyse thermique :

Il existe deux techniques expérimentales pour faire une analyse thermique d'un matériau : L'analyse thermique différentielle (ATD) et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) qui sont deux méthodes très intimement liées et souvent confondues, puisque le matériau à caractériser est typiquement soumis à un programme de changement de température et les effets thermiques de ce dernier sont observés. Le terme «différentielle» indique que la différence de comportement est examinée entre un matériau étudié et un autre de référence (inerte). De cette manière, la température de n'importe quel phénomène qui absorbe ou libère de la chaleur peut être trouvée. Ceci permet la détermination, par exemple, de la température de transition de phase, l'étude de la transition ordre-désordre et les réactions chimiques. De même, les mesures de la capacité thermique peuvent être réalisées, bien que l'ATD et la DSC diffèrent de façon significative dans la facilité et la précision de ces mesures. Ces deux méthodes sont la solution idéale pour le contrôle de la qualité, la stabilité, et les études de sécurité.

Une courbe ATD donne la différence de température qui devrait être portée sur l'axe des ordonnées avec des réactions endothermiques vers le bas et sur l'axe des abscisses la

température ou le temps qui croit de gauche à droite. Dans la méthode DSC, c'est la différence d'énergie qui est mesurée. Deux modes peuvent être distingués : Un mode de compensation de puissance calorimétrie différentielle à balayage (DSC de compensation de puissance) et un autre mode qui est de flux de chaleur calorimétrie différentielle à balayage (DSC-flux de chaleur). Ces méthodes d'analyse thermique peuvent être menées simultanément avec d'autres méthodes de mesure, ce qui fournit une capacité accrue à comprendre le comportement du matériau.

La Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC) permet de tracer l'histoire complète d'un échantillon sous influence de la température. En général, l'échantillon de masse typique égale à 10 mg et un corps inerte (référence) sont placés dans deux capsules identiques scellées mises en contact avec des thermocouples dans la cellule de l'appareil. Les deux capsules sont chauffées selon un profil analogue avec une vitesse de montée en température régulière sous une atmosphère contrôlée. Le moindre écart de chaleur détecté entre la référence et l'échantillon est enregistré et neutralisé par un système de compensation de puissance qui permet de maintenir les deux capsules à la même température. Cet écart de chaleur représente l'enthalpie associée à un changement physique ou chimique (accident thermique) que subit l'échantillon. Un flux thermique se traduisant par un dégagement ou une absorption de chaleur correspond respectivement à un phénomène exothermique ou endothermique. Les analyses sont réalisées sous balayage d'un gaz inerte (par exemple, l'azote ou l'argon) pour éviter toute réaction du matériau à étudier avec l'atmosphère du four. Les données quantitatives de cette technique peuvent être seulement obtenues si l'appareil est proprement calibré. Les matériaux de calibration idéale sont des matériaux de haute pureté et qui doivent être certifiés comme matériau de référence (Les valeurs de température et d'enthalpie de transition sont déterminées pour chaque matériau)

Comme le verre est défini comme un liquide surfondu figé. Le passage de l'état solide à l'état liquide s'effectue à une température donnée, appelée température de transition vitreuse T_g . La connaissance de cette température est importante car au-delà de celle-ci, le verre est mou. La mobilité ionique est alors négligeable. De ce fait, les différents constituants du verre pourront migrer dans la phase liquide pour se réarranger et donner naissance à une structure plus stable: les cristaux. Le début de cette transformation verre - cristal a lieu à une température donnée notée T_x . La cristallisation est un phénomène qui s'accompagne d'un dégagement de chaleur. La température correspondant au maximum de l'exotherme enregistré sera notée T_p . Après la cristallisation vient la fusion. La température à laquelle s'opère cette transformation est notée T_f .

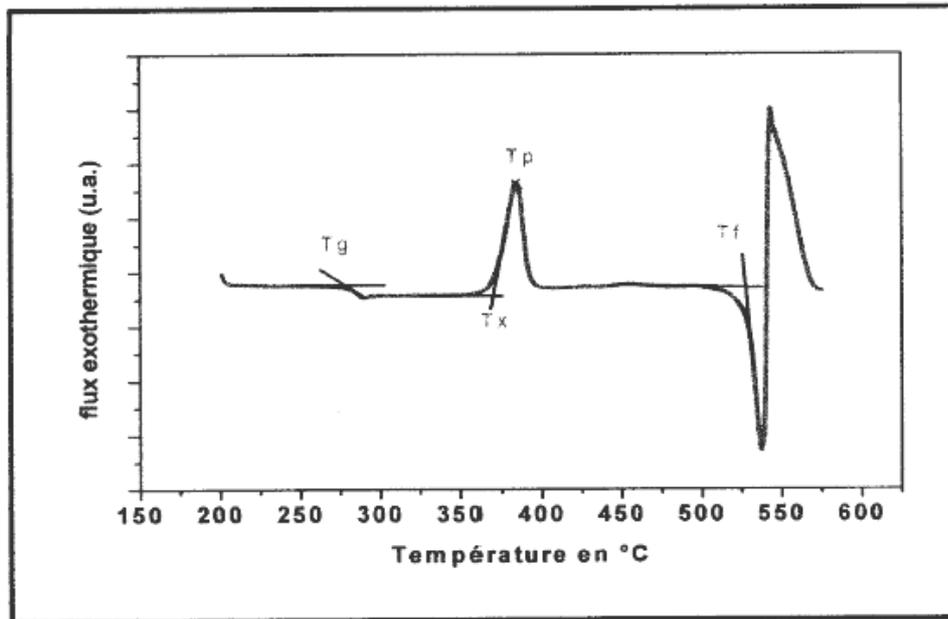


Figure II.2 : Thermogramme typique d'un échantillon verre.

La figure II.2 présente une courbe D.S.C. typique d'un verre avec les températures caractéristiques suivantes:

Tg : température de transition vitreuse

Tx : température de début de cristallisation

Tp : température au sommet de l'exotherme de cristallisation

Tf : température de fusion

Les températures Tx et Tp sont définies comme le point d'intersection entre la ligne de base et la tangente au point d'inflexion du pic. Tg est déterminée par le point d'intersection entre la tangente à la ligne de base et la tangente au point d'inflexion de la courbe. Ces températures caractéristiques, à l'exception de Tf varient en fonction de la loi de chauffe.

La stabilité thermique d'un verre vis-à-vis de la cristallisation peut être évaluée par un premier facteur dit critère de Hruby [3] qui permet de quantifier ce comportement. Il est calculé soit à partir de la formule:

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

Ou à partir de la relation suivante [4] :

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

Ce critère tient compte de la différence de température entre la transition vitreuse et le début de cristallisation. Plus cette différence est grande, plus le verre sera stable. L'allure du pic de cristallisation est prise en compte également. Plus le pic est large, c'est-à-dire ($T_p - T_x$) grand, plus le verre sera stable vis-à-vis de la dévitrification.

Souvent, on n'arrive pas à avoir les quatre températures caractéristiques, à cause des limites de mesure. Un critère plus simplifié pour estimer la stabilité du verre :

$$\Delta T = T_x - T_g \quad -5-$$

Un verre ayant un ΔT supérieur à 100°C est considéré comme stable face à la cristallisation. A partir de cette valeur, il devient possible d'envisager une mise en forme des verres (fibrage, moulage).

3.3 Masse volumique :

3.3.1 Présentation :

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

3.3.2 Principe expérimental de mesure :

3.3.2.1 Méthode de pycnomètre :

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

3.3.2.1 Méthode de poussée d'Archimède :

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

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

Avec

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

ρ_{eau} : Densité de l'eau distillée.

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

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

3.4 Spectroscopie infrarouge vibrationnelle

La spectroscopie IR renseigne donc sur les fréquences de vibration des liaisons dans un composé donné. Ces fréquences dépendent de la nature de la liaison et de la symétrie ponctuelle de la molécule, et par conséquent de l'environnement des atomes concernés par cette liaison. Par ailleurs, les bandes d'absorption sont directement reliées à la constante de force de liaison entre noyaux atomiques. La limite de transmission est limitée par la coupure multi phonon exprimée par la relation

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

Avec c : Vitesse de la lumière.

μ : Masse réduite des vibrateurs.

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.

3.4.1 Principe de fonctionnement du spectromètre FTIR

Dans un spectromètre infrarouge, le faisceau infrarouge provenant de la source IR est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi de la lame séparatrice vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique. Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme (l'interférogramme est la somme de toutes les fréquences du faisceau), c'est à dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier (figure II.5). En fait, il existe plusieurs techniques utilisées par la spectroscopie vibrationnelle infrarouge. Il s'agit des modes non destructifs :

- Technique de Transmission qui est une technique quantitative
- Technique de Réflexion (Sphère) qui est une technique qualitative
- Et la troisième technique dite technique ATR

Cependant, le mode destructif est la technique des pastilles de KBr. Pour caractériser nos échantillons on a utilisé deux techniques, celles de transmission et des pastilles de KBr. L'appareil utilisé pour la technique des pastilles KBr est un spectromètre Perkin-Elmer FTIR, fonctionnant dans une gamme de nombre d'onde comprise entre 400 et 4000 cm^{-1} . Les échantillons sont pastillés à l'aide d'une mini presse dans du bromure de potassium KBr de pureté spectroscopique à raison de 4 mg de produit pour 160 mg de KBr. Pour la technique de transmission, le spectromètre infrarouge utilisé est un Bruker Tensor 37FTIR à transformée de Fourier équipé d'une source émettant dans le domaine de 4000 à 400 cm^{-1} . Le compartiment de l'échantillon est maintenu sous air sec pour éviter les absorptions dues à la vapeur d'eau. Pour les échantillons SNB on a utilisé un autre spectromètre infrarouge, microspectromètre d'absorption infrarouge à transformée de Fourier Perkin Elmer R Spectrum GX. Cette étude a pour but d'analyser le comportement des ions OH^- dans verre en fonction de la composition des matrices vitreuses (figure II.3)

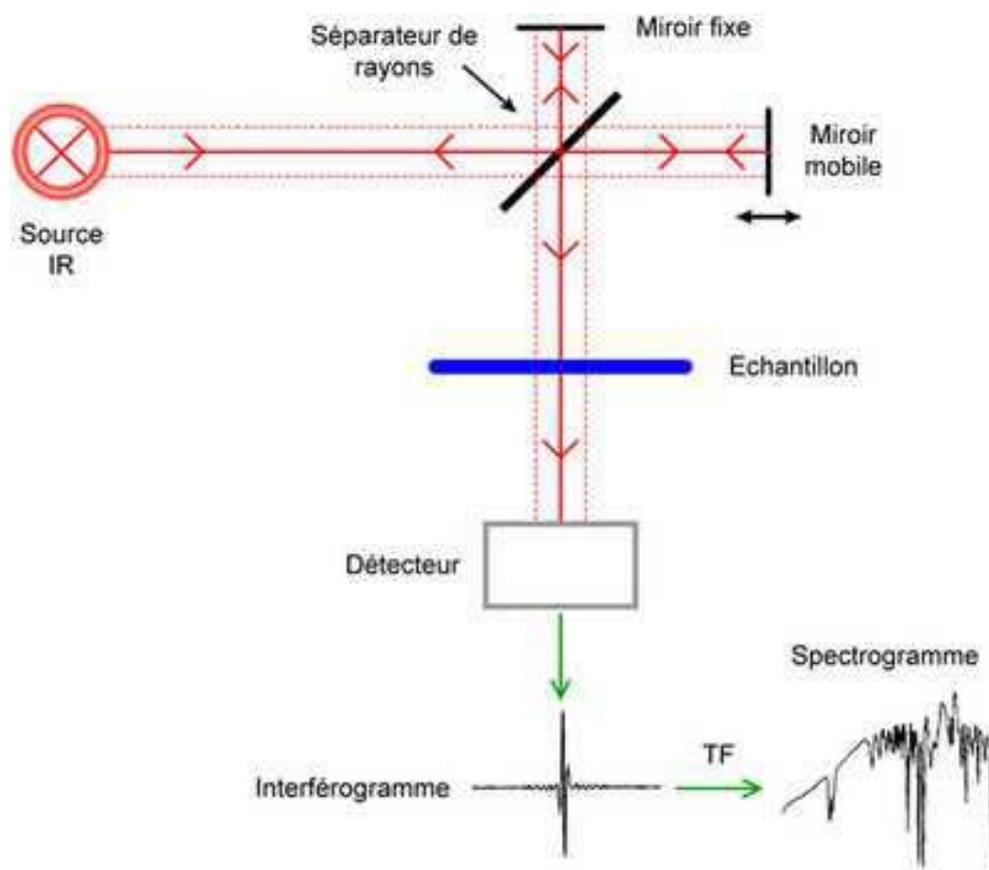


Figure II.3. Principe de fonctionnement d'un spectromètre FTIR

3.5 Spectroscopie Raman

3.5.1 Principe de la spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une méthode de caractérisation de la structure d'un matériau qui s'appuie sur la diffusion inélastique d'un photon par la matière. Le principe est simple : on envoie une lumière monochromatique (excitation LASER) sur l'échantillon et on analyse la lumière diffusée. Une partie de cette lumière a la même longueur d'onde que l'onde incidente, c'est la diffusion Rayleigh. Mais il peut y avoir échange d'énergie entre les photons incidents et les molécules via la création ou l'annihilation d'un phonon. Alors l'onde diffusée a une longueur d'onde différente de celle de l'excitation. Un spectre Raman présentera donc l'évolution de l'intensité de la lumière diffusée en fonction d'un décalage en fréquence par rapport à la fréquence de l'excitation laser. Le décalage en nombre d'onde étant caractéristique des modes vibrationnels des molécules, la position des pics sur le spectre

Raman nous apporte des informations sur la structure du matériau et nous permet donc de détecter une transition de phase.(figure II.4) .

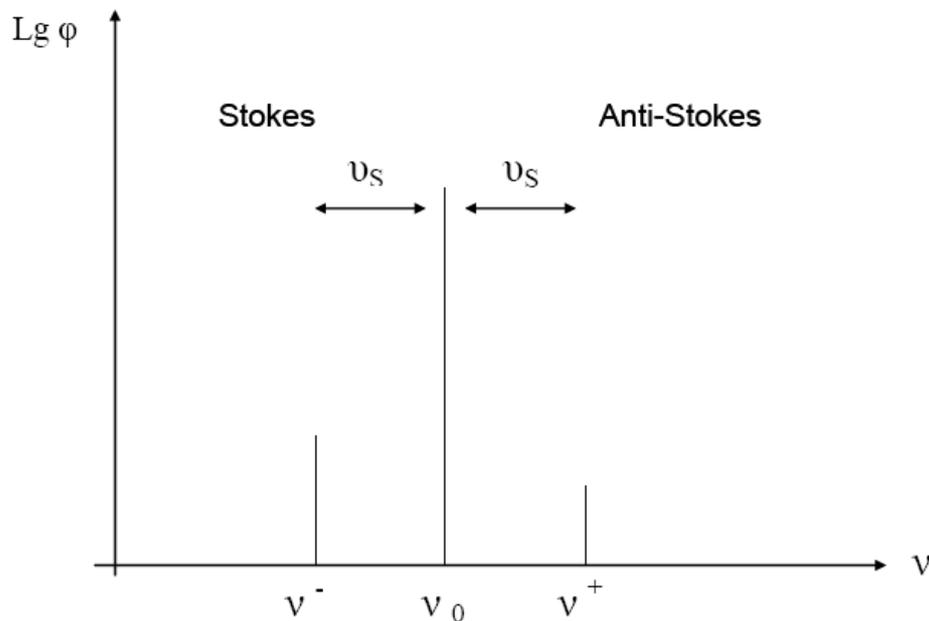


Figure II.4: Schématisation d'un spectre Raman, mettant en évidence la raie Rayleigh (ν_0) et les deux raies Raman (ν^- et ν^+).

3.5.2 Dispositif expérimental

Les spectres Raman ont été caractérisés à l'aide d'un spectromètre Raman de type BRUKER 'Senterra', en utilisant un laser dans le domaine proche infrarouge (IR) à la longueur d'onde 785 nm (diode laser) de puissance de 50 mW, et de temps d'exposition de 30 s. Le schéma de cet appareil est présenté sur la Figure II.5.

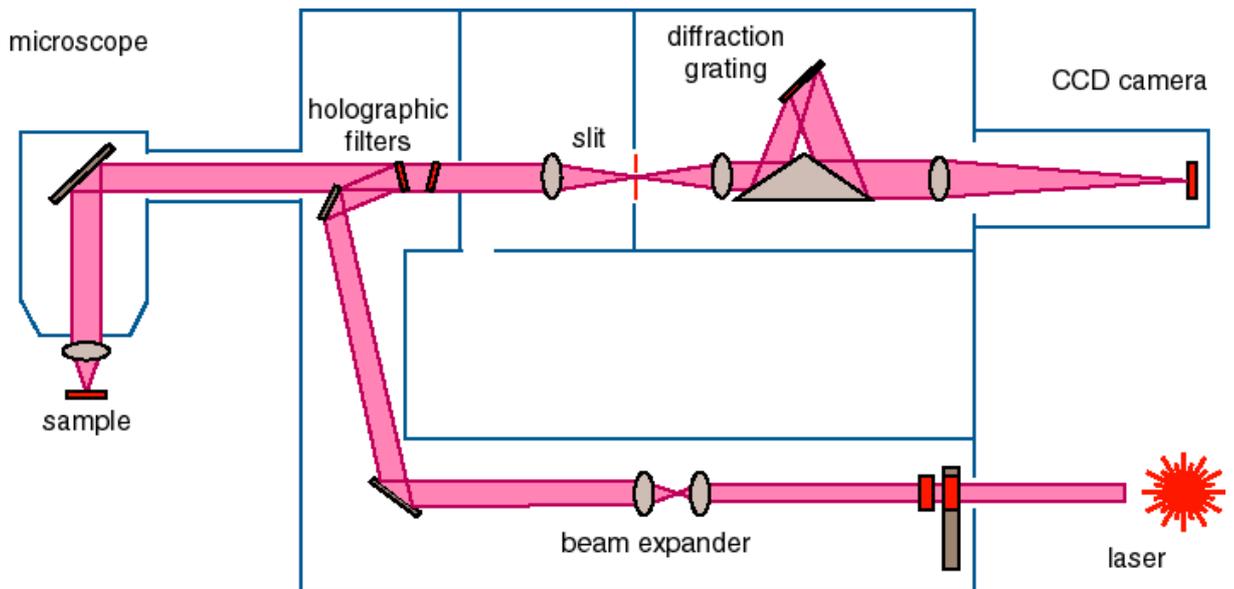


Figure II.5 : Schéma de principe d'un spectromètre Raman.

3.6 Spectroscopie d'absorption optique :

3.6.1 Transmission (UV+visible + proche IR) :

La spectroscopie d'absorption optique consiste en la mesure du spectre d'absorption d'un échantillon dans le domaine optique, c'est-à-dire dans le domaine du visible (entre 400 et 800 nm, soit un nombre d'onde compris entre 12500 et 25000 cm^{-1} ou une énergie comprise entre 1,55 et 3,11 eV) et dans les domaines voisins du proche infrarouge (NIR) et du proche ultraviolet (UV).

la spectroscopie d'absorption optique traduit sous la forme d'un spectre, les pertes du rayonnement électromagnétique traversant un échantillon, en relation avec d'une part les transitions électroniques associées à l'élément de transition présent, et d'autre part avec les phénomènes physique de surface et de masse Un spectre présente donc des bandes due à l'absorption de l'échantillon, dont les deux principales caractéristiques sont la position et l'intensité. Ces spectres sont enregistrés ici en transmission, mode où l'on compare l'intensité entrante I_0 dans l'échantillon, à l'intensité sortante I , selon la loi (de type Beer Lambert) :

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \xi l c \quad , \text{où}$$

l représente la distance parcourue dans l'échantillon par la lumière,

ξ le coefficient d'extinction molaire (exprimé en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$),

c la concentration de l'élément de transition considéré dans l'échantillon.

3.6.2 La loi de « Beer-Lambert »

« Il faut rendre à César ce qui appartient à César, et à Dieu ce qui est à Dieu. » La loi dite de Beer-Lambert, qu'il vaudrait mieux en réalité appeler loi de Bouguer-Beer (Johnston 2001)[5], donne une formulation de l'absorbance en fonction de l'épaisseur l traversée par le faisceau et de la concentration c en élément colorant de l'échantillon. Elle vaut, (pour une longueur d'onde λ donnée) : $A = \epsilon_{\lambda} c l$

Si Bouguer a montré (au XVIII^{ème} siècle) que l'absorbance est proportionnelle à l'épaisseur et si Beer a montré (en 1852) qu'elle était proportionnelle à la concentration, Lambert a indiqué (vers 1760) que la quantité de lumière reçue était proportionnelle au cosinus de l'angle d'incidence avec la surface illuminée.

Le spectrophotomètre utilisé pour les mesures à température ambiante est un Cary 500 de VARIAN (figure II.6). Il couvre, grâce à des changements de source et de détecteur, la gamme spectrale 3 300-55 000 cm^{-1} . Les sources sont une lampe quartz-iode dans le domaine NIR-visible-proche UV et une lampe à deutérium à haute fréquence ($\lambda < 350$ nm, soit 28572 cm^{-1}).

Le schéma simplifié d'un spectrophotomètre UV-Visible est présenté sur la (figure II. 6).

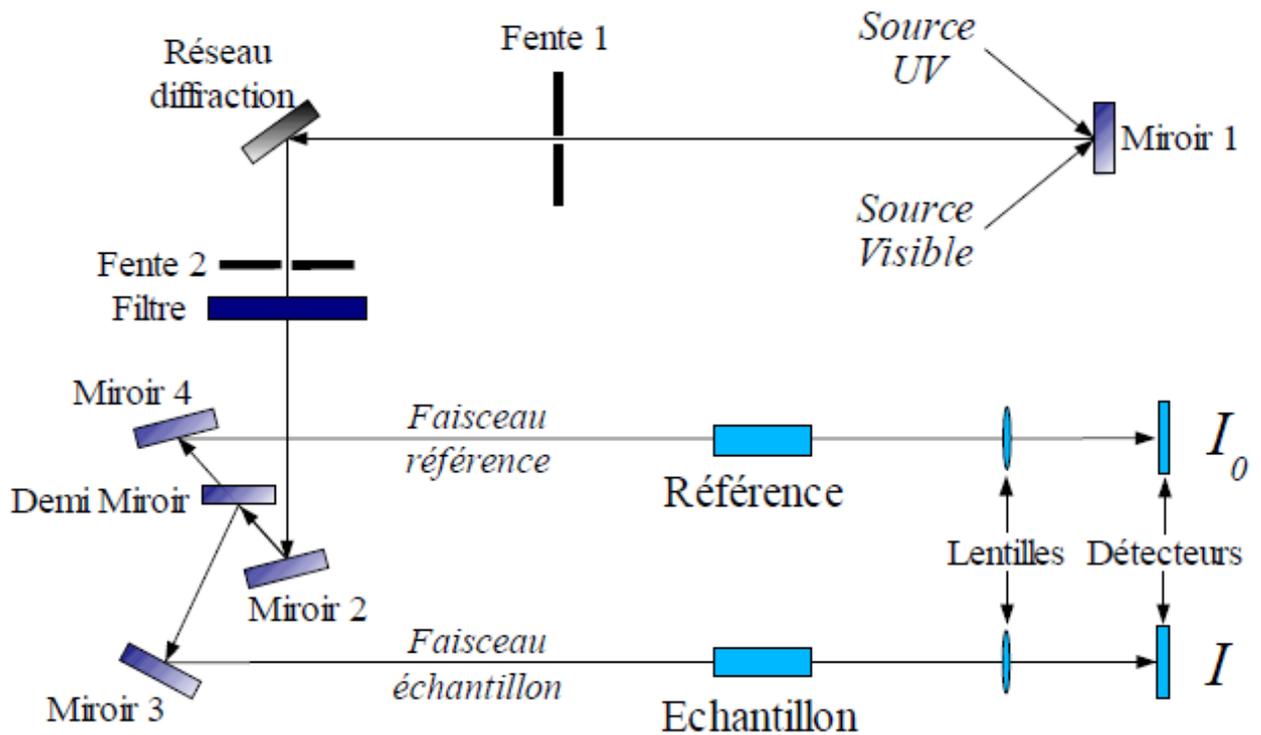


Figure II. 6 : Schéma synthétique du principe du spectromètre d'absorption optique

Deux sources lumineuses sont utilisées, chacune d'entre elle ayant une efficacité optimale selon la longueur d'onde considérée. Le faisceau initial, issu de ces sources est ensuite séparé en deux faisceaux identiques à l'aide d'un demi-miroir de façon à comparer le faisceau traversant l'échantillon étudié à une référence. De la même façon que pour les sources lumineuses, deux types de détecteurs sont utilisés, dont l'efficacité varie en fonction de la longueur d'onde balayée. Les spectres optiques présentés sont normalisés par rapport à l'épaisseur de l'échantillon et par rapport à la concentration en Ni^{2+} dans l'échantillon, permettant de comparer les spectres des différents échantillons (qui possèdent une concentration en Ni et une épaisseur différentes) aisément.

Un spectre d'absorption optique présente donc des bandes, dont la position, la largeur et l'intensité sont caractéristiques de l'environnement dans lequel se situe l'élément de transition considéré. Ces bandes correspondent à des transitions électroniques, possibles si l'énergie du rayonnement correspond à la séparation entre les niveaux électroniques.

Les paramètres intervenant sur cette séparation sont les suivants : les interactions entre électrons (plus d'un électron sur la couche d), et l'action du champ cristallin.

Les transitions électroniques entre orbitales d ont été décrites à de nombreuses reprises en particulier par Burns (1994) [6] ou Marfunin (1979) [7]

3.6.3 Détermination de la fenêtre optique :

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

- La lumière interagit avec les électrons du matériau, il y a alors excitation de ceux-ci si l'énergie lumineuse est suffisante. L'énergie qui détermine la limite d'absorption du matériau est appelée le band-gap. S'il s'agit d'électrons libres comme dans le cas des métaux, il y a réflexion totale de la lumière. Par contre, s'il s'agit de matériau tel que le verre, avec des électrons plus localisés, plus les électrons excitables, et plus l'énergie nécessaire sera faible. La limite d'absorption peut être ainsi déplacée de l'UV vers le proche IR, en changeant la nature des éléments du verre. Ainsi, pour SiO_2 , la limite d'absorption est délimitée par les électrons non liants de l'oxygène. Si l'on remplace l'oxygène par l'atome S ou Se, possédant des électrons plus hauts en énergie et donc plus excitables, la limite d'absorption est déplacée de l'UV vers le visible et le proche infrarouge.
- Si l'on poursuit le spectre de transmission d'un verre vers l'infrarouge lointain, la lumière interagit avec le matériau et entre en résonance avec les liaisons chimiques. L'énergie de phonon E , nécessaire à la vibration fondamentale d'une liaison, est donnée par la relation

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

Avec :

h : Constante de Planck.

c : Vitesse de la lumière dans le vide.

λ : Longueur d'onde de la radiation électromagnétique.

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

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

L'absorption multi phonon est la coupure de transmission du verre dans l'infrarouge, elle est due aux vibrations simultanées des liaisons formant le réseau vitreux. Ainsi, plus les atomes sont lourds et plus la coupure multiphonon se fera dans l'infrarouge lointain entre les

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

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

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

3.6.4 Calcul de la longueur d'onde associée au gap optique :

La valeur de la longueur d'onde associée au gap optique (λ_g) est déterminée par la méthode de l'absorption optique dans le visible. λ_g correspond à la longueur d'onde pour laquelle le coefficient d'absorption du matériau atteint 10 cm^{-1} [8].

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

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

Avec I , l'intensité du faisceau transmis

I_0 l'intensité du faisceau incident.

α le coefficient d'absorption en cm^{-1} .

x l'épaisseur du matériau en cm.

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

$$\alpha = \frac{1}{x} \ln I_0 / I$$

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

$$E_g = hc / \lambda_g = 1.24 / \lambda_g$$

Avec

E_g : Énergie de gap optique en eV.

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

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

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

3.6.5 Spectre d'excitation :

Les spectres d'excitation [9] ont été réalisés dans la gamme spectrale située entre 200 nm et 530 nm à l'aide d'une lampe Xe (450 W, à spectre d'émission continu), le rayon incident passe par un double monochromateur Jobin-Yvon Gemini 180 qui permet de faire varier la longueur d'onde d'excitation. Les échantillons sont déposés sur une porte échantillon en cuivre ou en aluminium.

Le monochromateur transmet le signal au Photomultiplicateur EMI 9789 qui convertit le rayonnement électromagnétique en courant électrique. Le dispositif expérimental de cette spectroscopie est illustré par la figure II.7

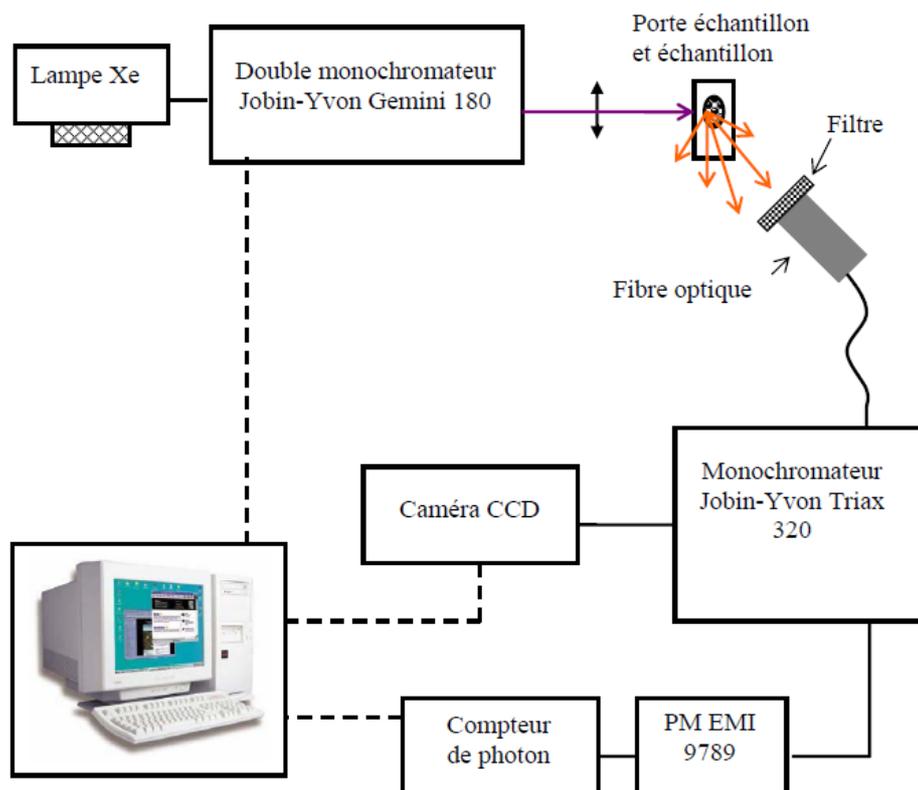


Figure II.7. Dispositif expérimental de la spectroscopie d'excitation et d'émission.

3.6.6 Spectre d'émission :

Les spectres d'émissions sont enregistrés par le même photomultiplicateur du même dispositif expérimental précédent qui n'est pas sensible à des longueurs d'ondes supérieures à 600 nm, ou par une caméra CCD dont la sensibilité peut atteindre 1000 nm. Pour l'acquisition des spectres d'émission, on utilise aussi des filtres optiques, (voir la figure II.7 en dessus).

3.6.7 Mesure de photoluminescence :

La photoluminescence (PL) est une puissante technique optique permettant de caractériser les matériaux. Son principe est simple: on excite le matériau à analyser à l'aide d'un rayonnement électromagnétique (généralement à une longueur d'onde monochromatique) et on détecte la lumière émise par ce dernier. Dans le cas des terres rares par exemple l'énergie du rayonnement doit être égale à un niveau d'absorption de la terre rare et dans le cas d'un semi conducteur l'énergie du rayonnement doit être supérieure à l'énergie de la bande interdite (le gap). Les électrons situés dans les niveaux excités vont se désexciter en émettant de la lumière dont l'énergie correspond à la transition optique relative aux niveaux électroniques impliqués.

La Figure II.7 montre le dispositif expérimental utilisé pour les manipulations de photoluminescence avec la longueur d'onde d'excitation 980 nm. Les spectres de photoluminescence (PL) ont été enregistrés dans le domaine du proche infrarouge (NIR) entre 1400 et 1700 nm, sous une excitation 980 nm d'un laser Ti-saphir. La lumière diffusée par l'échantillon est guidée à travers une fibre optique vers le spectromètre où elle sera dispersée et envoyée sur une caméra CCD IDUS proche infrarouge InGaAs de ANDOR équipé d'un réseau 300 lignes/mm à échelle à 1000 nm. Le montage d'enregistrement des déclin est identique à celui utilisé pour l'enregistrement de la fluorescence. L'échantillon est excité par une impulsion lumineuse de longueur d'onde environ égale à la longueur d'onde de la transition. L'évolution temporelle de la fluorescence en dynamique est visible sur un oscilloscope. Des courbes de déclin pour les mêmes spectres d'émission ont été enregistrés en utilisant une excitation laser à 980 nm pulsée avec une durée de pulse de 8 ns. Cette excitation a été effectuée avec un NT342 oscillateur paramétrique optique pompé avec une fréquence triplée pulsé Nd: YAG laser de Ekspla. L'échantillon luminescent a été refroidi et axé sur le détecteur InGaAs. Un filtre passe-long de 1300 nm a été monté sur le détecteur pour

sélectionner la luminescence de la $4I13/2 \rightarrow 4I15/2$ de transition des ions d'erbium. Les courbes de déclin ont été enregistrées par un oscilloscope numérique LeCroy.

L'intensité du spectre d'émission réelle mesurée doit être corrigée en tenant compte la réponse du système. De cette manière, il est possible de tenir compte de la réponse de signal de l'appareil expérimental, en fonction de la longueur d'onde. Avec la fonction de correction $h(\lambda)$, nous pouvons écrire :

$$L_{\text{meas}} = h(\lambda)L_{\text{real}}$$

Où L_{meas} est le spectre de luminescence mesurée, et L_{real} est la luminescence réelle (corrigée).

3.7 Module élastique :

Une déformation est dite élastique si, sous l'action d'une force, un solide retrouve sa forme primitive ; on parle ici d'une déformation complètement réversible [10]. Dans le cas contraire, il s'agit d'une déformation permanente. Une déformation est la variation relative de la dimension, elle dépend de la force appliquée par unité de surface : la contrainte. Tant que les déformations sont faibles, elles sont considérées comme proportionnelles aux contraintes. Le rapport contrainte / déformation est appelé module élastique.

3.7.1 Principe expérimental :

Les modules élastiques E , G , K μ ont été mesurés par échographie ultrasonore. Le principe de la méthode est basé sur la mesure des vitesses de propagation longitudinale V_L et transversales V_T d'une onde ultra sonore du matériau. Les ondes ultrasonores sont des vibrations mécaniques de fréquence situées entre 10 kHz et quelques centaines de MHz. Dans notre cas, on utilise 10 MHz.

Un matériau peut être schématisé par un réseau de masses élémentaires (les atomes) liées les une aux autres par de petits ressorts élémentaires (forces interatomiques). Si les liaisons étaient totalement rigides, le mouvement de l'onde serait transmis instantanément : l'ensemble des particules se déplaceraient en phase. La présence de liaisons élastiques induit un retard temporel qui s'accroît avec la distance et fait apparaître une vitesse de propagation de l'onde directement liée à la rigidité des atomes [11].

Dans les milieux homogènes supposés comme infinis (i.e. la longueur d'onde est faible comparativement aux dimensions latérales du milieu) et isotropes, on a deux types d'ondes qui peuvent se propager avec des vitesses différentes :

- les ondes longitudinales (ondes de traction-compression) correspondent à un déplacement des particules parallèlement à la direction de propagation de l'onde (figure II.8)

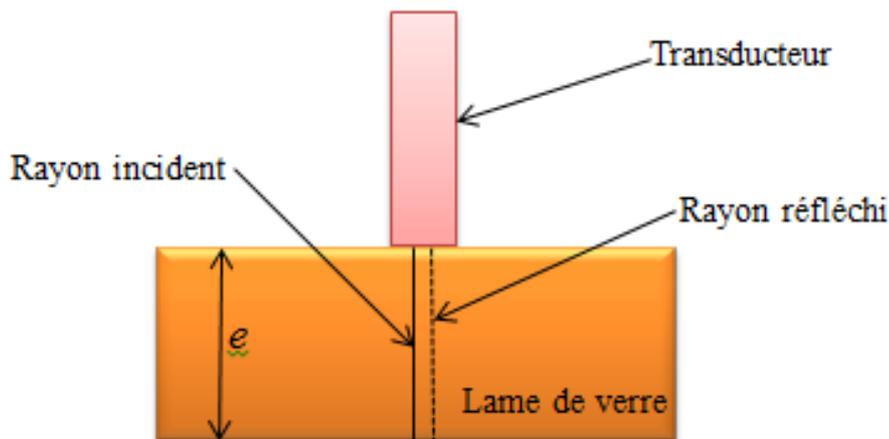


Figure II.8 : Représentation schématique de cycle aller-retour d'une onde ultrasonore longitudinale dans une lame de verre.

- les ondes transversales (ondes de cisaillement) correspondent à un déplacement des particules perpendiculairement à la propagation de l'onde (figure II.9).

Les mesures ont été faites par la méthode dite par réflexion où les transducteurs piézo-électriques (émetteurs et récepteurs à la fois) génèrent une impulsion mécanique d'excitation transmise à l'échantillon par l'intermédiaire d'une graisse. On obtient sur l'écran de

L'oscilloscope le signal composé d'une séquence d'échos d'amplitudes décroissantes correspondant aux réflexions successives de l'onde sonore sur la face de l'échantillon opposée à celle en contact avec le transducteur.

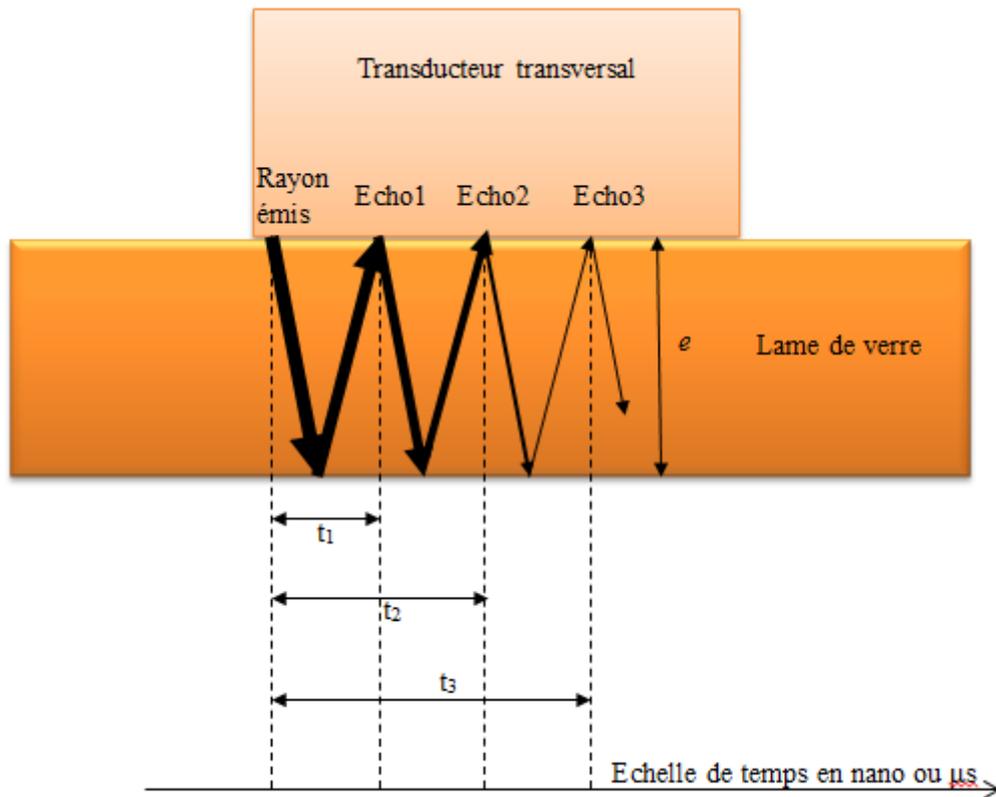


Figure II.9 : Représentation schématique de la propagation d'une ultrasonore transversale dans une lame de verre sous couplage visqueux

La mesure du retard τ (temps mis par l'onde pour faire un aller-retour entre deux échos successifs) permet de calculer la vitesse de propagation de l'onde à partir de la relation :

$$v = 2e / \tau$$

Les modules élastiques E , G , K μ sont déduits des vitesses de propagation longitudinales V_L et transversales V_T d'après les expressions suivantes [12] :

- Module de Young :

$$E = \rho V_T^2 \frac{3V_L^2 - 4V_T^2}{V_L^2 - V_T^2}$$

- Module de cisaillement :

$$G = \rho.V_T^2$$

- Module volumique :

$$K = \rho (3V_L^2 - 4V_T^2)/3$$

- Coefficient de Poisson :

$$\frac{V_L^2 - 2V_T^2}{2(V_L^2 - V_T^2)}$$

VL : vitesse de propagation longitudinale

VT : vitesse de propagation transversale

ρ : masse volumique

Bibliographie

- [1] R.G. Orman, D. Holland, *Journal of Solid State Chemistry* 180 (2007) 2587.
- [2] M M.T. Soltani, M. Hamzaoui, S. Houhou, H. Touiri, L. Bediar, A.M. Ghemri, P. Petkova, *Acta Phys. Pol. A* 123 (2013) 227-229
- [3] A. Hruby, *Czech. J. Phys.*, 22 (11), (1972) 1187.
- [4] M. Saad & M. Poulain, *Mater. Sci. Forum.*, 19-20, (1987) 11.
- [5] S. F. Johnston, *A History of Light and Colour Measurement, Science in the Shadows.* Bristol and Philadelphia, Institute of Physics Publishing, (2001).
- [6] R. G. Burns, *Mineralogical applications of crystal field theory.* 2nd ed, C.U. Press. (1994).
- [7] A.S. Marfunin, *Physic of Minerals and inorganic Materials*, ed. S. Verlag. (1979).
- [8] C. Kittel, N. Bardou, and E. Kolb, *Physique de l'état solide.* Dunod, Paris, (1998)
- [9] S. Hachani, *Thèse de doctorat de l'Université de Annaba*, (2009).
- [10] M. Poulain, G. Mazé, *Cemtronics*, 3 (1988) 77.
- [11] L. Landau & E. Lifchitz, "Physique théorique", Tome 7, *Théorie de l'élasticité*, Edition Librairie du globe, (1990) Chap.III
- [12] L. Landau & E. Lifchitz, "Physique théorique", Tome 7, *Théorie de l'élasticité*, Edition Librairie du globe, (1990) Chap.III

Chapitre III
propriétés physiques et
optiques des verres dans le
système $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-MoO}_3$

1. Introduction

Ce chapitre concerne l'étude de nouvelles matrices vitreuses à base d'oxyde d'antimoine, nous avons choisi pour cela, un oxyde jouant un double rôle formateur ou modificateur tel que l'oxyde de molybdène MoO_3 et un oxyde modificateur tel que le carbonate de potassium K_2CO_3 . L'introduction de l'oxyde de nickel comme dopant permet de sonder la structure du verre.

Ce chapitre présente les propriétés physico-chimiques des verres élaborés qui ont pu être mesurées. Les propriétés thermiques sont étudiées pour les deux séries de verres en utilisant la calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Il apparaît ainsi que ces verres sont très stables thermiquement. Plusieurs techniques sont utilisées pour préciser l'environnement local de différents éléments dans les verres à base d'oxyde d'antimoine. Nous avons utilisé la spectroscopie infrarouge ainsi que la spectroscopie Raman pour des informations sur la structure locale. Le gap optique des verres étudiés a été déterminé par l'absorption dans le domaine spectral s'étendant de l'ultraviolet-visible au proche infrarouge.

2. Exploration des domaines vitreux :

L'objectif de ce travail est l'obtention de nouveaux verres à base d'antimoine et contenant d'autres oxydes (K_2O , MoO_3 et NiO). Notre étude a consisté à explorer des nouveaux domaines vitreux pour cela nous avons choisi les systèmes binaire $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ noté SM et ternaire $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-MoO}_3$ noté SKM.

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

Le domaine vitreux dans le système ternaire $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-MoO}_3$ représenté dans la figure III.1 a été déjà déterminé par M. T. Soltani [1] les différences étant liées au produit de départ, processus de synthèse la vitesse et de refroidissement, ainsi qu'à la dopage.

D'abord on a synthétisé des verres massifs purs et dopés au NiO (voire le chapitre II) Les compositions ont été choisies de façon à ce que la quantité d'oxyde de potassium K_2O présente dans le verre soit constante (10% mol). Les teneurs en Sb_2O_3 et MoO_3 sont variables. L'ensemble des points représentatifs des échantillons est ainsi repéré sur une même ligne, (diagramme ternaire $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-MoO}_3$ figure III.1).

Dans le système binaire une série des échantillons vitreux ont été préparés avec la formule générale $(100-x)Sb_2O_3 \cdot xMoO_3$, avec $x= 10, 20, 30, 40, 50, 60$ (% mol). Ces verres ne sont pas très stables et l'obtention de verres massifs est très difficile, C'est pour cela nous n'avons donc pas entré ces échantillons dans tous les mesures tel que l'UV- vis et la luminescence, donc notre étude avec ces dernières mesures concerne seulement les verres ternaires.

Alors dans le système ternaire une série des échantillons vitreux ont été préparés avec la formule générale $(90-x)Sb_2O_3-10K_2O-xMoO_3$, avec $x= 0, 10, 15, 20, 25, 30$. Les mêmes compositions de ces verres ont été dopées par 0.1 (% mol) de NiO pour l'étude structurale

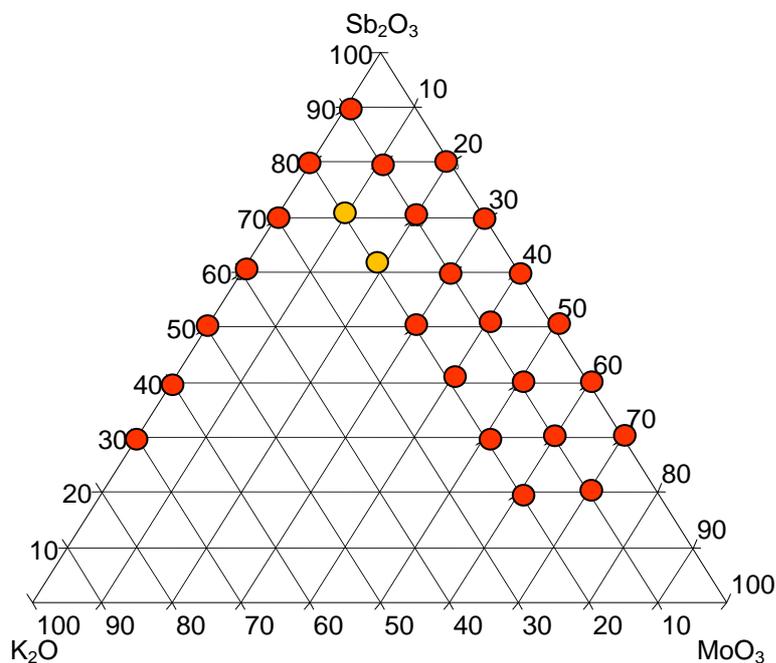


Figure III.1: Domaine vitreux du système ternaire $Sb_2O_3-K_2O-MoO_3$.

(● : verre, ● verre trempé)

2.1 Synthèse des verres binaire et ternaire pour les caractérisations :

Les verres sont synthétisés par la méthode conventionnelle détaillée dans le chapitre précédent (chapitre II). Les matériaux de départ utilisés sont l'oxyde d'antimoine Sb_2O_3 , le carbonate de potassium K_2CO_3 et l'oxyde de molybdène MoO_3 l'oxyde de nickel NiO. Les produits de départ de haute pureté sont pesés en quantité stœchiométrique, et sont mélangés puis introduits dans un tube de verre sodocalcique pour une masse de 5g de la poudre de départ. Le tout est chauffé jusqu'à la fusion du mélange sur une flamme du bec Benzène à une

température de 900°C à 1000°C pendant 3-5min pour obtenir un liquide clair et homogène. Ensuite, la fonte est coulée dans un moule en laiton préchauffé au dessous de la température de transition vitreuse ($T_g - 10^\circ\text{C}$). Un recuit thermique des échantillons vitreux est réalisé pendant quatre heures afin d'éliminer toutes les contraintes mécaniques résultants de la coulée. Enfin, les verres sont polis avec des papiers abrasifs graduels jusqu'à l'obtention d'un polissage optique pour les mesures ultérieures.

Le tableau III.1 ci-dessous présente les compositions molaires et les nomenclatures des échantillons de verres non-dopés et dopés étudiés tout au long de notre travail. La nomenclature choisie représente Sb_2O_3 par S, K_2O par K et MoO_3 par M. Le nickel dans les verres dopés est désigné par N.

Tous les verres préparés sont transparents et ne présentent aucune anomalies vues au microscope optique. Leur couleur change graduellement avec l'augmentation de la quantité de l'oxyde de molybdène. Initialement, le verre de base (SKM) est de couleur jaune, puis donne une couleur rouge, puis de plus en plus foncée. Les verres dopés au nickel ont des couleurs presque similaires aux verres non dopés dans une même composition. Donc l'effet de la couleur induite par le dopage au nickel n'est pas observable à l'œil sachant que le nickel donnera une couleur bleu ou marron selon l'environnement tétraédrique ou octaédrique qu'occupent les ions du nickel. Il n ya pas de couleur bleu (synonymes de sites tétraédriques pour l'ion Ni^{2+}) tandis-que la couleur marron est la même couleur du verre non dopé.

Tableau III.1 : Compositions des échantillons purs et dopés

Nom	% molaire en Sb ₂ O ₃	% molaire en K ₂ O	% molaire en MoO ₃	% molaire en NiO
SM10	90	0	10	0
SM20	80	0	20	0
SM30	70	0	30	0
SM40	60	0	40	0
SM45	55	0	45	0
SM50	50	0	50	0
SM60	40	0	60	0
SKM0	90	10	0	0
SKM10	80	10	10	0
SKM15	75	10	15	0
SKM20	70	10	20	0
SKM25	65	10	25	0
SKM30	60	10	30	0
SKMN0	90	10	0	0.1
SKMN10	80	10	10	0.1
SKMN15	75	10	15	0.1
SKMN20	70	10	20	0.1
SKMN25	65	10	25	0.1
SKMN30	60	10	30	0.1

Tous les verres obtenus sont stables envers l'atmosphère ambiante. L'oxyde de nickel fait partie des oxydes des métaux de transitions qui ont la particularité de remplissage de la sous couche d. Ce qui laisse ces oxydes lorsqu'ils sont soumis à une radiation lumineuse dans le domaine spectral UV-VIS ou proche infrarouge, d'absorber certaines radiations dans ces domaines. L'origine de la couleur est due principalement aux transitions électroniques des électrons de la sous couche d ayant des énergies se trouvant dans le domaine du visible.

3. Caractérisation:

3.1 Analyse chimique :

L'analyse chimique a été faite au centre de DRX de l'université de Med Khider Biskra, l'appareil utilisé est un microscope électronique à balayage MEB couplée à une analyse X réalisée avec un détecteur à dispersion d'énergie (EDS) de marque JEOL . JSM-6390.

Toutes ces opérations se font à air. Pour lever toute ambiguïté sur les compositions stœchiométriques une analyse par MEB est faite sur quelques échantillons. Une valeur moyenne est prise pour une analyse de 3 points différents d'un échantillon de chaque composition.

Tableau III.2 : Compositions nominales et analysées des verres SKM_x, SKMN_x avec X=0,10,15,20,25,30

Acronyme	Composition nominale				Composition analysée				
	Sb	K	Mo	Ni	Sb	K	Mo	Ni	Si
SKM0	88.45	6.13	0	0	86.45	8.62	0	0	1.97
SKM10	81.03	5.24	7.34	0	76.12	6.41	6.97	0	2.25
SKM415	71.33	7.23	9.25	0	69.57	8.99	9.52	0	2.25
SKM20	69.14	5.11	11.40	0	65.67	7.25	0	0	2.38
SKM25	55.73	6.93	21.79	0	54.23	9.30	6.97	0	2.55
SKM30	51.10	7.01	29.23	0	48.12	8.10	9.52	0	2.89
SKMN0	76.59	5.99	0	1.13	74.88	6.31	0	0.98	2.05
SKMN10	70.33	5.71	9.12	0.54	70.01	10.15	8.34	1.38	2.33
SKMN15	69.11	5.11	6.89	1.98	65.79	11.31	5.46	1.98	2.39
SKMN20	61.89	6.75	15.87	0.64	55.63	8.42	10.99	0.73	2.11
SKMN25	50.87	7.16	20.65	0.75	47.85	9.78	16.48	0.56	2.46
SKMN30	49.20	6.48	23.78	0.33	48.91	11.46	20.86	0.21	3.68

La microanalyse X nous a permis de vérifier et de comparer les compositions nominales à compositions élaborées et de vérifier que la composition nominale des verres élaborés est conservée après élaboration (*Tableau III.2*)

L'analyse par EDS a révélé une très faible différence entre les compositions cationiques nominales et analysées. Ces résultats d'analyse indiquent que les pertes induites par l'évaporation, au cours de la fusion sont très faibles. Des traces de silicium sont observées dans tous les échantillons et sont originaires des creusets de silice utilisés dans la synthèse des verres. Un exemple de spectre EDS est montré dans la figure III.2 du verre SKMNO.

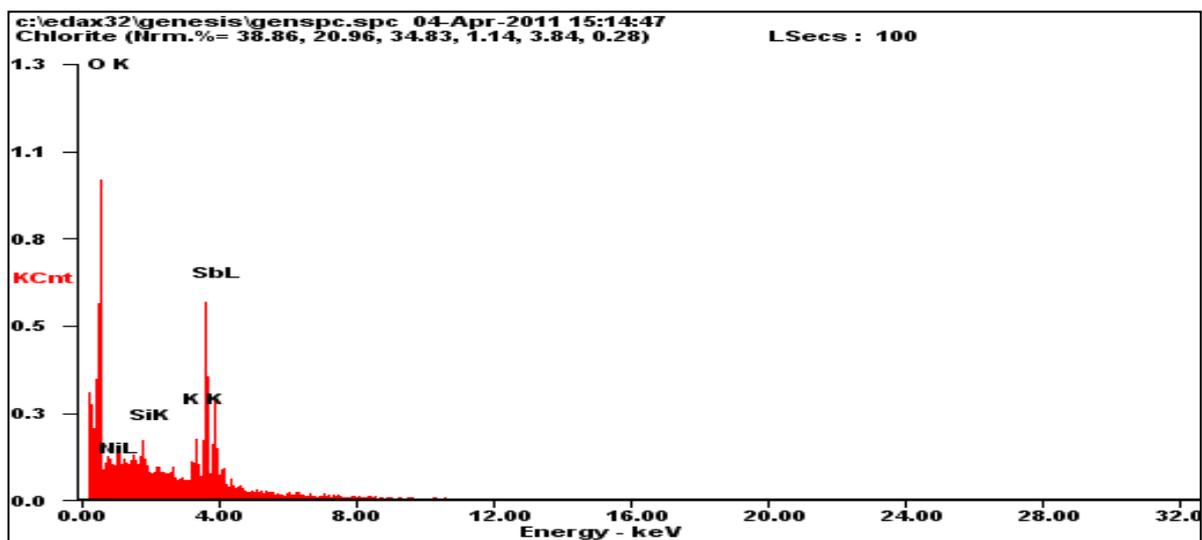


Figure III.2 : Spectre EDS du verre SKMNO

Le taux de SiO₂ introduit dans les compositions du quaternaire s'accroît progressivement pour les teneurs élevées en MoO₃. La présence des ions de Ni²⁺ fait augmenter aussi la teneur de Si. Le taux en % atomique des éléments Sb, Mo et Ni diminue par rapport à la composition stœchiométrique alors que seulement la teneur en K augmente (figure III.3)

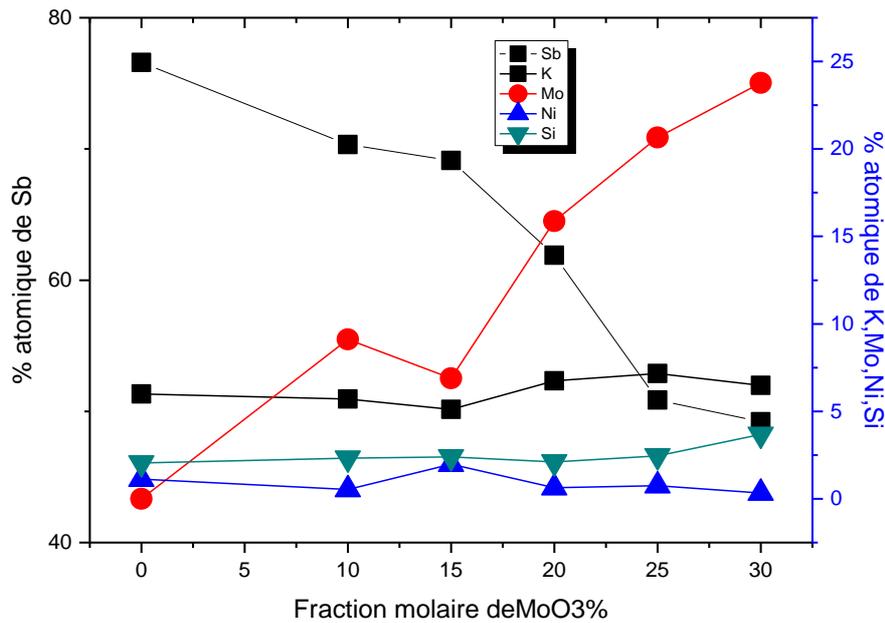


Figure III.3 : Pourcentages atomiques des éléments Sb, K, Mo, Ni et Si en fonction de la teneur en MoO₃

Nous concluons qu'il y a conservation des compositions stœchiométriques des différentes compositions des verres étudié, en négligeant bien sûr les erreurs de préparation. Notant que la volatilisation pendant le traitement de Sb₂O₃ est faible. L'incorporation de la silice dans les verres est inévitable. Il est trouvé que le taux de silice augmente lorsque le teneur en MoO₃ est élevé, parce que le temps d'affinage pour les verres qui contient des proportions élevé de MoO₃ est un peu long et même la température de fusion de mélange est élevée.

3.2 Analyse thermique :

Les températures caractéristiques des échantillons (la température de transition vitreuse T_g, la température de cristallisation T_x et la température de pic de cristallisation T_p) ont été mesuré par l'analyse calorimétrique différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry), son principe est donnée dans le chapitre précédent (II) ; Les mesures sont réalisées par un appareil DSC 2910 (TA Instruments) entre la température ambiante et 500°C avec une vitesse de montée en température de 10°C/min sous atmosphère neutre d'argon. L'erreur de mesure des températures est estimée à moins de ±2°C. Les échantillons vitreux

sont broyés en poudre, puis introduit dans un creuset en aluminium qui sera scellé pour éviter toute contamination de la cellule du calorimètre par un dégagement gazeux.

3.2.1 Cas du système binaire SM_x avec x=10,20,30,40,50

Le tableau III.3, rassemble les températures caractéristiques (T_g, T_x et T_p) des verres étudiés dans le système binaire SM_x avec x=10,20,30,40,50 et le facteur de stabilité thermique $\Delta T = T_x - T_g$ [2].

La température de transition vitreuse est une mesure de la température, à laquelle la viscosité du système atteint la valeur de 10⁺¹³ poises. Sa valeur est corrélée à la rigidité du réseau [8] et dépend de son degré d'inter-connectivité. L'augmentation des valeurs de la température de transition vitreuse peut s'expliquer par une augmentation des énergies de liaison et une augmentation de la densité des liaisons.

Le but principal de l'analyse thermique est double : déterminer les températures caractéristiques des échantillons vitreux et évaluer les critères de stabilité vis-à-vis de la dévitrification.

Tableau III.3 : Températures caractéristiques et stabilité thermique ΔT des verres du système SM_x (x=0.10,20,30.40, 50)

Composition vitreuse	T _g	T _x	T _p	T _x -T _g (ΔT)
SM10	257	315	324	58
SM20	268	319	328	51
SM30	274	322	329	48
SM40	279	348	363	69
SM50	282	367	384	85

A première vue de ces valeurs, on constate que les verres $Sb_2O_3-MoO_3$ sont pas très stables thermiquement, puisque les valeurs de T_x-T_g sont tous inférieures à 100, le verre le plus stable SM50 ($T_x-T_g=85$). Cette observation explique la difficulté d'obtention de ces verres lors de la synthèse, les verres sont coulés avec trempe.

Par contre si on ajoute l'alcalin K_2O comme un modificateur on obtient le système ternaire $Sb_2O_3-K_2O-MoO_3$ et on trouve que cette verre est très stable puisque les valeurs de T_x-T_g sont tous supérieurs à 100 [4,5]

On constate aussi que les températures de transition vitreuses des verres $Sb_2O_3-MoO_3$ augmentent au fur et à mesure que le taux de MoO_3 augmente (figure III.5). On remarque que T_g augmente presque linéairement, par contre pour la stabilité thermique diminue avec l'augmentation de teneur de MoO_3 jusqu'à 30% molaire puis une augmentation.

La figure III.4 présente les courbes d'analyse thermique DSC de ces échantillons, à partir des quelles on peut déterminer leurs températures caractéristiques.

Figure III.4 : Courbes de DSC des verres SM_x $x=10,20,30,40,50$

En général, le critère de stabilité des verres est un paramètre important. En effet, les verres possédant de larges intervalles de températures entre la transition vitreuse et la cristallisation, permettent la conception de préformes pour le fibrage sans avoir le risque de provoquer une recristallisation [6,7] On admet généralement qu'un verre peut être façonné commodément si l'intervalle de stabilité thermique défini par la relation $(T_x - T_g)$ est

75

supérieur à 100°C . En ce qui concerne le système ternaire $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-MoO}_3$ On remarque l'absence du pic de cristallisation dans la gamme de températures pour laquelle ont été effectuées les enregistrements ($200\text{-}500^\circ\text{C}$) et suggèrent que les verres de ce système sont très résistants vers la dévitrification [4], contrairement avec notre verre binaire SM.

La température de transition vitreuse augmente lorsque la concentration en MoO_3 augmente (voir la figure III.5). Par contre, pour les verres ternaire une augmentation de T_g avec l'augmentation de la quantité de MoO_3 jusqu'à certain % molaire, puis une diminution à de grande concentration de MoO_3 [4].

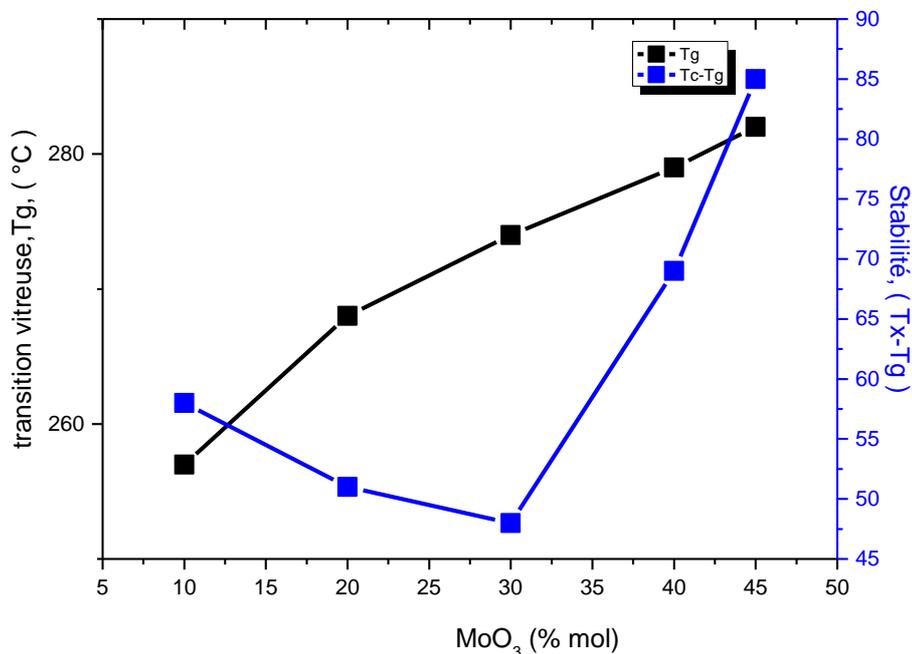


Figure III.5: Evolution de T_g et stabilité thermique en fonction de la concentration molaire de MoO_3 pour les verres SM

Dans la figure III.4 qui présente les courbes de DSC des verres SM_x ($x=10, 20, 30, 40, 50$ % mol) la forme des pics de cristallisation nous renseigne également sur la faible stabilité des verres. Ainsi un pic de cristallisation moins large et de grande intensité signifie une cinétique de cristallisation et par conséquent une moyenne stabilité.

3.2.2 Cas du système ternaire SKM_x (x=0.10, 15, 20,25, 30)

Les courbes de DSC pour les verres de composition système SKM_x (x=0.10, 15, 20,25, 30) sont présentées dans la figure III.6. Les mesures sont faites jusqu'à la température 500 °C, donc le pic de cristallisation du verre n'apparaît pas dans certains verres alors que la température de fusion du verre située au-delà de 550 °C n'est pas atteinte pour tous les verres. Les valeurs de la température de transition vitreuse T_g , qui marque le passage de l'état solide à l'état liquide surfondu du verre, sont mesurées au point d'inflexion de la courbe; la température de début de cristallisation T_x et la température de maximum de pic de cristallisation T_p sont récapitulées dans le tableau III.4. Les pics exothermiques sur les courbes de DSC caractérisent la cristallisation du verre. La température de début de cristallisation T_x correspond au moment où les germes de cristallisation commencent à croître rapidement. Le matériau à ce moment-là voit sa viscosité augmentée et perd ses propriétés de transparence. Pour les verres SKM avec le pourcentage de 20, 25 et 30 %mol en MoO₃, la courbe de DSC montre l'existence d'un second pic exothermique qui indique la cristallisation de deux phases cristallines.

D'après les données du tableau III.4, on observe une augmentation monotone de la température de transition vitreuse T_g en fonction du pourcentage molaire de MoO₃, ce qui laisse présager une évolution structurale. Ces températures caractéristiques donnent accès à un critère de stabilité thermique d'un verre. Pour cela on mesure l'écart entre la température de transition vitreuse et la température de début de cristallisation : $\Delta T = T_x - T_g$. Plus l'écart entre T_g et T_x est grand, plus le verre est stable. On dispose alors d'une marge de sécurité pour la mise en forme des verres (moulage, fibrage).

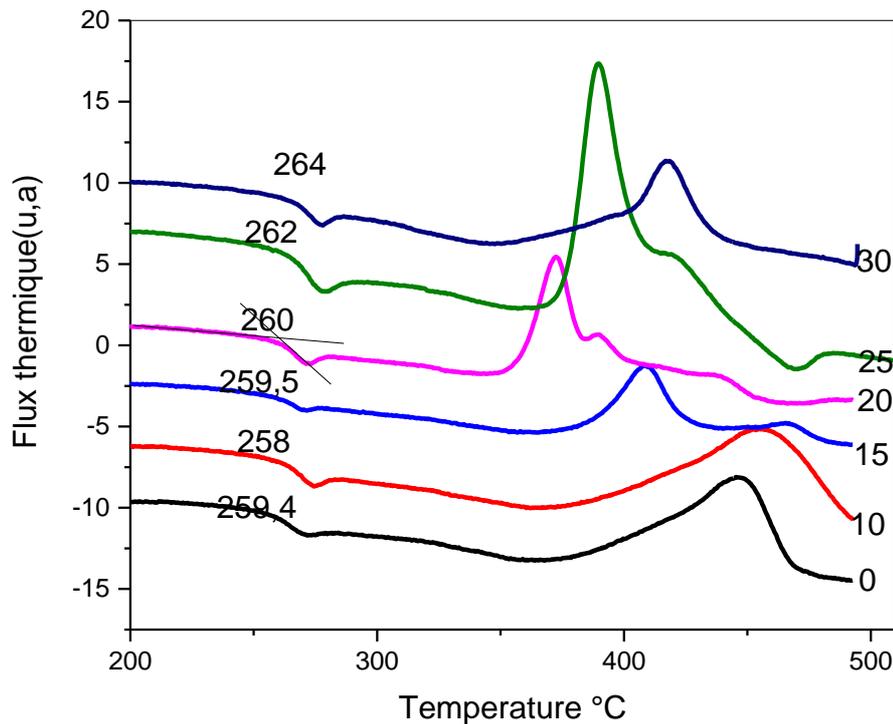


Figure III.6 : Courbes de DSC des verres SKM_x (x=0,10, 15, 20, 25, 30)

Les changements de la température de transition T_g et le critère de stabilité thermique ΔT sont illustrés dans la figure III.7. D'après le tableau III.4, tous les verres presque possèdent un $\Delta T > 100^\circ\text{C}$ (sauf SKM0 et SKM20), ce qui veut dire que ces verres sont très stables face à la cristallisation. Les verres binaires à base d'oxyde d'antimoine (Sb_2O_3) ont déjà été étudiés par Soltani [1].

L'incorporation d'oxyde de molybdène MoO_3 dans ces verres augmente sensiblement la stabilité thermique lorsque le taux de MoO_3 varie de 0 à 15 (%mol), et au-delà de ce taux, un net abaissement de ΔT est observé. SKM30 est le verre le plus stable ($\Delta T=138$) Par contre, La température de la transition vitreuse augmente avec l'augmentation de MoO_3 . L'augmentation de la T_g a été toujours attribuée à la rigidité du verre.

Tableau III.4 : Températures caractéristiques, stabilité thermique ΔT des verres du système SKM_x (x=0.10.15.20.25.30)

Composition vitreuse	T _g	T _x	T _p	T _x -T _g (ΔT)
SKM0	259.4	356	446	96.6
SKM10	258	363	456	105
SKM15	259.4	381	408	121.6
SKM20	260	351	371	91
SKM25	262	369	390	107
SKM30	264	402	416	138

On peut conclure que la substitution de Sb₂O₃ par MoO₃ améliore sensiblement la stabilité thermique ΔT . Les verres SKM sont donc des candidats potentiels pour la fabrication de fibres optiques.

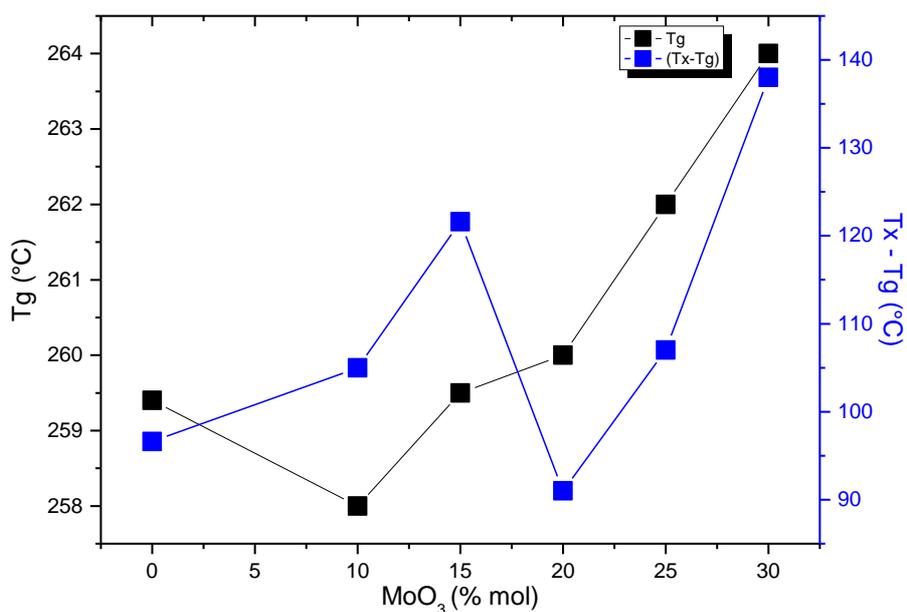


Figure III.7: Evolution de T_g et stabilité thermique en fonction de la concentration molaire de MoO_3 pour les verres SKM

3.3 Masse volumique:

Les valeurs obtenues de la densité et du volume molaire du système ternaire SKM_x avec $x=0, 10, 15, 20, 25$ est reportée sur le tableau III.5 . Les variations de la densité et de volume molaire de SKM_x suivant la concentration en MoO_3 est reportée sur la figure III.8. On remarque sur la figure, que la densité et volume molaire des verres substitués décroît presque linéairement.

Tableau III.5 : la densité et volume molaire du système ternaire SKM_x avec $x=0,10,15,20,25$

X	d_{SKM_x}	V_m
0	4.8622	48.19
10	4.7580	47.65
15	4.7070	44.59
20	4.6254	42.62
25	4.2830	40.17

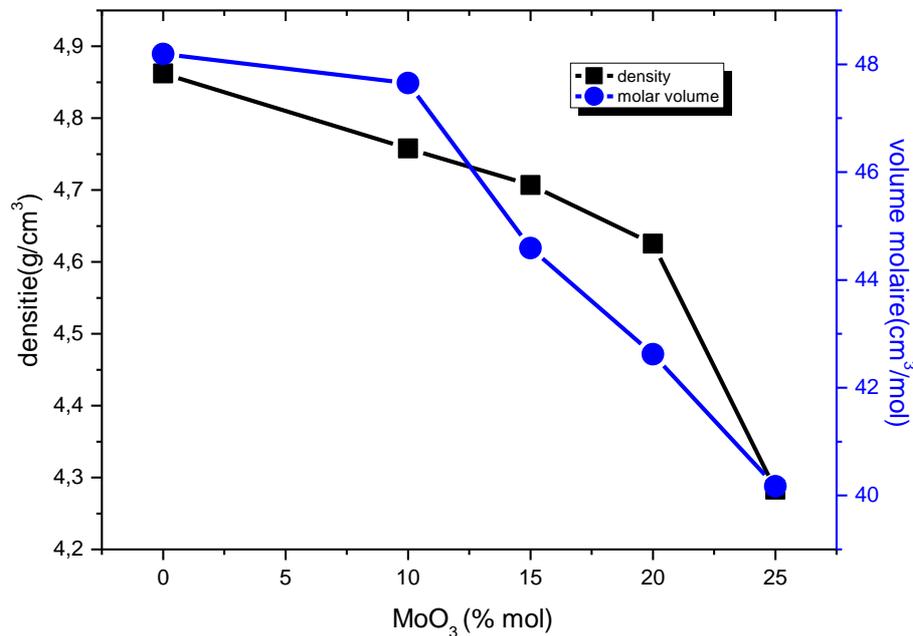


Figure III.8. La variation de la densité et du volume molaire de SKM_x suivant la concentration en MoO₃

La densité de Sb₂O₃ vitreux estimée à 5,05 g.cm⁻³ [9], est presque similaire à celle mesurée par Hasegawa et al (5,07 g.cm⁻³) [10]. La tendance générale est que l'incorporation de MoO₃ provoque la diminution de la masse volumique du verre. Puisque les atomes de Mo ont des rayons ioniques inférieurs à celui d'antimoine ($R_{Mo} (0.5 \text{ \AA}) < R_{Sb} (0.74 \text{ \AA})$), de ce fait, la densité des verres contenant MoO₃ est très basse.

En effet, la masse volumique est une grandeur sensible à l'arrangement spatial et à la nature des atomes [11]. Par conséquent, elle dépend de deux phénomènes en compétition, la masse atomique de chacun de ces constituants et le volume occupé par ces mêmes constituants. On ne peut évoquer le volume, en particulier dans les matériaux vitreux, sans tenir compte de l'augmentation de celui-ci liée au désordre ou à la structure vitreuse et que l'on désigne ordinairement par le volume libre excédentaire. Ce dernier est mis au compte du désordre inhérent à l'état liquide et à l'absence de périodicité dans le réseau vitreux. Le volume libre excédentaire correspond à l'existence d'un certain nombre de lacunes (ou de vides), engendrée par des défauts dans l'empilement atomique. Le nombre de lacunes dans un liquide dépend de sa température. Le verre étant considéré comme un liquide figé, possède le

nombre de lacunes qui est celui du liquide à sa température fictive.[12].

La densité constitue également un indice du volume libre excédentaire présent dans la structure vitreuse. Une structure hautement lacunaire telle que le verre de silice qui se caractérise par un faible taux de remplissage spatial (~ 50% vide), possède une faible densité (2,2 g cm⁻³). Par exemple, dans le verre de silice, l'addition d'oxydes alcalins engendre une augmentation de la densité du verre liée au remplissage progressif des sites vacants du réseau de la silice par les ions alcalins [13].

3-4-Modules élastiques:

Les ondes élastiques sont des ondes de matière résultante des déplacements de particules, elles n'existent que dans les milieux fluides ou solides [14]. Le passage d'une onde acoustique dans un matériau provoque des déformations dans le milieu. Ces déformations sont élastiques (c.a.d. réversible). La propagation d'une onde sonore dans un solide est régie par deux lois : loi de Hooke et loi de Newton. De plus si le milieu est un solide isotrope (matériau amorphe), le déplacement apparaît comme la somme d'un vecteur sans divergence et d'un vecteur rotationnel.

Les valeurs des vitesses de propagation longitudinales, transversales, du module de Young E, du module de cisaillement G, du module de compression K, module longitudinal L et de coefficient de poisson ν des verres des systèmes SKM_x avec (x=0, 10, 15, 20, 25, 30) sont regroupés dans le tableau III.6.

Tableau III.6 : Modules élastiques des verres du système SKM

Composition (% mol)	V _L (m/s)	V _T (m/s)	L(GPa)	E(GPa)	G(GPa)	K(GPa)	ν
SKM0	3020	1655	45.34	34.20	14.03	25.13	0.253
SKM10	2992	1640	41.11	32.77	13.64	23.47	0.241
SKM15	2910	1632	39.75	31.12	11.57	21.15	0.238
SKM20	2970	1627	40.39	30.69	10.89	22.48	0.251
SKM25	2903	1649	38.17	32.18	11.13	20.77	0.242
SKM30	2875	1650	36.20	33.89	9.45	18.80	0.237

Suivant de ces derniers résultats (tableau III.6) on observe un comportement déférent à d'autres propriétés physiques précédentes comme la T_g... on aura une diminution de ce

dernier avec l'augmentation de la quantité de MoO₃ jusqu'à 20% molaire, puis une élévation à de grande concentration de MoO₃ comme on peut bien l'observer sur la figure III.9. L'explication de cette anomalie s'avère délicate, mais on peut l'interpréter en relation avec le changement structurale.

D'après les résultats collectés dans les tableaux III.6, on voit que les valeurs du module d'Young reste comprises entre 30 et 34 GPa, ces verres possèdent donc un module d'Young similaire aux verres de tellure, donc une structure vitreuse rigide et indéformable possède un module d'Young élevé.

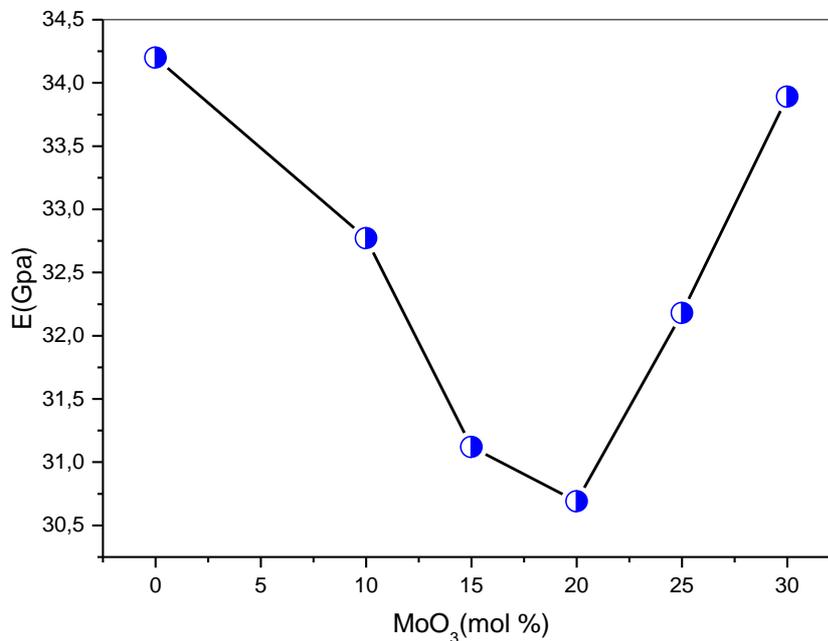


Figure III.9: Evolution du module de Young en fonction de la concentration molaire de MoO₃

Dans la littérature, l'effet des ions alcalins sur E dépend de la structure vitreuse d'accueil. Leur addition dans les verres de silice provoque un affaiblissement de la structure à cause de la formation des oxygènes non pontant qui dépolymérise le réseau vitreux de silice. Les études menées par El Mallawany et al sur la propagation des ondes ultrasonores sur les verres de tellure [15,16] ont montré que MoO₃ diminue le module d'Young dans le verre, tandis que l'augmentation du taux de PbO ou de WO₃ dans une matrice vitreuse TeO₃-WO₃-PbO améliore les propriétés élastiques du verre..[12]

Le module d'Young, ne suffit pas d'expliquer le comportement élastique du verre. On doit faire recours aux autres paramètres. En effet, Le module longitudinal L reflète les déformations provoquées par les variations des longueurs des liaisons accompagnées par un changement du volume, ce qui laisse L prendre des valeurs importantes. Par contre, Le module de cisaillement G (figure III.10) tient en compte des déformations angulaires des polyèdres de la structure vitreuse. Le coefficient de poisson exprime le rapport de ces deux effets (figure III.11) . La compressibilité (La compressibilité est l'inverse du module de rigidité) exprimant la déformation avec variation du volume.

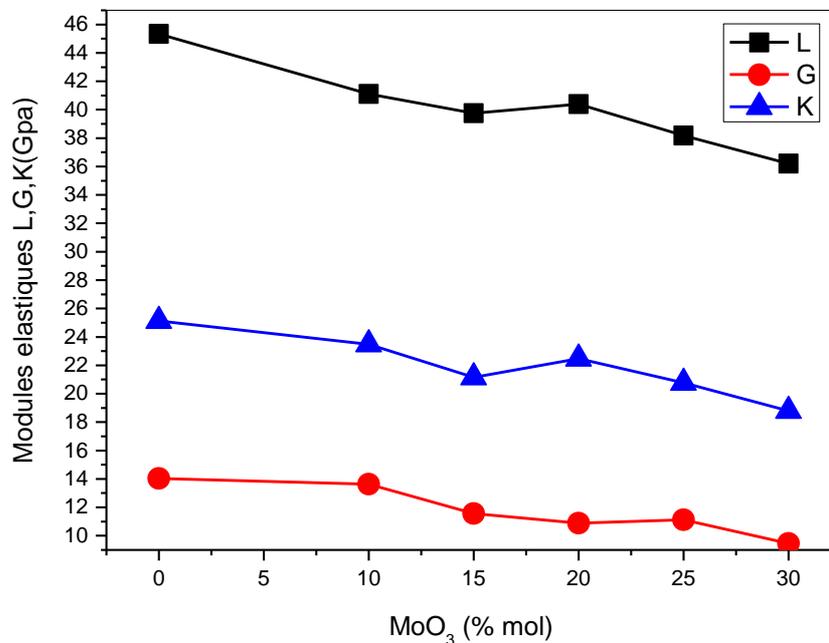


Figure III.10 : Evolution des modules élastiques (G, K et L) des verres de système SKM.

Il existe une corrélation entre le coefficient de Poisson et la structure des verres [17]. Si un verre se déforme par allongement ou élongation (stretching) ou bien compression des unités structurales, alors le coefficient de Poisson avoisine la valeur 0,25. Si une partie de l'énergie résulte en une distorsion des tétraèdres (SiO₄ par exemple), alors le coefficient de Poisson est inférieur à 0,25. Par contre, le coefficient de Poisson est supérieur à 0,25, si en plus de la distorsion du réseau, il y a déformation des ions. Généralement, les verres d'oxydes possèdent un coefficient de Poisson appartenant à l'intervalle 0,17 - 0,3 [18].

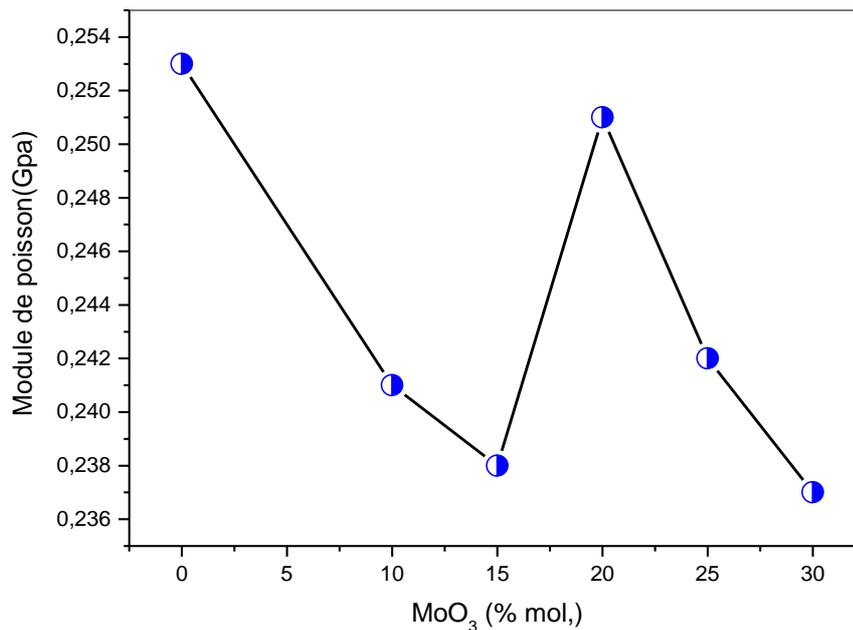


Figure III.11 : Evolution des modules élastiques de poisson des verres de système SKM avec le % molaire de MoO₃

3.5. Propriétés optiques

La transmission de la lumière est considérée comme la propriété du verre la plus connue. Elle est définie par le facteur : $T = I/I_0$. Dans cette expression, I_0 est l'intensité de la lumière incidente et I est celle recueillie après la traversée du matériau [19].

L'absorption de la lumière est formulée par la loi Beer-Lambert [20] (voir chapitre II); de tel sorte que l'intensité d'un rayonnement électromagnétique traversant un matériau subit une dégradation exponentielle en fonction de l'épaisseur et la concentration des espèces absorbantes :

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

3.5.1 Transmission UV-Visible :

Le spectre UV- Visible est représenté sur la figure III.12. Il a été enregistré à l'aide

d'un spectrophotomètre Perkin Elmer Precisely couvrant le domaine UV-Visible opérant entre 200 nm et 3000 nm. L'épaisseur des échantillons est comprise entre 1 et 2 mm.

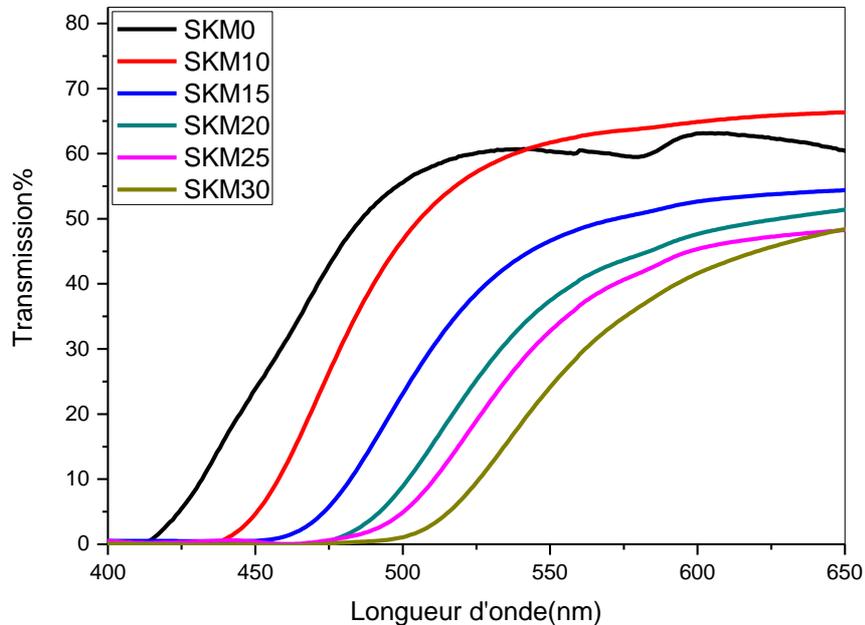


Figure III.12 : Spectres de transmission UV-Visible des verres SKMx

La transparence des échantillons dépend de la composition du verre. 70% au maximum de lumière transmise a été obtenu pour ces verres. Ce pourcentage est dû surtout à l'indice de réfraction des verres d'antimoine qui est supérieure à 2. Une partie du rayonnement incident subit des réflexions.

Les frontières d'absorption des verres ternaires d'antimoine sont situées dans l'intervalle [403-502nm], donc ces verres sont opaques au rayonnement ultraviolet et à expliquer la couleur jaunâtre des échantillons transparents et le changement de couleur du orange vers le marron avec l'augmentation de taux de MoO₃. (Figure III.12).

3.5.1.1 Calcul du gap optique :

On constate que la limite de la frontière d'absorption dans le domaine UV-V dépend de la teneur en oxyde de molybdène et la nature d'alcalin. La valeur de la longueur d'onde associée au gap optique (λ_g) est déterminée par la méthode de l'absorption optique dans le

visible. λ_g correspond à la longueur d'onde pour laquelle le coefficient d'absorption du matériau atteint 10 cm^{-1} [21].

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

$$\alpha = \frac{1}{x} \ln I_0 / I$$

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

$$E_g = hc/\lambda_g = 1.24/\lambda_g$$

Le tableau III.7 illustre les valeurs de la longueur d'onde et l'énergie correspondante au gap optique des différents échantillons.

Tableau III.7 : Les valeurs de la longueur d'onde et l'énergie du gap optique des verres SKM

Echantillons	λ_g (nm)	Eg(ev)
SKM0	403	3.07
SKM10	436	2.84
SKM15	452	2.74
SKM20	467	2.65
SKM25	477	2.59
SKM30	502	2.47

Des travaux antérieurs indiquent que l'énergie du gap optique de Sb₂O₃ vitreux est égale à 3,8 eV [22], ainsi l'addition d'oxyde de MoO₃ décale la limite d'absorption vers les grandes longueurs d'ondes, on a constaté que l'énergie de gap optique (Eg) passe de 3.0769 à 2,4701eV pour un taux de 0 à 30% (mole) de MoO₃.

Une courbe linéaire (représentant la dépendance de l'énergie de gap optique (Eg) en fonction du taux de MoO₃ dans le système SKM est illustrée dans la figure III.13. L'énergie du gap optique diminue progressivement lorsque la teneur en MoO₃ augmente et la frontière UV est repoussée vers les longueurs d'ondes supérieures.

La diminution d'énergie de gap résultant de déplacement de la frontière de coupure dans la région UV-Vis pourra être due à un transfert de charge entre les ions Mo⁶⁺ et Mo⁵⁺. Dans le cas de nos verres, le molybdène 6⁺ est de configuration $5d^0$ alors que le molybdène 5 possède

une configuration $5d^1$. Une absorption dans le visible de ces verres serait donc liée à la présence d'atomes de molybdène à un degré d'oxydation inférieur à 6. Plus particulièrement, elle est due à la transition de polarons entre deux sites non équivalents. Dans MoO₃, les électrons localisés polarisent le réseau et forment donc des polarons qui absorbent les photons incidents et sautent alors d'un site à un autre. Les centres entrent lesquels les polarons sautent sont Mo⁶⁺ et Mo⁵⁺. Les transitions correspondantes peuvent être décrites par l'expression suivante :

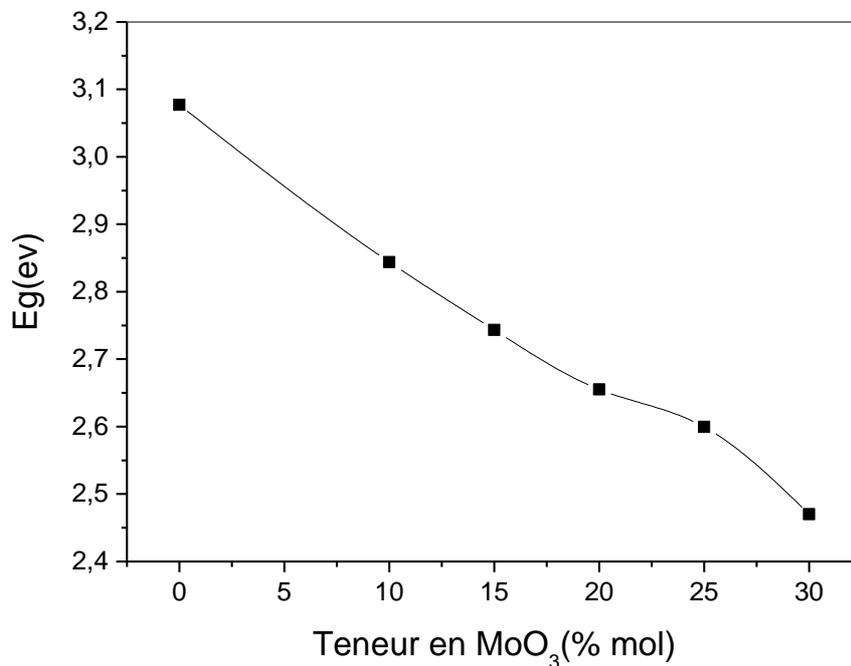
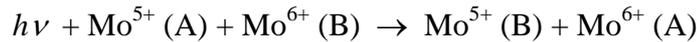


Figure III.13 : Evolution de Eg en fonction du taux de MoO₃

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

Deux facteurs de déstabilisation seront pris en compte :

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

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

métalliques (M-O), le maximum de la bande de valence se compose principalement des orbitales O (2p) et le minimum de la bande de conduction, se compose des orbitales M (nS) ou les ions contribués à la bande de valence.[23]

Quand une liaison métal -oxygène est rompu, l'énergie de liaison est libérée et les orbitales non-pontant ont des énergies plus élevées que les orbitales pontant [24].

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

3.5.2 Transmission infrarouge :

La transmission infrarouge est généralement limitée par la coupure multi phonon, qui est du principalement aux vibrations fondamentales des liaisons chimiques ou à des harmoniques de vibrations.

La spectroscopie infrarouge, est une technique expérimentale très largement utilisée en chimie. Elle constitue en quelque sorte la détermination de l'empreinte digitale du composé que l'on souhaite étudier. La position des bandes d'absorption permet de réunir d'importants renseignements sur la structure de la molécule ou des motifs élémentaires si on se place dans l'état solide.

En effet chaque type de liaisons absorbe dans une région bien définie, caractéristique du spectre. Cette technique est, de plus, très intéressante car elle permet de détecter des impuretés qui sont parfois indétectable par diffraction des rayons X. Ceci est très important pour l'étude des propriétés optiques.

Les spectres ont été réalisés en transmission infrarouges à l'aide d'un spectrophotomètre SHIMADZU – FTIR 8400S. Le domaine de mesure s'étend de 4000 à 400 cm⁻¹.

La figure III.14 représente les spectres de transmission infrarouge des verres de systèmes SKM_x avec x=0,1 0, 15, 20, 25, 30.

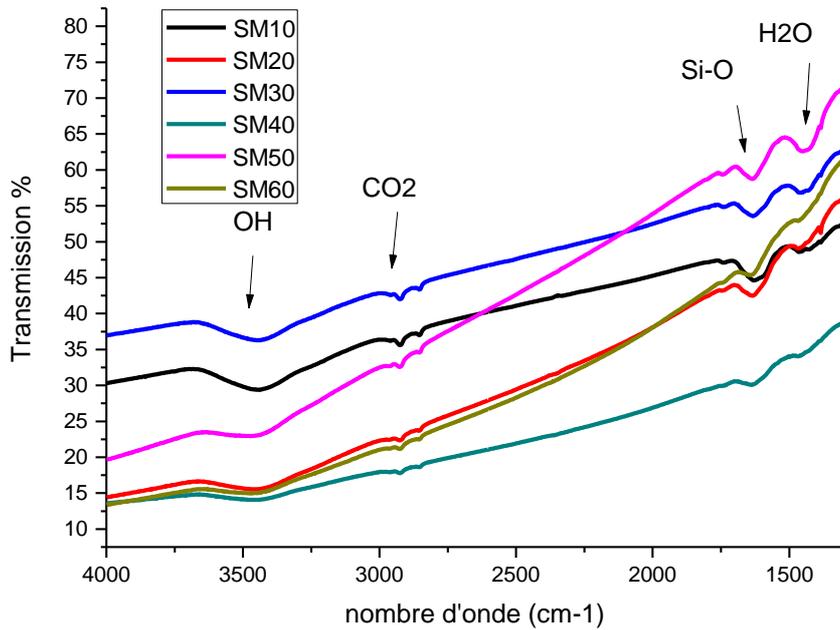


Figure III.14 : Spectre infrarouge des verres SKM_x avec $x=0,10,15,20,25,30$

Généralement, ces verres peuvent transmettre jusqu'à 1500cm^{-1} ($6,6\mu\text{m}$). Les spectres montrent une bande d'absorption large vers 3440cm^{-1} ($2,9\mu\text{m}$) dont l'intensité diminue lorsque la concentration du molybdène augmente. Cette bande est originaire du groupement OH présent dans les verres, qui est due à la contamination par l'eau durant le procédé, cette contamination, a deux origines différentes: eau adsorbée par les matières premières et la contamination par l'humidité de l'air lors de la synthèse donnant une deuxième forte bande visible à 1458cm^{-1} ($6,8\mu\text{m}$) = près de la limite de coupure multiphonon. Deux bandes d'absorption intrinsèques sont observées, la première entre 1600 et 1800cm^{-1} , qui limite la transparence de ces verres, cette bande correspond à la première harmonique de la vibration fondamentale des liaisons Si-O à 1648cm^{-1} ($6\mu\text{m}$) et qui résulte à des anions de silicate due au creuset de silice utilisée, la deuxième est une bande atmosphérique CO₂ à 2932cm^{-1} ($3,4\mu\text{m}$), La coupure d'absorption multiphonon ne peut pas être identifiée dans ces conditions (figure III.14).

Le coefficient d'absorption de la bande vibrationnelle de groupe OH (α_{OH}) au alentour de $\sim 3000\text{-}3500\text{cm}^{-1}$, reflète la teneur des groupes OH dans les matériaux [25] :

$$\alpha_{\text{O-H}} = T/T_0 / d$$

Où T est la valeur de la transmission la plus élevée à ~ 4000 cm⁻¹, T₀ est la transmission de verre, et d est l'épaisseur de l'échantillon. Dans la littérature, on trouve les équations qui nous permettent de calculer la teneur des groupes OH dans les matériaux. Dans notre cas, nous utilisons l'équation suivante [25,26]:

$$\text{La teneur OH en ppm} = 30 \times \alpha_{\text{OH}} (\text{cm}^{-1})$$

La variation du coefficient d'absorption des bandes O-H et Si-O et également le contenu N_{OH} et N_{Si-O} pour tous les échantillons et SKM_x avec x=0, 10, 15, 20, 25, 30 répertoriée dans le tableau III. 8

Tableau III.8 : Les valeurs du coefficient d'absorption des bandes O-H et Si-O et leur teneur pour les verres SKM_x

Echantillons	α_{OH} (en cm ⁻¹)	$\alpha_{\text{Si-O}}$ (en cm ⁻¹)	N _{OH} (en ppm)	N _{Si-O} (en ppm)
SKM0	5.33	6.80	159.9	204.18
SKM10	5.02	6.61	150.9	198.3
SKM15	4.60	7.02	138	210.6
SKM20	4.98	8.40	149.4	252
SKM25	5.47	9.55	134.1	286.5
SKM30	5.80	9.97	174	299.1

Les figures III.15 et III.16 représentent la variation du coefficient d'absorption des bandes O-H et Si-O et leur teneur avec la concentration de MoO₃ respectivement de verre SKM

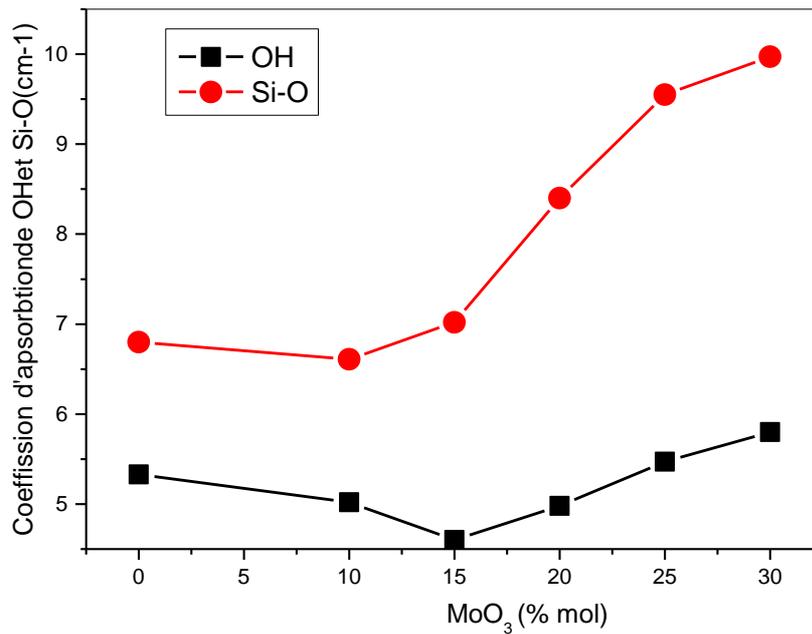


Figure III.15 : Variation du coefficient d'absorption des bandes O-H et Si-O avec la teneur de MoO₃ de SKM

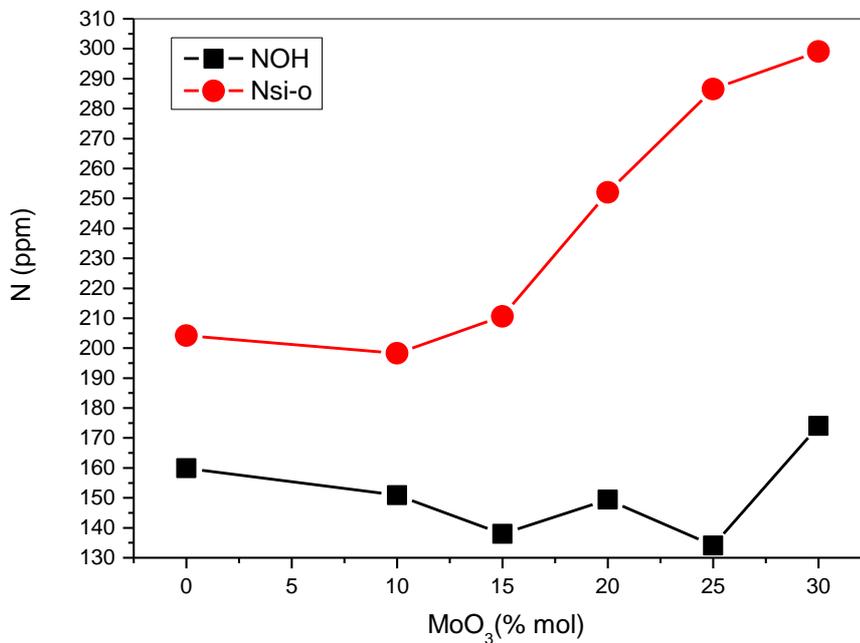


Figure III.16 : variation du teneur O-H et Si-O avec la teneur de MoO₃ de SKM

Ce que l'on peut apercevoir dans les figures III.15, III.16 est que les coefficients d'absorption d'OH et de Si-O varient avec la teneur en MoO₃ dans le verre, on a une diminution puis une grande augmentation pour les ions hydroxyles et les ions Si-O. La seule explication possible semble reliée au temps nécessaire à la synthèse des verres. Une grande quantité de MoO₃ dans le mélange nécessite un temps de synthèse assez large, ce qui pourra être bénéfique à l'évaporation progressive des molécules d'eau adsorbés. Par ailleurs, un temps de synthèse assez large, pourra en effet permettre une grande dissolution de SiO₂ dans nos verres.

Bibliographie :

- [1] M. T. Soltani. Thèse de doctorat d'état, Université de Biskra, (2005).
- [2] A. Dietzel, *Glastech. Ber.*, **22**(7), (1968) 41
- [3] P. Boolchand & M.F. Thorpe, "Glass forming tendency, percolation of rigidity and onefold- coordination atoms in covalent networks", *Phys.Rev.B.*, 50, (1994) 103-166
- [4] M.T. Soltani, M. Hamzaoui, S. Houhou, H. Touiri, L. Bediar, A.M. Ghemri, P. Petkova, *Acta Phys. Pol. A* 123 (2013) 227-229.
- [5] [J. Zavadil, Z.G. Ivanova, P. Kostka, M.Hamzaoui, M.T. Soltani, *J. Alloys Compd.* 611 (2014) 111-116.
- [6] K. Ouannes, M.T. Soltani, M. Poulain, G. Boulon, G. Alombert-Goget, Y. Guyot, A. Pillonnet, K. Lebbou, *J. Alloys Compd.* 603 (2014) 132-135
- [7] Ali Ersundu, Miray Çelikbilek, Mohamed Baazouzi, Mohamed Soltani, Johann Troles, et al *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, 2014, 615, pp.712 - 718.
- [8] P. Boolchand & M.F. Thorpe, "Glass forming tendency, percolation of rigidity and onefold- coordination atoms in covalent networks", *Phys.Rev.B.*, 50, (1994) 103-166
- [9] J. A. Johnson, D. Holland, J Bland, C. E. Johnson and M. F. Thomas *J. Phys. Condens.*
- [10] H. Hasegawa, M. Stone and M. Imaoka, *Phys. Chem. Glasses*, 19 (1978) 28. *Matter* 15 (2003) 755–764.
- [11] M. B. Volf, « Mathematical Approach to glass », *Glass Science and Technology* 9, (1988)Ed Elsevier, Amsterdam.
- [12] Hamzaoui M Thèse de doctorat L'Université MEK de Biskra 2013.
- [13] C. Garnier, « Verres oxyazotés de sialons monolithiques et composites particulières à hauts modules élastiques », Thèse de l'Université de Rennes 1, (1993).
- [14] E. Dieulesaint et D. Royer, *Ondes élastiques dans les solides*, Masson et Cie, (1974) 15.
- [15] R. El Mallawany, *Materials Chemistry and Physics*, 53 (1998) 93.
- [16] R.A. El Mallawany, M. A. Sidkey, A. Khafagy and H. Affifi, *Materials Chemistry and Physics*, 37 (1994) 295.
- [17] K.H. Chang, T.H. Lee & L.G. Hwa, "Structure and elastic properties of iron phosphate glasses", *Chinese.Journal.of.Physics.*, Vol 41 (4), (2003) 414-421
- [18] J. E. Shelby, "Introduction to Glass Science and Technology", Royal Soc. Chem.,Cambridge, 1997.
- [19] José- Philippe Pérez, *Optique : Fondements et application*, 7ème Edition, Dunod. (2004).

- [20] E. Beer, *Bestimmung der Absorptio des rothen Lichts in farbigen Flüssigkeiten*, Annalen der Physik und Chemie, Vol. 86. 78-88. (1852).
- [21] C. Kittel, N. Bardou, and E. Kolb, *Physique de l'état solide*. Dunod, Paris, (1998).
- [22] C. Wood, B. Pelt and A. Dwight, *Pyhs. Status Solidi*, B **54**. 701. (1972).
- [23] BAAZOUZI. M Thèse de doctorat L'Université MEK de Biskra 2014
- [24] R. Jose, T. Suzuki, Y. Ohishi, *J. Non-Cryst. Solids.*, **352**. 5564. (2006).
- [25] H. Ebendorff-Heidepriem, W. Seeber, D. Ehrt, *J. Non-Cryst. Solids* 163, (1993), 74-80.
- [26] H. Toratani, H.E. Meissner, T. Izumitani and S.E. Stokowski, *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 95-96, (1987), 701-708.

Chapitre IV
**Propriétés structurales des verres
purs et dopés au Nickel**

1. Introduction

L'objectif de ce chapitre est d'obtenir des informations sur la structure de ces verres et plus particulièrement sur l'environnement du cation formateur (antimoine ou molybdène) au sein de ces verres. A l'aide des différentes séries de verres et des verres étalons présentés dans ce Chapitre, il sera possible d'étudier l'évolution de l'environnement du cation molybdène en fonction de sa concentration et également de comprendre l'influence des autres constituants du verre (Sb, K, O) sur ce dernier.

Dans ce but, trois techniques de caractérisation ont été mises en œuvre, deux techniques complémentaires (Les mesures d'absorption infrarouge et de diffusion Raman) permettant d'obtenir des informations générales sur la structure des verres et plus précisément sur la nature des liaisons chimiques de nos verres, elles permettent également de collecter des informations sur le degré de connexion du réseau vitreux en détectant la présence ou non de liaisons pontantes ou terminales avec tout ce que cela implique sur les propriétés des verres.

Des mesures spectroscopiques notamment pour les verres dopés nickel ont été effectuées dans le domaine UV-Vis-IR.

2. Spectroscopie vibrationnelle infrarouge :

2.1 Rappel historique :

La spectroscopie infrarouge, est une technique expérimentale très largement utilisée en chimie. Elle constitue en quelque sorte la détermination de l'empreinte digitale du composé que l'on souhaite étudier. La position des bandes d'absorption permet de réunir d'importants renseignements sur la structure de la molécule ou des motifs élémentaires si on se place dans l'état solide.

En effet chaque type de liaisons absorbe dans une région bien définie, caractéristique du spectre. Cette technique est, de plus, très intéressante car elle permet de détecter des impuretés qui sont parfois indétectable par diffraction des rayons X. Ceci est très important pour l'étude des propriétés optiques.

Les deux principaux modes de vibrations que l'on trouve, dans une molécule ou motif, et qui peuvent donner lieu à l'absorption sont les:

- vibrations de valence (stretching),
- vibrations de déformation (bending).

Dans le cas des matériaux désordonnés l'analyse des spectres infrarouge ne peut s'appuyer sur la théorie des groupes applicables uniquement dans le cadre de molécules isolées ou de réseaux périodique. L'interprétation qualitative courante de spectre IR de matériaux vitreux se rapporte à la comparaison avec les spectres réalisés sur les phases cristallisées de composition voisines.

Les bandes de vibration du verre sont ainsi généralement attribuées en fonction des unités structurales existant dans le cristal présentant les mêmes entités. En s'appuyant 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.

2.2 Méthode expérimentale :

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

2.3 Spectre FTIR des échantillons :

2.3.1 Cas des verres binaire SMx :

Les compositions vitreuses analysées sont de formule chimique suivante : $(90-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-x\text{MoO}_3$ avec $x=10, 20, 30, 40, 50$ et 60 et sont notés SMx. Dans cette analyse, nous avons comparé les bandes d'absorption des spectres des échantillons verres avec ceux des échantillons de références (cristallisés).

Les figures IV.1 et IV.2 représentent les spectres FTIR de verres binaires SMx et les spectres des échantillons de références.

L'oxyde d'antimoine existe sous différentes variétés allotropiques. Les spectres IR des deux variétés de l'oxyde d'antimoine Sb_2O_3 sont représentés dans la figure IV.2. Les deux spectres sont vraisemblablement différents. La variété de Sb_2O_3 sénarmonite (qui est la poudre de Sb_2O_3 de départ) présente les modes de vibration ν_1 (896 cm^{-1}), ν_2 (600 cm^{-1}), ν_3 (720 cm^{-1}) et ν_4 (493 cm^{-1}). Alors que le spectre de la variété valentinite (qui représente la forme cristalline de la poudre après fusion et refroidissement rapide) présente un changement vers les grandes longueurs d'ondes ν_1 (690 cm^{-1}), ν_2 (590 cm^{-1}), ν_3 (539 cm^{-1}) et ν_4 (463 cm^{-1}), correspondant ainsi au spectre de Sb_2O_3 cités dans les références [1,2].

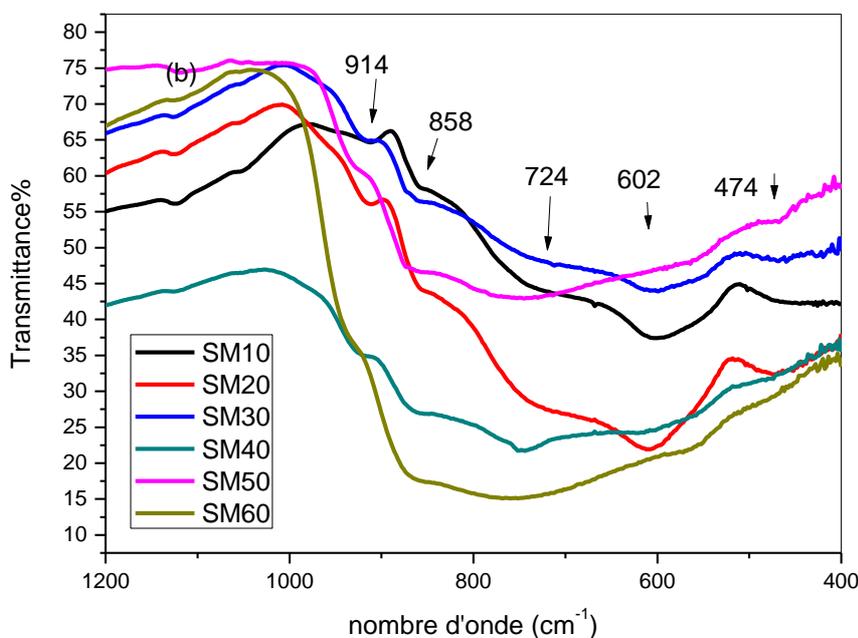


Figure IV.1 : spectres FTIR de verres binaires SMx avec $x=10,20,30,40,50,60$

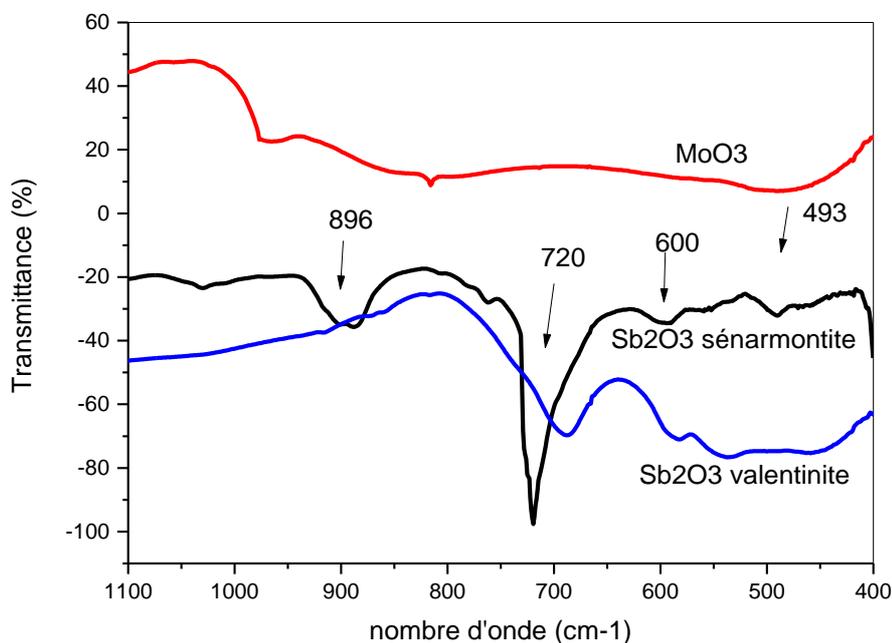


Figure IV.2 : spectres FTIR de échantillons de références (cristallisés). Sb_2O_3 (sénarmonite et valentinite) et MoO_3

Le groupe pyramidal SbO_3 possède quatre vibrations fondamentales dans la région infrarouge [3]. Les bandes d'absorption telles que reportées dans la littérature sont les suivantes :

- ν_1 (952 cm^{-1}) bande due aux vibrations symétriques d'élongations (stretching).
- ν_2 (600 cm^{-1}) bande due aux vibrations symétriques de flexion (bending).
- ν_3 (710 cm^{-1}) bande due aux vibrations d'élongations doublement dégénérer.
- ν_4 (485 cm^{-1}) bande due aux vibrations de flexion doublement dégénérer de l'unité structurale SbO_3

Pour attribuer les bandes d'absorption observées sur les échantillons vitreux contenant MoO_3 , on a utilisé aussi le spectre infrarouge de l'oxyde de molybdène à l'état cristallisée comme référence et qui est illustré sur la figure IV.3 et le spectre représente les bandes de vibration de MoO_3 prise de la littérature. Les deux spectres sont donnés dans la même gamme d'absorption infrarouge (FTIR), qui se situe entre 1400 et 400 cm^{-1} . On constate que nous obtenu pratiquement les mêmes bandes d'absorption.

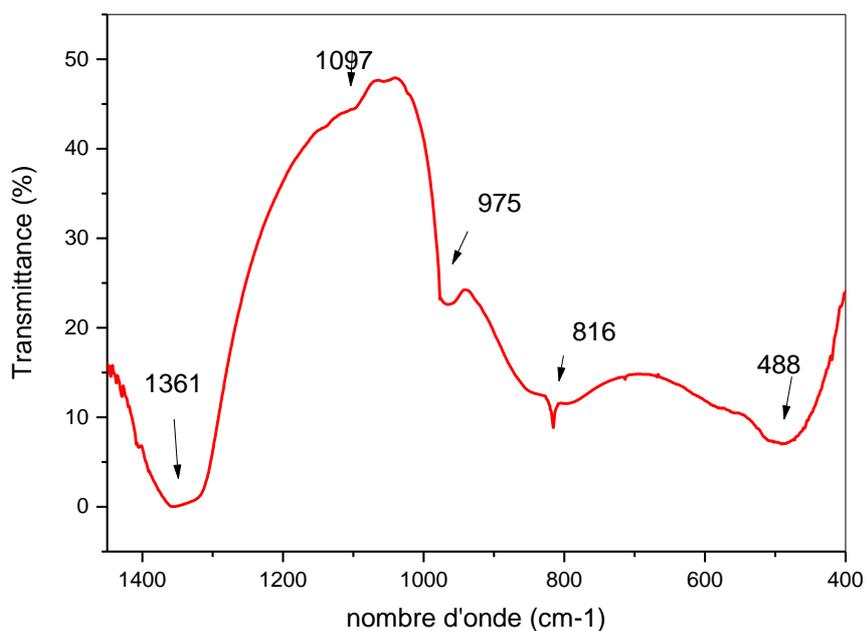


Figure IV.3: Spectre infrarouge de MoO₃.

L'assignement des différentes bandes de MoO₃ sont les suivantes :

- Le pic à 497 cm⁻¹ représente le mode de déformation des vibrations O-Mo-O
- Les pics à 600 à 620cm⁻¹ ont été assignés au mode asymétrique (ν_{as}) des ions condensés de MoO₄ tétraédrique ou probablement les dimers [Mo₂O₇]²⁻ [4].
- Les pics à 867, 823 et 568 cm⁻¹ correspondent aux modes de vibration de l'oxygène dans Mo-O-Mo, dans lequel Mo est dans l'état d'oxydation Mo⁶⁺.
- Le pic observé à 985 cm⁻¹ est attribué à Mo=O double bande de Mo⁵⁺.
- Les pics observés dans la région de 1094 à 1120cm⁻¹ pourraient être due à autre mode de vibration de MoO₃ cristalline [5].

D'après les spectres IR des verres SM présentés sur la figure IV.1. On observe 5 bandes d'absorption caractéristiques aux éléments constituant le réseau vitreux de nos matrices. 4 bandes centrales autour de 474 cm⁻¹, 602 cm⁻¹, 858 cm⁻¹, 914 cm⁻¹, et une cinquième bande située sur l'épaule (shoulder) du spectre infrarouge est centrée à 724 cm⁻¹. La bande la plus intense est celle observée à 602 cm⁻¹, elle est attribuée au mode de vibration fondamental ν de l'unité trigonale pyramide SbO₃. Les faibles fréquences à 474 cm⁻¹ et 724 cm⁻¹ peuvent

attribuer aux modes de vibrations ν_4 et ν_3 , de l'unité structurale SbO_3 . Comme la bande 474 cm^{-1} peut aussi être attribuée à la vibration de la liaison Mo-O dans les groupes octaédriques MoO_6 [6,7] parce que cette bande sera plus intense et dominante dans les verres SM50 et SM60. Ce point sera examiné plus en détail dans les verres ternaire au système $(90-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{K}_2\text{O}-x\text{MoO}_3$ (SKMx avec $x=0, 10, 15, 20, 25, 30$)

La bande due aux vibrations ν_1 est observée à 914 cm^{-1} dans les verres SMx, bande que l'on peut attribuer aux modes de vibrations d'élongation symétrique des groupes SbO_3 [8]. Cependant, cette bande n'était pas observée dans des verres riches en antimoine Sb_2O_3 , élaborés dans des creusets en platine (Pt) [1]. Ceci laisse à penser que cette bande serait due aux vibrations d'élongations de la liaison Si-O dans les tétraèdres SiO_4 , qui sont présents dans les verres à cause de la contamination des creusets en silice au cours de la synthèse [9]. Le pic situé à 858 cm^{-1} est attribué à des vibrations d'élongation des liaisons simples Mo-O ou bien des liaisons doubles Mo=O dans les unités structurales MoO_4 et MoO_6 , respectivement

2.3.2 Cas des verres ternaires SKMx :

Les spectres FTIR des verres élaborés SKMx sont représentés dans la figure IV.4. Le verre binaire $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ (SKM0) est presque similaire à celui de l'oxyde d'antimoine pur (la poudre de départ), par contre les bandes d'absorptions sont beaucoup plus larges. L'effet d'élargissement des bandes est due à l'incorporation de l'alcalin, dans notre cas le K_2O [10]. On observe 3 bandes centrales situées autour de 501 cm^{-1} , 602 cm^{-1} et 746 cm^{-1} , et une quatrième bande centrée à 943 cm^{-1} . Notre point de vue est que cette dernière bande est attribuée à la combinaison des liaisons Si-O comme Dubois l'a signalé [11]. Elle ne peut être attribuée à la variété sénarmontite de Sb_2O_3 comme beaucoup de recherches mentionnée dans plusieurs lectures bibliographiques. Cette affirmation vient du faite que la variété sénarmontite ne peut donner à aucun cas un verre et de plus la transition sénarmontite-valentinite est irréversible. On peut conclure que ces bandes observées peuvent être assignées respectivement aux bandes de vibrations fondamentales de l'unité pyramidale SbO_3 comme celle décrite dans la variété valentinite.

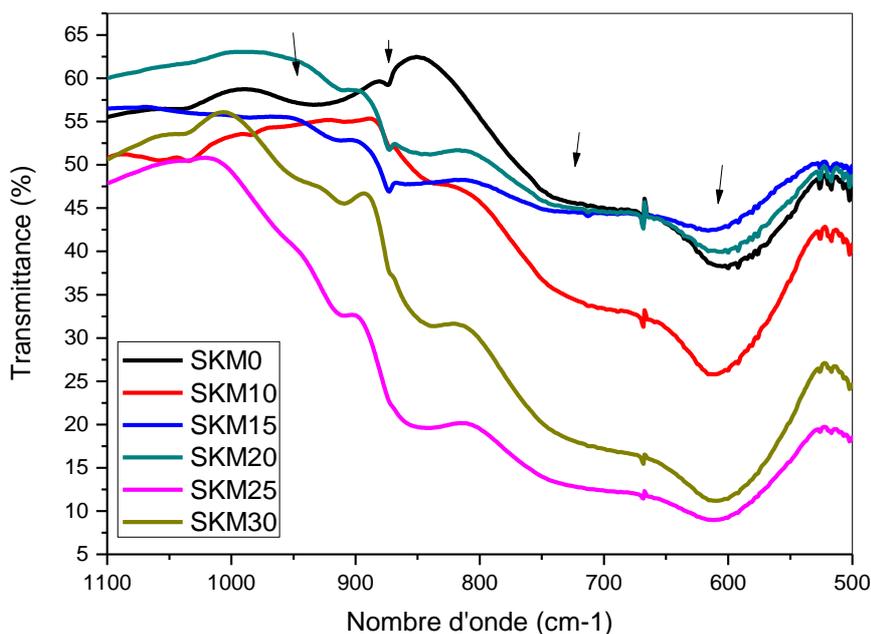


Figure IV.4 : Spectres infrarouges des verres SKM x ($x=0, 10, 15, 20, 25, 30$).

Avec l'augmentation de taux de MoO₃ dans la matrice vitreuse des modifications structurales progressives interviennent. La modification principale qui s'opère est l'élargissement léger des bandes, ce qui pourrait être un signe de la présence d'autres modes de vibrations. La bande située à 602cm⁻¹, qui a été assignée à bande de vibrations symétriques de flexion de l'unité [SbO₃] présente une dégénération qui s'installe et qui se décale vers les hautes fréquences 610 cm⁻¹. Ce décalage pourra être du à la présence des modes de vibrations antisymétriques (ν_{as}) des ions condensés de MoO₄ tétraédrique. L'incorporation de MoO₃ fait aussi apparaître une bande située à 870 cm⁻¹ attribué au mode de vibration des unités hexagonale [MoO₆]. La deuxième bande située à 943 cm⁻¹ attribué au mode de vibration symétrique et antisymétrique de groupe O-Mo-O. Tandis que le pic observé à 985 cm⁻¹ est attribué à la bande Mo=O des unités octaédriques [MoO₆] isolés dans lequel le molybdène est dans l'état d'oxydation Mo⁶⁺. La largeur des bandes et se déplacent vers les grands nombres d'ondes lorsque le taux de MoO₃ augmente. Cela pourra traduire la conversion des unités octaédriques [MoO₆] vers les unités tétraédriques [MoO₄].

Comme une conclusion le MoO₃ entre dans le verre en formant les unités structurales [MoO₆] et des unités tétraédriques [MoO₄]. Il est suggéré que les unités tétraédriques commencent à apparaître de SKM15. L'existence des unités tétraédriques [MoO₆]²⁻ (donc

chargé négativement) est justifiée pour faire équilibrer la balance de charge nécessaire induite par l'oxyde de potassium et par suite diminué le nombre des oxygènes non pontant. Par ailleurs, on ne peut pas prévoir l'existence des ions Mo^{5+} qui joue le rôle de modificateur dans les verres.

3. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique de caractérisation structurale complémentaire à la spectroscopie vibrationnelle infrarouge. Elles sont basées sur la même origine physique : la vibration des liaisons entre atomes d'une molécule qui correspond à des transitions permises entre les différents niveaux d'énergie vibrationnelle. La nature différente des deux processus d'interaction à l'origine de l'effet Raman et de l'infrarouge font que certaines vibrations seront seulement actives en IR et d'autres seulement actives en Raman, d'autres le seront pour les deux. Par conséquent, pour construire une image vibrationnelle complète d'une molécule il faut utiliser les deux techniques.

L'analyse des échantillons vitreux par spectroscopie Raman a été effectuée dans le domaine $2100\text{-}100\text{ cm}^{-1}$ par un appareil HR 8/00 (société Horiba / Jobin-Yvon) Microscope Raman de haute résolution équipé d'un détecteur et d'un filtre qui permet l'enregistrement des nombres d'ondes vibrationnels à partir de 100 cm^{-1} . De multiples lasers capables d'aller du visible au proche infrarouge ; L'excitation provient d'un laser He-Ne opérant à 633 nm.

3.1 Modes de vibration caractéristiques de Sb_2O_3 vitreux en Raman :

- L.Koudelka et al [12], dans leur étude spectroscopique vibrationnelle Raman sur des verres du système $\text{B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Sb}_2\text{O}_3$, ils ont reporté que la structure vibrationnelle de la bande Sb-O peut être observée dans la région entre $300\text{-}700\text{ cm}^{-1}$, mais dans des études précédentes sur l'antimoine contenu dans des verres d'oxydes [13, 14] ils montrent que le Sb_2O_3 forme dans ces verres une unité de structure pyramidale avec une seule paire d'atome de Sb. Dans des verres à faible teneur en Sb_2O_3 , on suppose la formation de l'unité SbO_3 isolé dans le réseau vitreux. Ils ont trouvé que la bande attribuée à l'antimoine est composée de trois bandes à $554, 592$, et 639 cm^{-1} . Pour l'unité SbO_3 avec C_{3v} les fréquences symétriques vibrationnelles de ν_1 et ν_3 , les modes normaux sont très proches [15]. Les fréquences Raman du composé SbF_3 avec la même structure locale (similaire) et la masse atomique que le SbO_3 , s'étale de 654 et 624 cm^{-1} respectivement [16]. La présence de trois bandes à la place de deux bandes peut être associée à la fragmentation de la symétrie de l'unité SbO_3 dans le réseau vitreux.

- Des études précédentes sur les verres phosphatés dopées par le Sb_2O_3 [17] montrent que deux des trois atomes d'oxygène de l'unité SbO_3 sont pontant, ce qui donne comme résultats une distorsion de la symétrie de cette unité et probablement à la division des bandes vibrationnelles.

- Miller et Cody [18] ont fait des études de Raman et IR sur l'oxyde d'antimoine vitreux et ont perfectionné le calcul des fréquences vibrationnel (champs de force de valence général) supposant que l'unité structurale de base est $\text{O}_2\text{Sb-O-Sb}_2\text{O}$, une large bande dominante dans le spectre de Raman du Sb_2O_3 vitreux est observée [29] dans la région de $350\text{-}500\text{cm}^{-1}$.

- les études antérieures de Miller et Cody [18] ont montré que sur le Sb_2O_3 vitreux présente un spectre de Raman complexe, constitué de bandes larges situées respectivement à 605 cm^{-1} (faible), 465 cm^{-1} (moyenne) et 408 cm^{-1} (forte), formant un massif asymétrique mal résolue ainsi qu'une bande d'intensité moyenne à 165 cm^{-1} (figure de Sb_2O_3 vitreux). Ces spectres ont été interprétés en termes d'édifices moléculaires $\text{O}_2\text{Sb-O-SbO}_2$ constitués d'unités pyramidales à base triangulaire SbO_3 , reliées entre elles par des ponts Sb-O-Sb ; Ainsi les bandes à 165cm^{-1} et 605 cm^{-1} ont pu être attribué respectivement aux vibrations de valence symétrique et antisymétrique des ponts Sb-O-Sb , et les bandes situées à 408cm^{-1} et 465cm^{-1} aux vibrations de valence symétrique et antisymétrique des pyramides SbO_3 .

- Dans les travaux de Dubois [19] sur les spectres Raman des verres $((1-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}x\text{PbX}_2)$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) ou les verres $(\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-MnX}_2)$ ($\text{X} = \text{F}$ et Cl), il a aboutit que l'addition du MnF_2 ou MnCl_2 à Sb_2O_3 modifie profondément la structure et à l'observation des bandes intenses, insensiblement à la nature de l'halogène, dans la région $500\text{-}700\text{cm}^{-1}$ et doit sans doute être attribuer à l'existence de liaison Mn-O dans le verre.

3.2 Spectre RAMAN des verres binaires SMx

L'analyse des échantillons vitreux par spectroscopie Raman a été effectuée dans le domaine $1000\text{-}100\text{ cm}^{-1}$, par une irradiation laser (diode laser) avec une longueur d'onde d'excitation de 785 nm . Afin d'étudier l'évolution de la structure du verre avec l'ajout de MoO_3 , les mesures Raman ont été effectuées sur des échantillons de verre binaire dans le système $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ (SMx).

La Figure IV.5 présente le spectre Raman pour le verre binaire SMx . On observe plusieurs bandes d'absorption. Dans les verres d'antimoine, il existe trois modes de vibrations bien distincts des trigonales pyramides SbO_3 donnant naissance en Raman à trois bandes larges qui sont diffuses, et qui sont situées à $450, 598$ et 700 cm^{-1} (tableau IV.1)

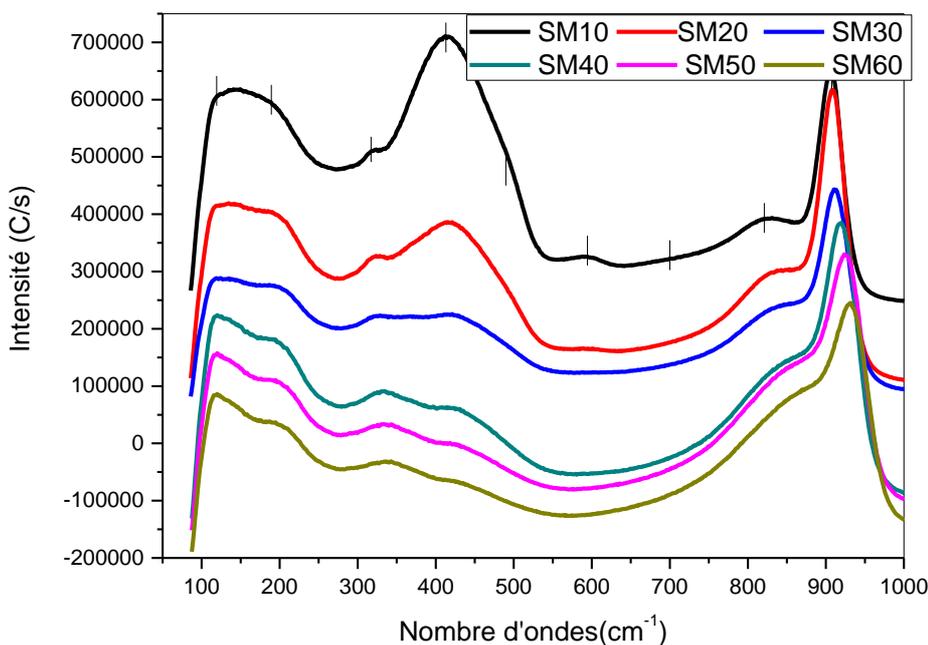


Figure IV.5 : Spectre RAMAN de verres SMx

Les bandes à 152 et 602 cm^{-1} sont attribuées aux modes de vibrations ν_4 déformation antisymétrique et ν_3 d'élongation antisymétrique de l'unité structurale SbO_3 , respectivement [20,21]. On observe également deux bandes dans les hautes fréquences centrées à 832 cm^{-1} et 910 cm^{-1} , et une autre bande aux basses fréquences à 316 cm^{-1} , qui sont attribuées aux vibrations d'élongations des liaisons Mo-O. La bande à 318 cm^{-1} est attribuée généralement aux vibrations d'élongation des liaisons Mo-O-Mo des unités MoO_6 , par contre les deux bandes à 832 et 910 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de flexion de Mo-O et Mo=O associées aux unités $[\text{MoO}_4]^{2-}$ et MoO_6 , respectivement [22,23].

Une bande d'intensité intense centrée à $\sim 105 \text{ cm}^{-1}$, qui est une bande universelle et caractéristique des matériaux amorphes notamment les verres, qui s'appelle le pic Boson.

Tableau IV.1 Position de bandes (en cm^{-1}) du spectre RAMAN de verres SMx

Verres	Groupe antimoine		Groupe molybdène		
	Sb–O–Sb assymétrique	Mode de déformation	MoO ₆ déformation Unité SbO ₃	Mo–O–Mo asymétrique	Unité (MoO ₄) ²⁻
SM10	602	152	909	832	316
SM20	600	136	910	842	324
SM30	599	120	919	856	326
SM40	599	119	922	856	329
SM50	116	925	860	335
SM60	116	930	866	341

Dans cette étude, l'effet de l'addition de l'oxyde de molybdène dans les verres SMx a été investi. Sur les spectres Raman des échantillons verres, on observe deux domaines de concentrations : Pour le domaine où la concentration $x \leq 20\%$ molaire, les spectres sont dominés par les modes de vibrations du réseau antimoine-oxygène, alors que pour le domaine où $x \geq 20\%$ molaire, se sont ceux de la matrice molybdène-oxygène.

Pour une basse concentration en molybdène ($x \leq 20\%$), une nouvelle bande apparaît à de fréquence de 565 cm^{-1} , et elle devient après large et intense. Cette intensité croit, alors que sa fréquence se déplace de 565 cm^{-1} à 580 cm^{-1} avec l'addition de l'oxyde de molybdène.

On peut dire que cette bande montre la présence d'une unité structurale des tétraèdres MoO₄. La forme et la fréquence de cette bande est fonction de la concentration relative de chacun de ces groupes.

Quand le MoO₃ est additionné en petite quantité ($x < 20\%$), l'oxyde de MoO₃ entre dans la matrice vitreuse sous forme seulement de tétraèdres MoO₄ et ça induit l'augmentation du nombre de coordination de l'atome d'antimoine dans le réseau, avec l'expansion du nombre d'atomes d'oxygène non pontant. A la concentration x est plus de 20 %, le nombre des unités MoO₄ devient maximum ; et alors la principale unité qui participe au réseau du molybdène-oxygène. Quand la concentration augmente, les unités MoO₄ sont transformées en unités MoO₆.

Le spectre Raman montre un pic important à environ 112 cm^{-1} , qui peut représenter les modes de déformation des vibrations de l'oxyde d'antimoine.

3.4 Spectre RAMAN des verres ternaires SKMx :

Les bandes relatives aux vibrations de Sb_2O_3 valentinite sont positionnées aux fréquences : 419, 501, 588 et $[674-683]\text{ cm}^{-1}$. Les deux premières sont assignées aux vibrations de flexion symétrique et antisymétrique respectivement de O-Sb-O.

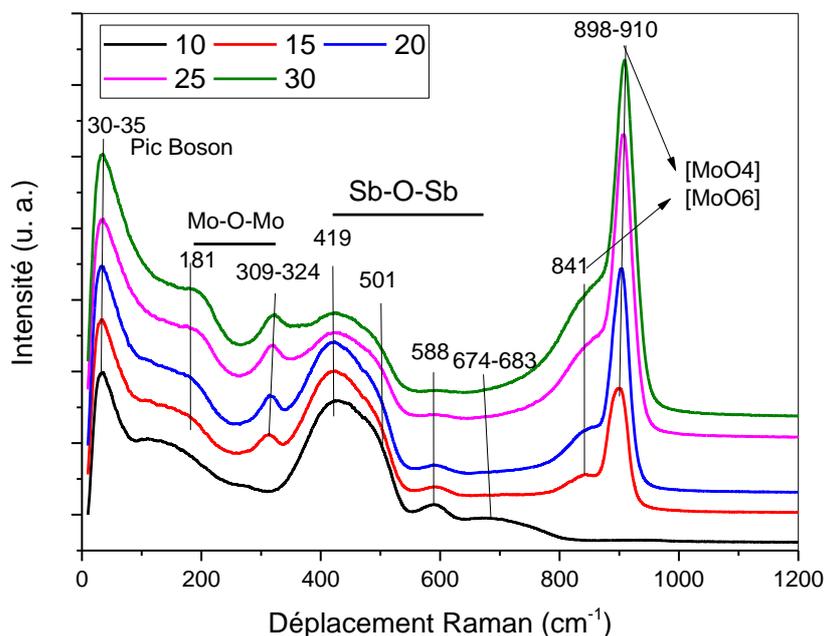


Figure IV.6 : Spectre RAMAN de verres SKMx

La troisième est attribuée à la vibration d'élongation symétrique de O-Sb-O. Cette dernière représente généralement les liaisons des oxygènes pontant BO. L'intensité de cette bande diminue avec l'addition de MoO_3 en suggérant le remplacement du réseau vitreux autour des ions d'antimoine progressivement par le réseau vitreux autour des ions de molybdènes. Les positions de ces bandes restant pratiquement inchangée. La dernière bande $[674-683\text{ cm}^{-1}]$ est assignée aux modes de vibrations d'élongation asymétriques de O-Sb-O. Elle représente généralement les vibrations des oxygènes terminaux en occurrence les liaisons d'oxygène non pontant. L'intensité de cette bande diminue progressivement avec l'addition de MoO_3 jusqu'à sa disparition totale pour un taux de 15 (% mol.) de MoO_3 comme on peut le constater sur la figure IV.6. Ce qui conduit à la conclusion que le MoO_3 entre dans le réseau

vitreux de Sb_2O_3 en formant premièrement des unités structurales $[\text{MoO}_4]^-$ qui sont de charge négatives. Chaque unité devra compenser la charge de deux ions K^+ . Ce qui conduit à réduire le nombre des oxygènes non pontant et les unités structurales $[\text{MoO}_6]$ prendront place dans le réseau vitreux par l'apparition des bandes à 181 cm^{-1} qui sont assignées aux liaisons Mo-O-Mo.

De plus le pic qui apparait à $[30-35\text{cm}^{-1}]$ pourrait être attribué au pic Boson. L'énergie (la fréquence) du pic Boson dépend de la composition de la matrice vitreuse. Cette énergie est déterminée par la distance entre les ions non pontant présents dans le réseau vitreux. Cette distance est le libre parcours moyen des phonons acoustiques donnant naissance à la bande de Boson [24]. L'effet de l'addition de l'oxyde de molybdène dans des verres SM_x fait décaler cette bande (30 vers 35 cm^{-1}) puisque les ions de molybdène sont moins légers que ceux de l'antimoine et donc possèdent des énergies de phonon plus grandes.

4. Spectroscopie UV-VIS d'absorption d'ion Ni^{2+} :

Lorsqu'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 à l'écart (gap) d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence du verre. Pour de plus courtes longueurs d'onde, l'énergie de la radiation est absorbée par transition entre ces deux bandes, et le verre n'est plus transparent.

Les paramètres Dq et B peuvent être déterminés pour chaque complexe à partir de la position des bandes permises dans un spectre d'absorption. Les équations utilisées et présentées dans le chapitre I. Les symboles utilisés dans les équations sont les suivants : σ_1 correspond à la transition ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$, σ_2 à la transition ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g} ({}^3\text{F})$, and σ_3 à la transition ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g} ({}^3\text{P})$.

Les spectres d'absorption UV-Vis des verres SKMN_x avec $x=0, 10, 15, 20, 25, 30$ dopées avec 0.1% NiO sont présentés aux Figure IV.8.a et b. Ces spectres montrent cinq transitions d-d, tel que prévu avec le diagramme Tanabe-Sugano. Les états finaux des transitions permises de spin sont indiqués en trait plein à la Figure IV.7. Les cinq bandes d'absorption intenses observées dans les régions visible et NIR sont: 1320 nm Oh1, 920 nm Td1, 613 nm Oh2, 582 nm Td2, 488 nm Oh3, et une sixième bande faible à 516 nm .

Avec l'augmentation de taux de MoO₃ de 0 à 20% les changements suivants ont été observés dans les spectres: (i) les positions des bandes Oh1, Oh2 et Oh3 sont décalées légèrement vers les grandes longueurs d'onde avec une augmentation de l'intensité. (ii) les positions maximales des bandes d'absorption Td1 et Td2 restent inchangées. (iii) l'intensité des bandes Td1 et Td2 est diminuées par rapport les bandes octaédriques. Lorsque le taux de MoO₃ est supérieur à 20 (% mol.) une tendance inversée de l'intensité et de la position des bandes octaédriques et tétraédrique a été observée, alors l'intensité des bandes Td1 augmenté, on peut interpréter ça que L'existence des unités tétraédriques [MoO₆]²⁻ est justifiée pour faire équilibrer la balance de charge nécessaire induite par l'oxyde de potassium et par suite diminué le nombre des oxygènes non pontant. Par ailleurs, on ne peut pas prévoir l'existence des ions Mo⁵⁺ qui joue le rôle de modificateur dans les verres, un transfert de charge entre les ions Mo⁶⁺ et Mo⁵⁺. Dans le cas de nos verres, le molybdène 6⁺ est de configuration 5d0 alors que le molybdène 5⁺ possède une configuration 5d1. Une absorption dans le visible de ces verres serait donc liée à la présence d'atomes de molybdène à un degré d'oxydation inférieur à 6. Plus particulièrement, elle est due à la transition de polarons entre deux sites non équivalents. Dans MoO₃, les électrons localisés polarisent le réseau et forment donc des polarons qui absorbent les photons incidents et sautent alors d'un site à un autre. Les centres entrent lesquels les polarons sautent sont Mo⁶⁺ et Mo⁵⁺.

On peut interpréter peut être que la bande d'absorption situé a 516 nm dans le verre SKM0 dues à un transfert de charges entre les ions Sb⁵⁺ (5s0) et Sb³⁺ (5s2). Les bandes d'absorption due au transfert de charge entre les ions d'antimoine disparaisse au fur et à mesure que le taux de MoO₃ augmente. Donc on pourra aussi déduire de ce résultat que l'insertion de MoO₃ pourra en effet remplacer les unités structurales hexagonales [SbO₆]⁻ dans lequel Sb⁵⁺ est lié à des oxygène non pontant de la sorte : Sb-O-K. Par suite l'apparition des unités structurales hexagonales [MoO₆]²⁻ dans lequel Mo⁶⁺ est lié à deux oxygènes non pontant de la sorte : K-O-Mo-O-K.

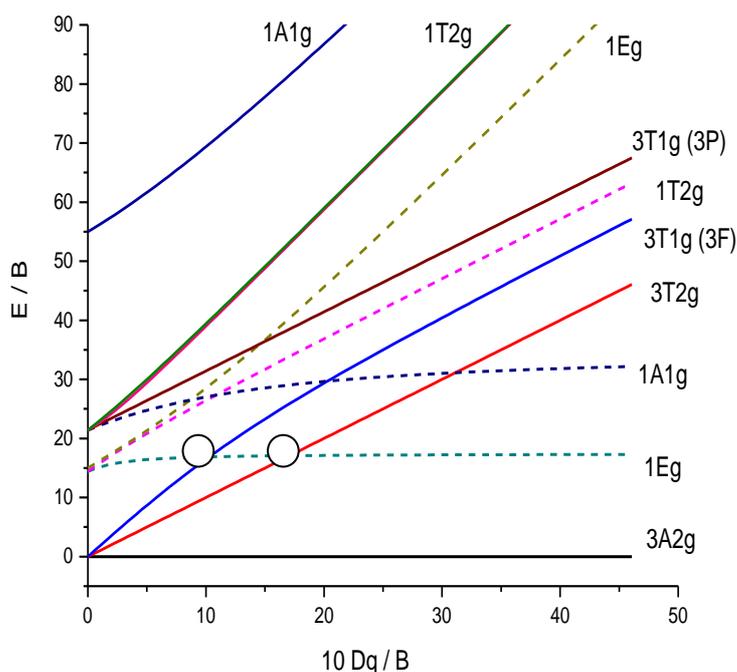


Figure IV.7 : Diagramme Tanabe-Sugano pour un ion de configuration électronique d^8 . Les régions où il y a croisement entre les états électroniques de multiplicité de spin différentes $1E_g$ et $3T_{1g}(3F)$ et $1E_g$ et $3T_{2g}$ sont encerclées..

Le résumé des données sur les positions des différentes bandes d'absorptions (énergie des transitions observées, paramètres de Racah B et paramètres du champ des ligands octaédrique $10Dq$ pour les verres étudiés) est fourni dans le tableau IV.2.

L'interprétation de différentes bandes observées dans le cas du verre SKMNx, a été faite par l'utilisation de la théorie de ligand en utilisant le mode de calcul conformément au chapitre I

Il est difficile de déterminer avec précision l'énergie de la transition de certaines bandes à cause de la largeur de la bande.

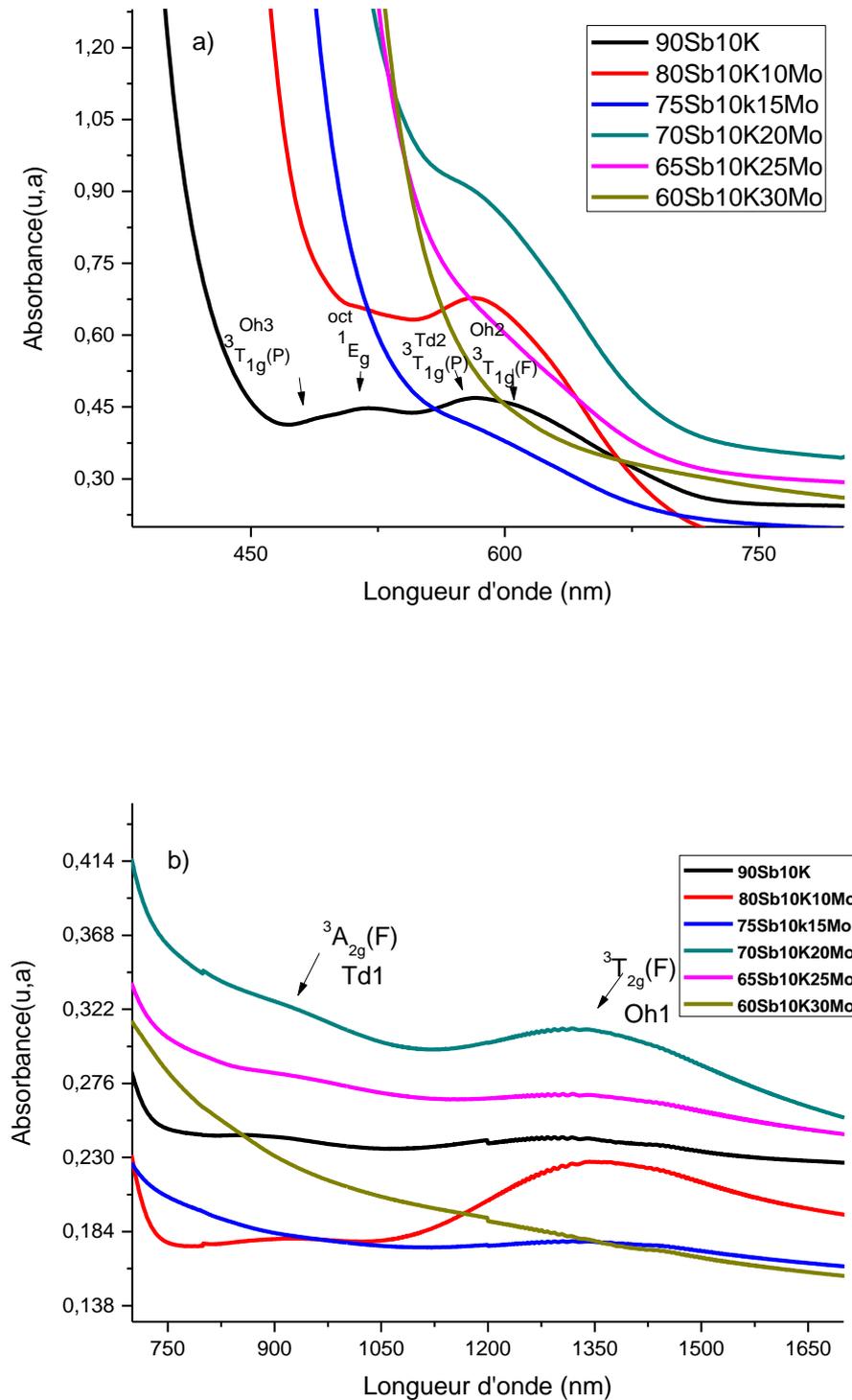


Figure IV.8 : a) Spectre d'absorption des verres SKMNx.
 b) Spectre d'absorption des verres SKMNx dans la région IR

Tableau IV.2 : Énergie des transitions observées, paramètres de Racah B et paramètres du champ des ligands octaédrique 10Dq pour les verres étudiés. L'énergie des transitions et les valeurs des paramètres B et Dq sont données en cm⁻¹

Verres	SKMN0	SKMN10	SKMN15	SKMN20	SKMN25	SKMN30
Transitions Ni ²⁺ transitions octaédriques (cm ⁻¹)						
³ A _{2g} (F) → ³ T _{2g} (F)	7598	7380	7262	7246	7496
³ A _{2g} (F) → ³ T _{1g} (F)	16313	16260	15748	15625	15923
³ A _{2g} (F) → ³ T _{1g} (P)	20491	19880	18281	17211	17636	17953
³ A _{2g} (F) → ¹ E _g	19379	18621	18552	17241	17331
Transitions tétraédriques						
³ T _{1g} (F) → ³ A _{2g} (F)	10800	10800	10800	10800	10800	10800
³ T _{1g} (F) → ³ T _{1g} (P)	17182	17182	17182	17182
Dq (cm ⁻¹)	759	738	726	724	749
B (cm ⁻¹)	920	890	750	671	719
Néphélauxetique β	0.884	0.853	0.719	0.643	0.690
10Dq/B	8.12	8.29	9.68	10.78	10.41

Les valeurs de B ont aussi été calculées, à des fins de comparaison, avec les équations 3 et 4. Les valeurs obtenues en utilisant ces équations varient de 1% à 20% par rapport à la valeur présentée dans le Tableau IV.2. L'imprécision sur ces paramètres provient en partie de la difficulté à assigner exactement le maximum d'une bande large, la position des maxima étant précise à environ 200 cm⁻¹.

Les bandes sont larges, car les transitions triplet-triplet impliquent la promotion d'un électron d'une orbitale essentiellement σ non-liante (t_{2g}) vers une orbitale σ antiliante (eg). Puisque les complexes ne sont pas des octaèdres parfaits, l'état triplet est scindé en différentes composantes ayant des énergies légèrement différentes, augmentant la largeur globale de la bande. De façon qualitative, le rapport 10Dq/B est pour tous les complexes présentés ici, dans la région du croisement des états ¹E_g et ³T_{2g} ou ¹E_g et ³T_{1g}(³F), régions encadrées sur le diagramme Tanabe-Sugano présenté à la Figure VI.7

D'autre part, B. Marcq [25] a fait des recherches sur les ions Ni²⁺ dans des verres oxydes et il trouve que : si la bande principale est localisée à 480 nm il indique que la majorité du nickel présent se trouve en coordinence 5, alors dans les verres où x < 20% les ions Ni²⁺ se trouvent en coordinence 5. Cependant, la présence de bande à 613 nm montre également l'existence de coordinence 4 dans ce verre. Donc la bande 613 nm, observable dans le spectre de tous les verres sauf à x=25 et 30 % est synonyme à la présence d'environnement

tétraédrique autour des ions du nickel pour $x < 20\%$. Ce résultat est conforme aux interprétations déjà faites concernant les spectres de KBr des verres SKM mentionnant l'apparition des unités structurales $[\text{MoO}_4]$ tétraédriques pour des teneurs de MoO_3 de 0 à 20 (% mol.), à des valeurs de x plus de 20 % les unités tétraédrique MoO_4 sont transformées en unités MoO_6 (l'analyse FTIR et RAMAN confirment ce résultat).

B de l'ion libre du nickel est égale à 1043 cm^{-1} , donc le paramètre néphélauxitique β de 64 à 88 %. Ce qui veut dire que les liaisons Ni-O sont uniquement 12 à 35 % covalentes. Ce résultat est tout à fait raisonnable, du fait que les ions du nickel sont supposés substituer les ions Mo^{6+} dans les unités octaédriques $[\text{MoO}_6]^{2-}$ ayant un caractère très ionique vu leur charge double négative.

Bibliographies:

- [1] K. Terashima, T. Hashimoto, T. Uchino, S. H. Kim and T. Yoko. J. Ceramic Society of Japan, 104, (1996), 1008-1014.
- [2] C. A. Cody, L. Dicarlo, and R. K. Darlington, J. Inorganic Chemistry, 18, (1979), 1572-1576 .
- [3] J.F. Bednarik and J.A. Neely, Glastechn.Ber. 55 (1982), 126-129.
- [4] N. Machida, M. Chusho and T. Minami, J. Non-Cryst. Solids **101**, 70, (1988).
- [5] H. A. Silim, Egypt. J. Solids, Vol. (28), No. (1), (2005)
- [6] F. Miyaji, T. Yoko, and S. Sakka, J. Non-Cryst. Solids 126, (1990), 170-172.
- [7] V. C. Veeranna Gowda, J. Physica B 426, (2013), 58-64.
- [8] A. Bishay and C. Maghrabi, Phys. Chem. Glasses, 10, (1969), 1-11
- [9] K. Ouannes, M.T. Soltani, M. Poulain, G. Boulon, G. Alombert-Goget, Y. Guyot, A. Pillonnet, K. Lebbou, J. AlloysCompd. 603 (2014) 132-135.
- [10] Y. Taibi, M. Poulain, R. Lebullenger, L. Atoui, M. Legouera J. of Opt. and Ad. Mat., Vol. 11, No. 1, January 2009, p. 34 – 40
- [11] B. Dubois, J. J. Videau, J. Portier, J. Non- Cryst. Solids 88 (1986) 355-365
- [12] L. Koudelka, J. Šubc'ík, P. Mos'ner, L. Montagne, L. Delevoye Journal of Non-CrystallineSolids 353 (2007) 1828–1833
- [13] H. Hasegawa, M. Sone, M. Imaoka, Phys. Chem. Glasses 19 (1978) 28.
- [14] K. Terashima, T. Hashimoto, T. Uchino, S. Kim, T. Yoko, J. Ceram. Soc. Jpn. 104 (1996) 1011.
- [15] K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, John Wiley and Sons, New York, 1997, p. 176.
- [16] C.J. Adams, A.J. Downs, J. Chem. Soc. A (1971) 1534.
- [17] K. Muruganandam, M. Seshasayee, Phys. Chem. Glasses 40 (1999) 287.
- [18] P.J. Miller, C.A. Cody, Spectrochimica. Acta 38A (1982) 555.
- [19] B. Dubois, Thèse “*Elaboration, Propriétés et Structure; De nouveaux matériaux transparent dans l’infrarouge*”
- [20] S.A. Wood, Geochim. Cosmochim.Acta 53 (1989) 237.
- [21] G. Mestl, P. Ruiz, B. Delmon, H. Knözinger, J. Phys. Chem. 98 (1994) 11276
- [22] P. Znasik, M. Jamnicky, J. Non-Cryst. Solids 146 (1992) 74.
- [23] A. Mogus-Milankovic, et al., J. Non-Cryst. Solids 325 (2003) 76
- [24] V. K. Tikhomirov, A. Jha, A. Perakis, E. Sarantopoulou, M. Naftaly, V. Krasteva, R. Li,

A. B. Seddon, J, Non-Cryst. Solids 256, (1999), 89-94.

[25]B. MARCQ Thèse de l'université de Physique du globe de Paris, (2004).

Chapitre V
Luminescence du verre et
vitrocéramique d'antimoine
dopés au Eu

1. Introduction

Depuis plusieurs années, la recherche d'amélioration en matière de technologie des lasers est en pleine expansion. La technologie a dû évoluer pour répondre aux demandes incessantes dans un vaste champ d'applications en sciences fondamentales, en télécommunications, en médecine, en capteurs pour la mesure et le contrôle industriels. L'objectif de notre travail est de trouver des nouvelles matrices hôtes pour les ions de terres rares (Eu^{3+}) [1,2] et les ions de métal de transition (Ni^{2+}) [3] qui peuvent apporter une réponse spécifique aux spécifications particulières liées à des applications nouvelles.

Ces nouvelles matrices se présentent d'abord sous la forme de verres massifs. Ces derniers présentent des caractéristiques physiques, en particulier optiques, qui sont liées à leur composition chimique. Ils transmettent la lumière dans un domaine spectral limité par les transitions électroniques dans l'Ultra violet et par l'absorption multi phonon dans l'infrarouge. Ils donnent lieu à des applications dites « passives », leur rôle essentiel consistant à véhiculer le signal lumineux. Cependant, l'incorporation de terres rares et métaux de transitions dans ces matrices hôtes en fait des matériaux actifs, générant des signaux à diverses longueurs d'onde selon la nature des ions, et les conditions d'excitation. Ces matériaux sont donc largement utilisés dans les technologies de pointe. Parmi les lanthanides, l'ion Eu^{3+} suscite beaucoup d'intérêt en tant que centre de luminescence dans les cristaux ainsi que dans des verres. On connaît la place importante accordée à l'euporium en raison de sa bande d'émission à $1.53 \mu\text{m}$ [4-9], largement mise à profit pour des applications dans le domaine de la transmission de données optiques. Les données présentées ici se limitent aux verres de SKM

Dans ce chapitre nous allons étudier les propriétés de luminescence de l' Eu^{3+} et Ni^{2+} dans les verres d'oxyde d'antimoine SKM. Ces verres présentent des caractéristiques différentes de celles des verres de fluorure et des verres silicatés, mais se rapprochent plutôt des verres de tellurite. Nous allons caractériser la bande d'émission à $1.5 \mu\text{m}$ par spectrométrie d'absorption et de fluorescence.

2. La luminescence du verre :

On appelle luminescence l'émission de tout rayonnement électromagnétique visible, ultraviolet ou infrarouge, qui n'est pas d'origine purement thermique. L'étude théorique de la luminescence commença avec la naissance de la physique quantique et progressa avec le développement de la physique des solides. La luminescence s'observe toute fois non seulement dans les solides, mais également dans les liquides et les gaz, dans les substances

minérales, organiques ou biologiques. Elle peut être provoquée de différentes façons, notamment en irradiant le matériau considéré avec des photons (photoluminescence), éventuellement de grande énergie (rayons X et γ), des particules α , β (radio-luminescence), des électrons accélérés (cathodo-luminescence) ou encore par application d'un champ électrique (électroluminescence). En général, la luminescence des corps cristallins est due à la présence des centres luminogènes ou activateurs que sont les métaux de transitions ou de terre rares. Nous nous intéressons aux centres dans leurs états trivalents (Eu^{3+}). Leurs électrons de la couche 4f sont responsables pour l'essentiel des propriétés optiques et magnétiques des ions lanthanides et ils s'interagissent faiblement avec les électrons des atomes voisins à cause de l'effet d'écran des couches électroniques 5s et 5p. C'est pourquoi leurs niveaux sont très semblables à ceux de l'ion libre et leur position n'est soumise, comme le montre la figure V.1, qu'à l'interaction noyau-électron, la répulsion inter-électronique (termes spectroscopiques ^{2S+1}L), le couplage spin-orbite (éclatement en termes $^{2S+1}L_J$: le nombre maximal de sous niveaux est $2S+1$ niveaux $^{2S+1}L_J$ si $S < L$ et $2L+1$ niveaux $^{2S+1}L_J$ si $S > L$) et seulement faiblement au champ cristallin (éclatement en composantes STARK qui donne lieu à un nombre de composantes maximal $2J+1$ si n est pair et $J+1/2$ si n est impair).

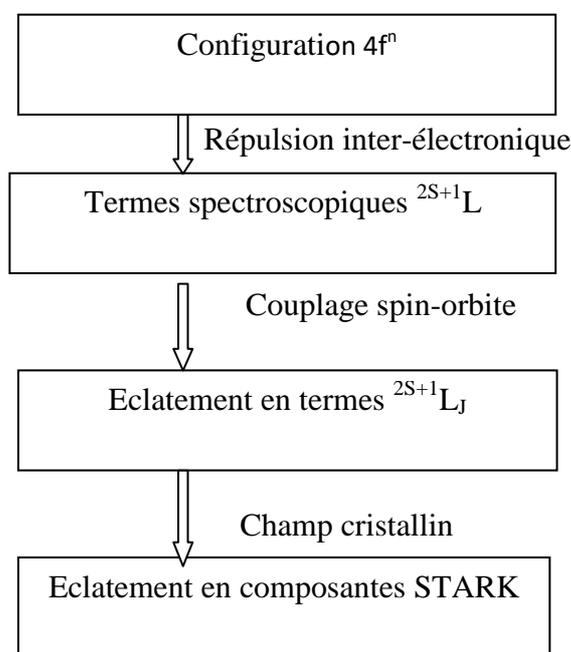


Figure V.1 Schéma des différents termes spectroscopiques

2.1 Luminescence du verre SKM_x (x=0,10, 15, 20,25, 30) 0.1 Ni

L'ion nickel divalent est un ion paramagnétique intéressant comme sonde structurale dans les verres. Il peut se trouver occupant deux sites : Tétraédrique ou octaédrique dans la matrices du verre. Un certain nombre des études récentes sur plusieurs systèmes de verres inorganique contenant l'ion Ni²⁺ sont disponibles dans la littérature [10,11] pour étudier la luminescence de ces ions dans des applications de matériaux laser. En effet, certains systèmes vitreux présentent de fortes bandes d'absorption dans le visible et le proche infrarouge pouvant être de bonnes sources de pompage pour le laser.

Les ions Ni²⁺ en position octaédrique dans des matériaux à faible énergie de phonon (comme le cas des verres d'antimoine), sont souhaitables pour produire des émissions laser à sécurité oculaire à la longueur d'onde 1,56 à même à température ambiante.

La concentration des ions présents en position tétraédrique dépend des propriétés quantitatives des modificateurs et des formateurs du verre, la taille de l'ion dans la structure du verre, leur mobilité et l'intensité du champ du cation modificateur etc... En outre la recherche sur la chimie de coordinance des ions Ni²⁺ dans les réseaux du verre est d'intérêt en soi, parce que ces ions sont susceptibles d'influencer sur les propriétés physiques des verres dans une large mesure [12]

La coloration d'un verre dépend de la nature de l'élément de transition présent dans sa composition, ainsi que du site structural qu'il occupe. Ainsi, l'étude de la structure locale autour de Ni²⁺ présente également un intérêt dans le domaine des matériaux.

2.1.1 Spectre d'excitation

La figure V.2 présente le spectre d'excitation de nickel dans le verre SKM30 0.1 % Ni. Le spectre d'excitation des ions de nickel dans le verre SKM30 montre clairement l'apparition des bandes d'absorption situées à 335, 420, 454, 467 nm due à la configuration octaédrique de Ni²⁺ [13]. Bien que le nickel présente un spectre d'émission très intense dans le domaine proche infrarouge.

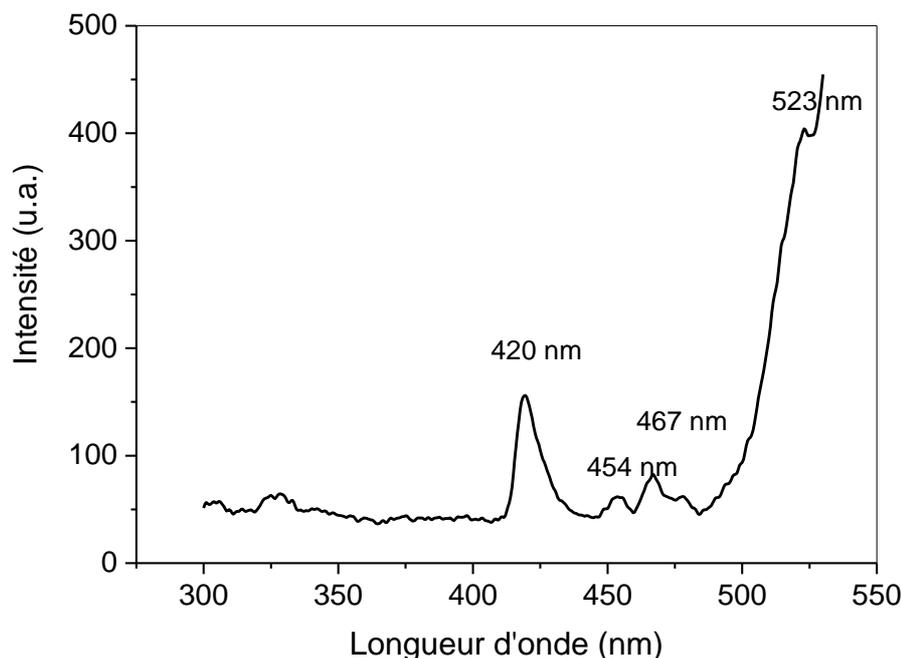


Figure V. 2 Spectre d'excitation du verre SKM30 0.1% Ni

2.1.2 Spectre d'émission

Les spectres d'émission de l'ion Ni^{2+} ont été obtenus à la température ambiante dans l'UV-vis proche IR, entre 400-900 nm et par excitation du matériau à 420 nm avec un laser Ti-Saphire. La Figure V.3 représente les spectres de photoluminescence (PL) dans le domaine UV-Vis proche IR de l'ion nickel dans le verre SKMx (x=0. 10. 15. 20. 25. 30). Les bandes de PL est attribuée à la transition interne ${}^1\text{E}(\text{D}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2\text{g}}, {}^3\text{T}_{1\text{g}}(\text{F}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2\text{g}}, {}^3\text{T}_{2\text{g}}(\text{F}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2\text{g}}$ dans la configuration d^8 .

Le nickel présente un spectre d'émission très intense dans le domaine proche infrarouge, nous n'avons pu obtenir une émission dans le visible. L'émission observée à 534 à 662nm confirme donc l'aptitude de l'utilisation de ce verre dans l'émission laser dans le visible. Par ailleurs, l'émission du nickel est généralement obtenue à basse température, son obtention à la température ambiante est un résultat très prometteur pour les applications laser dans le domaine du visible. On observe aussi que l'intensité des bandes d'émission diminue avec l'augmentation de taux de MoO_3 dans les verres SKM, avec une déplacement des bandes vers les grandes longueurs d'ondes. Le diagramme de la figure V.4 schématise les processus d'excitation et d'émission obtenue dans le cas du verre SKM.

L'addition de MoO_3 dans les verres d'antimoine modifie l'environnement local des ions Ni^{2+} . Pour expliquer cette variation au niveau de l'intensité de PL et la largeur à mi-

hauteur FWHM (full width at halfheight), on fait un recours à l'étude structurale des verres SKM.

Les caractéristiques spectroscopiques des verres étudiés SKM_x (x=0,10,15,20,25,30) qui peuvent être utilisés pour évaluer l'intensité des transitions laser possible telle que largeur à mi-hauteur des bandes d'émission est représenté dans le tableau V.1. Ces verres présentent une largeur à mi-hauteur de la bande émission allant de 111 à 154 nm comme indiqué à la Tableau V.1. Le verre SKM20 présente un spectre d'émission très intense dans la longueur d'onde $\lambda_{em} = 662$ nm avec une largeur à mi-hauteur à plus bas valeur (111 nm), cette émission (662nm) confirme donc l'aptitude de l'utilisation de ce verre dans l'émission laser dans le visible.

L'ajout de MoO₃ favorise une déformation au niveau du réseau de SbO₃. Cette variation de la concentration en MoO₃ donne naissance à la formation de la bande Sb-O- Mo qui résulte de l'introduction d'octaèdre [MoO₆] dans le réseau vitreux. L'ajout d'oxyde de molybdène dans la matrice d'antimoine modifie la bande d'émission des ions Ni²⁺, traduisant une modification du site d'ion nickel Ni²⁺ en présence de MoO₃.

Tableau V.1 : Longueur d'onde des bandes d'émission λ_{em} et largeur à mi-hauteur des verres SKM

Echantillons	λ_{em} (nm)	largeur à mi-hauteur (nm)
SKM0	532	122
SKM10	573	122
SKM15	587	125
SKM20	662	111
SKM25	659	131
SKM30	668	154

Les niveaux d'énergie sont obtenus grâce au diagramme de Tanabe-Sugano dans la symétrie d⁸ Les régions où il y a croisement entre les états électroniques de multiplicité de spin différentes ¹E_g et ³T_{1g}(³F), ¹E_g et ³T_{2g} sont encerclées représentant les niveaux d'énergie.

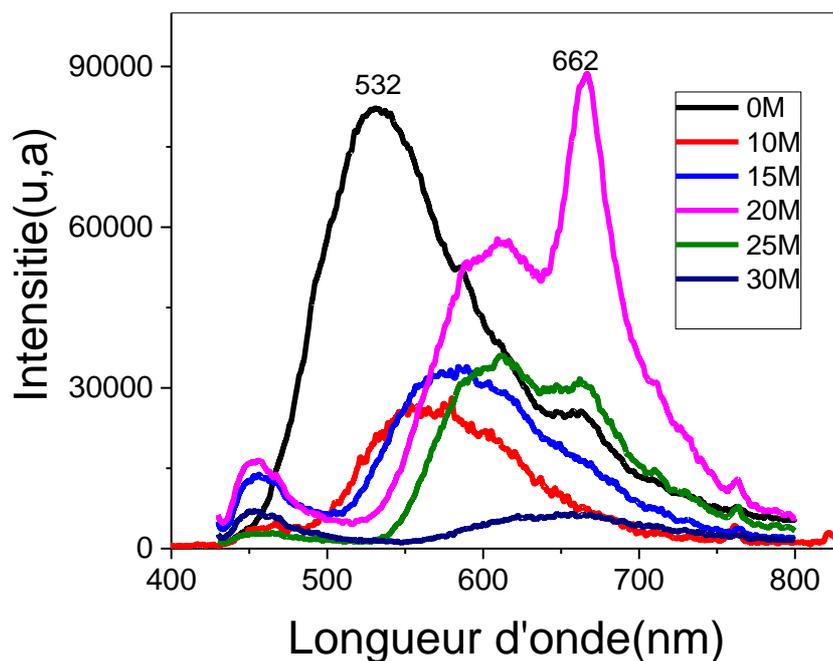


Figure V.3 : Spectre d'émission du verre SKM x ($x=0, 10, 15, 20, 25, 30$) 0.1Ni

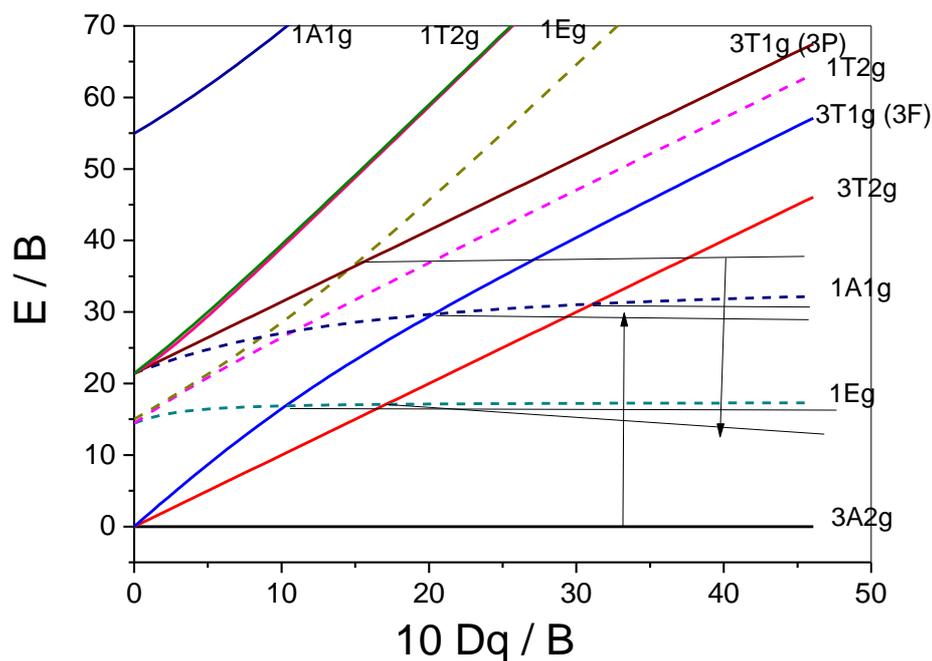
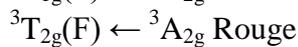
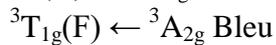
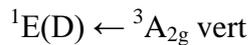


Figure V.4 Diagramme énergétique de Ni^{2+} dans une symétrie d^8 octaédrique et assignement des transitions d'excitation et d'émission.

Transitions permises (Trait pleins)



3. Luminescence du verre et vitrocéramique SKM dopée à l'Eu³⁺ :

Verres et vitrocéramiques dopés aux terres rares :

Les terres-rares se trouvent généralement sous la forme d'ions trivalents TR³⁺ de configuration [Xe] 4f N, avec N : nombre d'électrons de la couche f. La particularité de ce groupe d'éléments est de posséder une couche électronique profonde incomplète correspondant aux électrons 4f. Cette couche se trouve protégée de l'influence du champ cristallin généré par la matrice vitreuse grâce aux couches complètes 5s² et 5p⁶. Il en résulte un ensemble de transitions permises se manifestant dans les spectres d'émission et d'absorption sous la forme de raies fines. Les verres à basse énergie de phonon sont des matrices privilégiées pour des terres rares car ils permettent des émissions impossibles dans des verres à haute énergie de phonon. L'interaction ions terres-rares / rayonnement électromagnétique provoque des transitions entre les différents niveaux d'énergie de l'ion. Ces transitions liées à divers mécanismes sont à l'origine du processus d'amplification.

Ainsi, si une onde électromagnétique est composée de photons d'énergie proches du niveau de l'énergie séparant l'état fondamental de l'état excité de la terre-rare, ses rayonnements peuvent être absorbés. L'ion terre-rare passe de son état fondamental à l'état excité. Les ions excités retournent dans leur état d'énergie minimum, selon deux processus possibles : un processus radiatif avec émission de lumière et un processus non radiatif avec production de phonon.

Les émissions des terres-rares sont particulièrement intéressantes pour l'utilisation de fibres amplificatrices opérant dans des gammes de longueurs d'onde des télécommunications à 1,31 ; 1,46 ; 1,55 μm , pour des lasers accordables dans l'UV ou encore comme luminophores pour des écrans de télévision. Les propriétés spectroscopiques des ions des terres-rares permettent d'obtenir une puissance de laser importante à des longueurs d'onde difficilement atteintes par des diodes laser. Selon de nombreux scientifiques, les perspectives de développement des vitrocéramiques semblent être aussi nombreuses que les progrès que l'on peut attendre dans leur processus de synthèse [14].

3.1 Luminescence du verre SKM 0.25 Eu

Tout au long de cette étude, le cation métallique europium (III) a été utilisé comme analogue non radioactif des actinides mineurs trivalents. L'analogie est admise en raison de la similitude de l'état d'oxydation (trivalent), le plus stable, qui a pour conséquence une réactivité chimique quasi identique. L'euporium (III) présente la propriété d'être une sonde luminescente sensible à son environnement [15]. Les transitions électroniques générées par l'interaction des électrons des orbitales 4f de l'euporium avec une onde électromagnétique sont de deux natures : dipolaires électriques ou magnétiques. Les paramètres photophysiques de cette interaction lorsque l'euporium existe dans un environnement donné fournissent des informations sur les propriétés thermodynamiques, sur la coordination et la géométrie du cation métallique luminescent. L'étude s'effectue à partir des spectres d'absorption, d'excitation ou d'émission de luminescence mais aussi du temps de vie de fluorescence de l'euporium. Ces données expérimentales sont accessibles par des techniques spectroscopiques d'analyses standards.

La comparaison des résultats expérimentaux issus de la luminescence et de modèles théoriques et/ou de données empiriques permet d'établir une analyse qualitative précise sur la relation entre le lanthanide et son milieu environnant.

3.1.1 Spectre d'émission :

Le dopage à l'euporium a été réalisé par ajout d'oxyde d'euporium, Eu_2O_3 , au mélange initial $(90-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{K}_2\text{O}-x\text{MoO}_3$ ($x=10, 15, 20,25$ et 30) soit cinq échantillons SKM, de concentration en euporium égale à 0,25 %.

Après avoir présenté les spectres de luminescence caractéristiques de SKM, nous nous intéresserons à l'influence de la concentration en MoO_3 sur l'émission de luminescence de SKM_x ($x=10, 15, 20,25$ et 30).

Le spectre d'émission de luminescence à température ambiante est constitué, d'une intense bande centrée sur 612 nm (figure V.5). Le spectre d'excitation de cette émission (612nm) est lui constitué de quatre bandes situées à 464, 503, 534 et 558 nm (figure V.6).

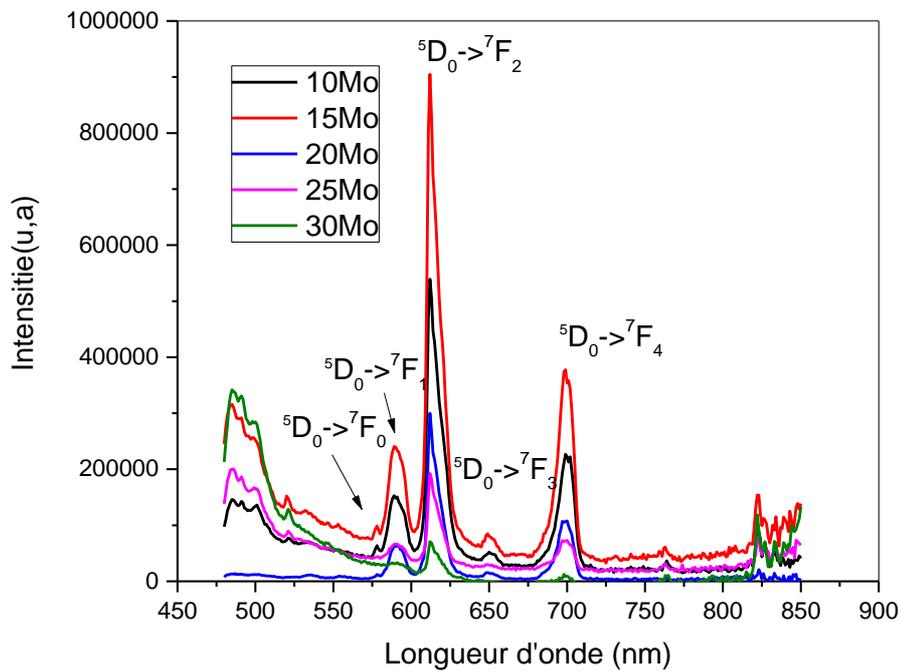


Figure V.5 Spectre d'émission pour les verres SKM x ($x=10, 15, 20, 25, 30$) 0.25 Eu^{3+} pour une excitation 464 nm

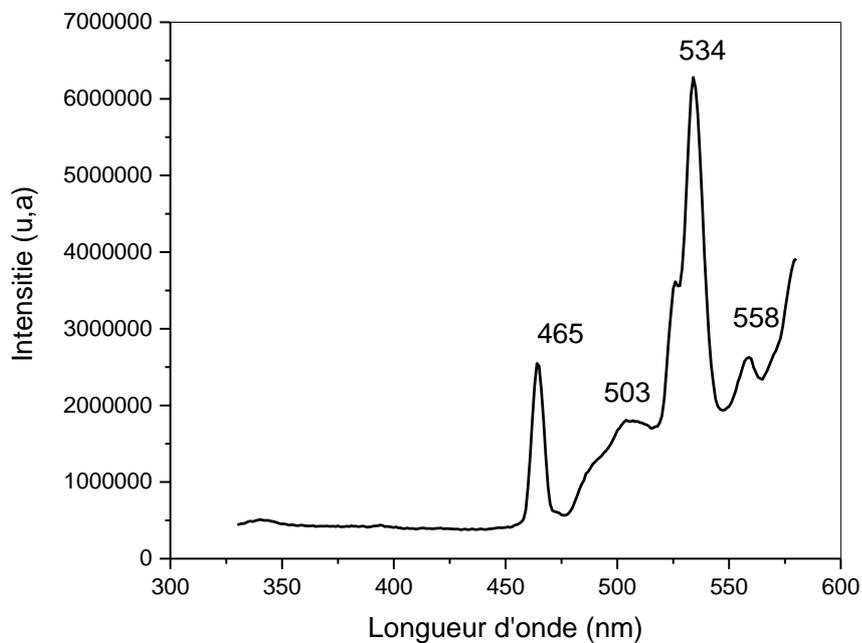


Figure V.6 Spectre d'excitation de verre SKM pour l'émission 612 nm

La figure V.5 présente les spectres d'émission de l'ion Eu^{3+} dans les verres SKM. L'excitation a été réalisée à 464 nm à température ambiante. Sur les spectres sont représentées les transitions $4f \rightarrow 4f$ de l'ion Eu^{3+} associés aux premières transitions issues du niveau $^5\text{D}_0$ vers les niveaux de multiplet fondamental $^7\text{F}_J$ ($J= 0$ à 4) dont les maximums d'intensité sont respectivement positionnés à 578, 590, 612, 652 et 700 nm. (même résultat obtenue pour les verres de silicate dopés à l'euporium) [16].

La transition $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (à $\lambda_{\text{ex}} = 534$ nm) n'est pas observée pour cette excitation. Ces transitions issues du niveau $^5\text{D}_1$ vers les niveaux $^7\text{F}_J$ sont très peu probables dans les verres d'antimoine en raison de la relaxation non radiative du niveau $^5\text{D}_1$ vers le niveau $^5\text{D}_0$. Le pic à 612 nm assigné à la transition dipolaire électrique $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ est plus intense que celui de la transition dipolaire magnétique $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$. La transition dipolaire électrique apparaît lorsque les ions Eu^{3+} occupent un site non centro-symétrique, alors que la transition dipolaire magnétique semble due à la fois aux sites centrosymétriques et non centrosymétriques [17].

Le degré de distorsion des environnements est déterminé en calculant le rapport d'asymétrie R, rapport entre les intensités des deux transitions $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ et $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ qui est donné par cette équation :

$$R = I_{^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1} / I_{^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2}$$

La transition dipolaire électrique ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$) forcée par le champ cristallin, implique une plus grande sensibilité aux charges environnantes et a tendance à être plus intense dans les sites non symétriques, alors que la transition dipolaire magnétique $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ est d'intensité quasi indépendante de l'environnement.

Le rapport R est une bonne mesure de la symétrie de l'environnement de l'ion terre rare. Ce dernier, augmente lorsque l'intensité de la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ croît c'est-à-dire lorsque la symétrie du site diminue [18]. Le rapport d'asymétrie R est égal à 3.78, 3.91, 4.83, 3.02, et 2, respectivement, pour les verres SKMx. Sur la figure V.7, on illustre les variations de R en fonction de la teneur en MoO_3 . R présente un maximum lorsque la teneur en MoO_3 passe de 10 à 20, puis R diminue pour MoO_3 passe de 25 à 30 (% mol.). En premier lieu, l'insertion de de MoO_3 s'effectue par la formation d'octaèdres distordus. Cette distorsion augmente jusqu'à un taux de 20 (% mol.) de MoO_3 . L'augmentation de l'oxyde de molybdène se manifeste par la formation d'octaèdres moins distordus. Il est à remarquer qu'il est un peu

plus bas que celui attendu dans des verres silicatés (R entre 3 et 4) [18,19], ce qui confirme bien que la symétrie des environnements locaux autour des ions europium est basse.

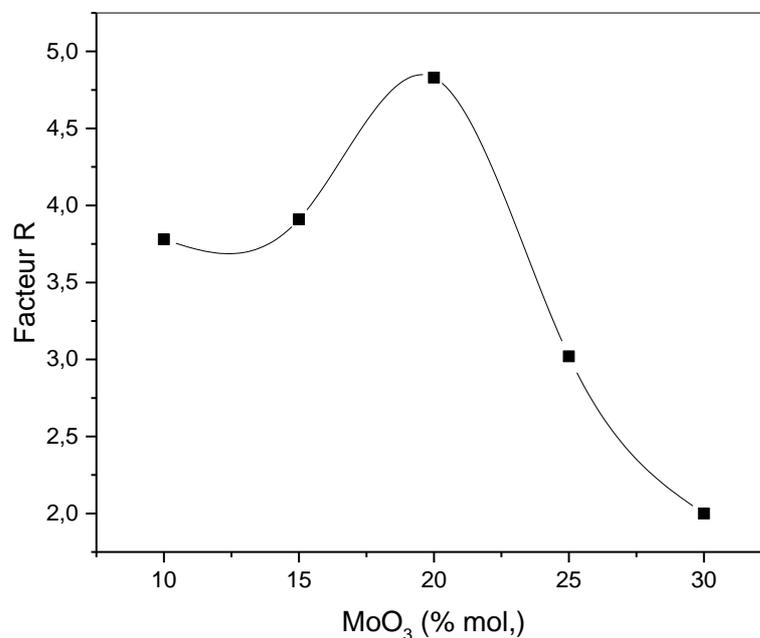


Figure V.7 Variation du facteur de distorsion R des verres SKMx

Nous avons suivi l'évolution de l'intensité de la bande d'émission de luminescence à 612 nm avec la concentration d'oxyde de molybdène MoO_3 . L'intensité de cette bande d'émission varie effectivement avec la concentration en molybdène comme indiqué sur la figure V.8.

On observe globalement une augmentation de l'intensité d'émission avec la concentration en molybdène aux faibles valeurs de celle-ci, jusqu'à 15%, puis une diminution de cette intensité lorsque la concentration en molybdène augmente encore. Cette évolution est caractéristique du phénomène d'extinction par concentration observé dans les luminophores [20]. Dans le cas de SKM, cette extinction intervient donc à partir d'une concentration attendue de 15% de molybdène dans la matrice (15% d'molybdène introduit dans le mélange réactionnel).

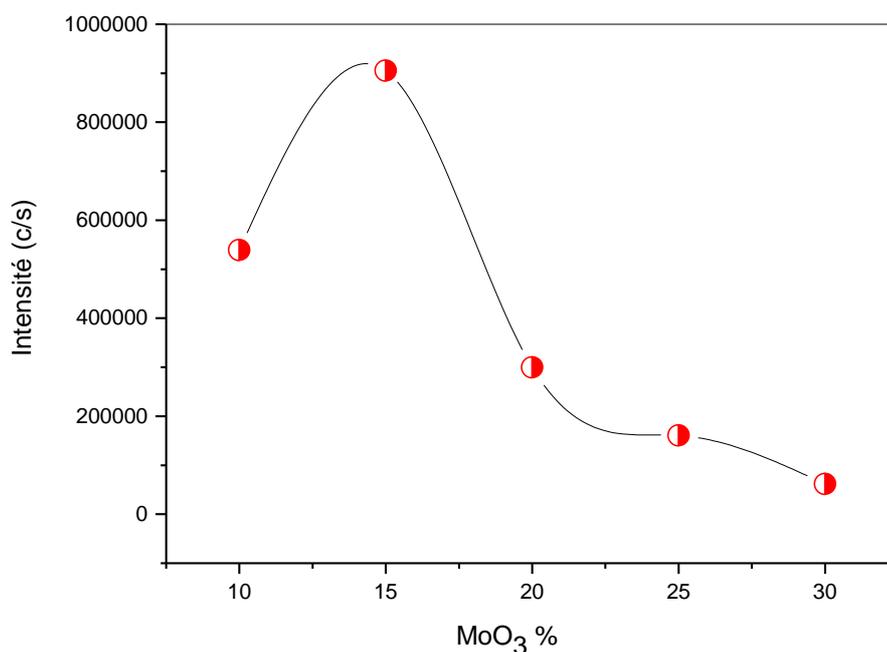


Figure V. 8: Influence de la concentration en MoO₃ sur l'intensité de la bande d'émission à 522 nm des verres SKM.

Autre information structurale pour l'ion Eu³⁺ est donnée par la transition non dégénérée $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$. En effet, le nombre de raies de cette transition donne le nombre de sites occupés par l'ion Eu³⁺.

La figure V.9 présente un zoom dans le domaine de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ dans les verres SKMx. Le maximum d'émission se situe à 578 nm pour les verre SKM10 ; SKM15, SKM20 , et SKM25 et légèrement décalé pour le verre SKM30 (à 576 nm). L'élargissement observé dans ce domaine dans tous les verres indique bien la présence de l'ion Eu³⁺ avec une distribution des sites. Il est à noter une augmentation de l'intensité de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ avec la diminution de la teneur en MoO₃, ce qui confirme que l'euporium Eu³⁺ existe à quantité plus élevé dans le verre SKM15. La largeur à mi-hauteur de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ dans les verres SKM est égale 50,7cm⁻¹ pour SKM15, 53,8 cm⁻¹ pour SKM10, 53,85 cm⁻¹ pour 25 et 53.9 pour SKM30.

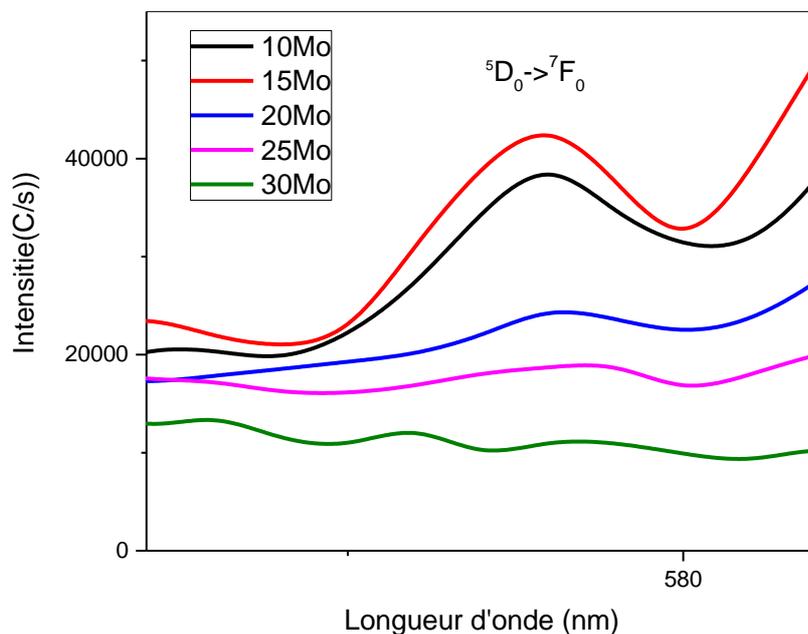


Figure V.9 : Zoom dans le domaine de la transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ de l'ion Eu^{3+} des verres SKM.

La légère variation de la largeur à mi-hauteur entre les différents verres peut être expliquée par la différence de leur composition chimique. Il a été montré que plus le verre est dépolymérisé, plus la distribution des environnements locaux autour de l'ion Eu^{3+} devient étroite [21]. La largeur à mi-hauteur est plus faible quand la dépolymérisation augmente. Par conséquent, il est déduit que le verre SKM15 est le plus dépolymérisé.

La supposition de l'évolution de la largeur à mi-hauteur en fonction de la dépolymérisation du verre est bien en accord avec les résultats obtenues pour les verres de silicate [22].

La chromaticité des verres SKMx avec $x = 10, 15$ et 20 est montrée sur la figure V.10. La couleur de la lumière laser dans le domaine du visible passe de l'orange pour $x=10$ (% mol.) au rouge lorsque la teneur de MoO_3 augmente.

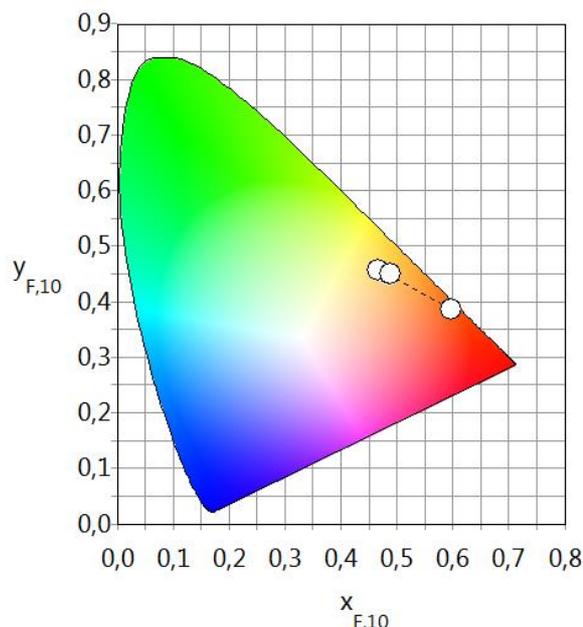


Figure V.10 : Chromaticité CIE des verres SKM x ($x=10, 15$ et 20).

3.2 Luminescence de la vitrocéramique SKM 0.25 Eu :

3.2.1 Historique et définition des vitrocéramiques:

Les vitrocéramiques sont des matériaux relativement modernes en comparaison aux verres et aux monocristaux. La première vitrocéramique a été élaborée accidentellement, en 1954, par Stanley Donald Stookey, chercheur américain de Corning Glass Works. Lors d'un traitement thermique d'une plaque de verre de disilicate de lithium contenant des particules d'argent, le régulateur du four est tombé en panne et l'échantillon est chauffé à une température de 900°C au lieu de 700°C. A sa grande surprise, ce chercheur découvre que le verre est devenu complètement opaque sans montrer de signe de ramollissement [23]. Depuis de nombreuses études ont été effectuées mettant en évidence les propriétés exceptionnelles de cette nouvelle famille de matériaux. L'évolution du nombre de publications sur ce sujet ces dernières années montre qu'il s'agit bien d'un sujet en plein développement (Figure V.11). Ces matériaux sont poly-cristallins biphasiques, constitués d'une phase amorphe dans laquelle sont réparties des particules cristallisées appelées cristallites.

Contrairement aux céramiques, ces matériaux ne possèdent pas de porosité et la taille des cristallites réparties au sein de la phase vitreuse varient selon la composition de système et elle est en générale de l'ordre de micron.

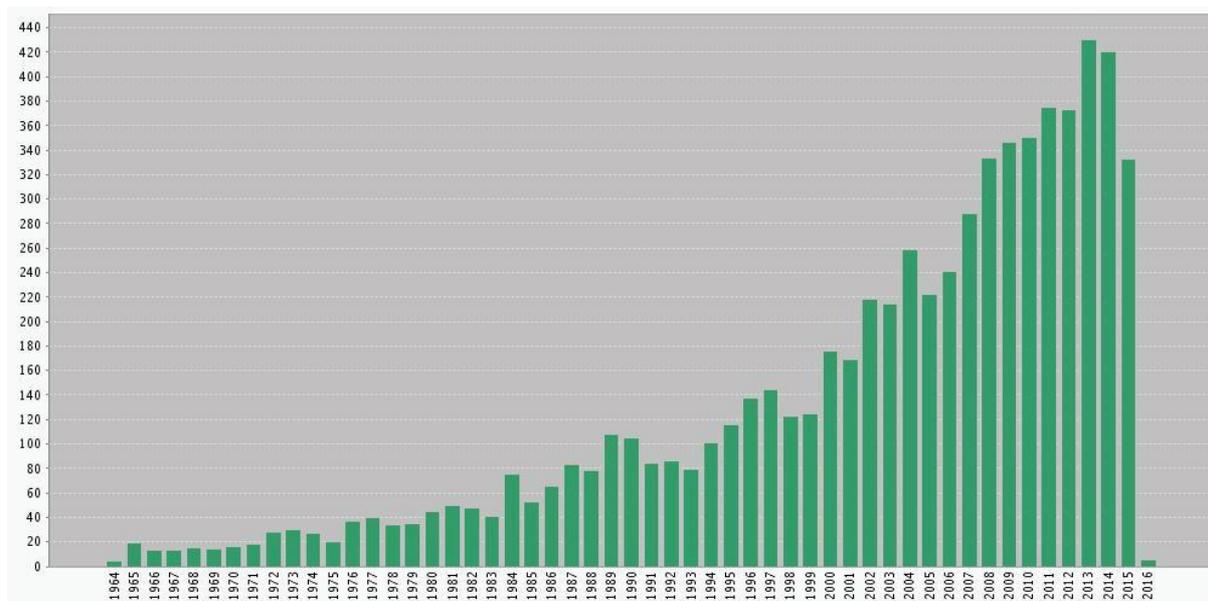


Figure V.11 : Evolution du nombre de publications sur les vitrocéramiques (titre) par années, d'après Web of Knowledge [24].

3.2.2 Méthodes de synthèse des vitrocéramiques :

Parmi les méthodes de synthèse des vitrocéramiques, la méthode de synthèse par dévitrification et la synthèse par chimie douce sont les plus connues. La méthode la plus répandue reste la méthode par dévitrification, elle consiste tout d'abord à synthétiser un verre par fusion de poudres polycristallines suivie d'une trempe rapide. Une fois le verre formé, il est ensuite dévitrifié. La dévitrification par traitement thermique est la méthode la plus courante.

La méthode de synthèse par chimie douce consiste à préparer des gels puis à les recuire pour les cristalliser [25]. Dans certaines applications en optique tel que la luminescence, cette méthode présente des inconvénients en la comparant avec la méthode de synthèse par dévitrification, en effet les gels formés contiennent des groupements organiques qui présentent des liaisons de type O-H, C-H induisant des pertes de luminescence par désexcitation non radiative [26].

Les vitrocéramiques se trouvent dans nos jours dans différents domaines d'application tels que la médecine et l'optique. Ceci grâce à leurs diverses propriétés, Récemment, Chen et al. [27] ont adopté une nouvelle technique pour l'élaboration de la vitrocéramique YAG : Ce^{3+} par un frittage à basse température. Dans ce procédé, un luminophore YAG : Ce^{3+} commercial a été mélangé avec une poudre verre du système $ZnOK_2O-B_2O_3-Sb_2O_3$ à base de Sb_2O_3 . Les propriétés de luminescence étudiées ont montré

que ce nouveau matériau est prometteur pour application diode blanche avec une bonne efficacité lumineuse.

D'après des études antérieures basées sur l'élaboration des vitrocéramiques, il a été montré que la méthode qui se rapproche le plus du procédé de vitrocéramisation classiquement adopté dans l'industrie verrière traditionnelle est de réaliser des traitements thermiques avec une température de recuit qui se situe environ 50 à 100°C au-dessus de la température de la transitions vitreuse et proche de la température de cristallisation T_x . Il s'agit d'un domaine de température où la vitesse de nucléation est en générale assez élevée. La nucléation est suivie par la suite d'une croissance soit, par une augmentation de la température autour de la température de cristallisation, soit par augmentation du temps de recuit s'il s'agit des traitements isothermes dont la température fixée est celle choisie pour la nucléation (50 à 100°C > T_g).

3.2.3 Spectre d'émission :

Cette partie est consacrée à l'étude de cristallisation des verres SKM par traitement thermique pour l'obtention des vitrocéramiques et étudier par la suite leurs propriétés de luminescence, cette étude concerne seulement l'échantillon SKM20, une fois le verre SKM20 formé, (on utilise la méthode conventionnelle) il est ensuite dévitrifié (mettre dans le four à 350 °C pendant 30 minute et 1 heure) et étudie l'effet de la cristallisation sur les propriétés de luminescence de l'euporium dans cette échantillon vitreux.

La figure V.12 présente les spectres d'émission de l'ion Eu^{3+} dans le verre initial SKM20 et les vitrocéramiques en fonction du temps, SKM20(30min) et SKM20(1 heure)de recuit à 350°C obtenus sous une excitation continue à 464 nm à température ambiante. Afin de pouvoir comparer ces derniers avec le verre initial SKM20, les spectres ont été normalisés sur l'intensité maximale de la transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$.

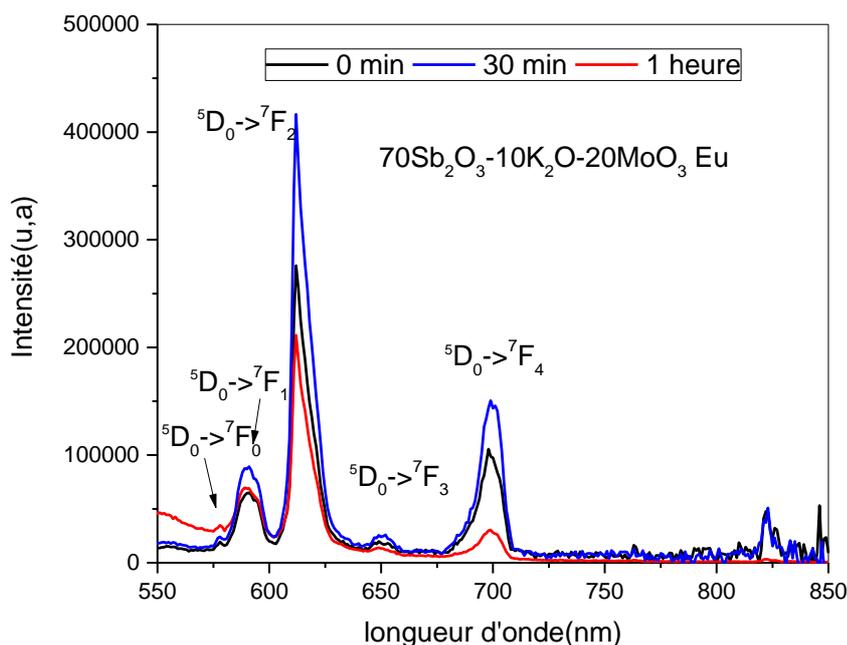


Figure V.12 : spectres d'émission de l'ion Eu^{3+} dans les vitrocéramiques SKM20 à différent temps de recuit à 350° sous une excitation continue à 464 nm.

Ces spectres sont représentées les transitions ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ ($J=0$ à 4) de l'ion Eu^{3+} dont les maximums d'intensité sont, respectivement, positionnés à 578, 592, 612, 652 et 699 nm pour cette excitation (464nm).

La transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ est dominante dans tous les spectres d'émission. Cette transition a tendance à être beaucoup plus intense quand l'ion Eu^{3+} occupe des sites non symétriques [22]. Après recuit, les spectres d'émission sont radicalement changés par rapport au spectre du verre initial. Ce changement est clairement observé dans la transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ dont les composantes deviennent plus structurées et mieux résolues. Cela montre, d'une part qu'une partie des ions Eu^{3+} est incorporée dans les cristaux formés dans les vitrocéramiques SKM20 et d'autre part qu'une partie des ions Eu^{3+} est restée dans la matrice vitreuse après cristallisation. Ce changement est plus important lorsque le temps de recuit égale à 30 min dans la vitrocéramique SKM20(30min) dans laquelle la cristallisation devient pratiquement complète.

La transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, dipolaire électrique, dépend fortement de la symétrie de l'environnement de l'ion Eu^{3+} alors que la transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ qui est dipolaire magnétique est quasi indépendante de l'environnement [23]. C'est pourquoi le rapport d'asymétrie R est une bonne mesure de la symétrie de l'environnement de la terre rare et les valeurs les plus élevées

de R indiquent une faible symétrie. Sur la figure V.13 est présentée la variation du rapport R dans le verre initial SKM20 et les vitrocéramiques SKM20 en fonction du temps de recuit.

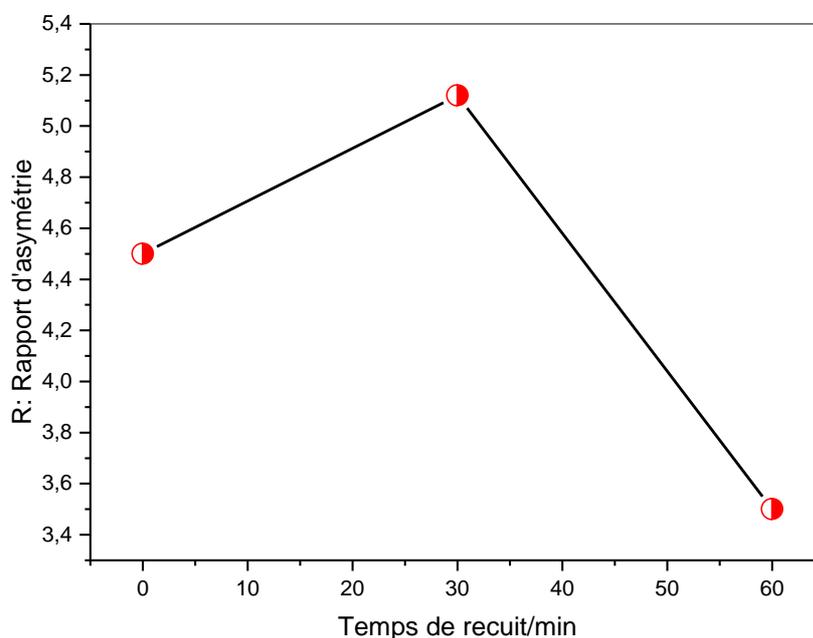


Figure V.13 : Rapport d'asymétrie de l'ion Eu^{3+} dans le verre initial SKM20 et les vitrocéramiques pour les deux temps de recuit

Les valeurs de R calculées sont égales 4.5 dans le verre SKM20 et 5.12, 3.5 respectivement pour les échantillons vitrocéramiques (30min, 1 heure). Les valeurs du rapport d'asymétrie sont supérieures à l'unité, ce qui signifie que les ions Eu^{3+} occupent des sites non-centrosymétriques [24]. La diminution de R (de 5.12 à 3.5) avec l'augmentation de la durée du traitement thermique, est une preuve de l'incorporation de l'ion Eu^{3+} dans un environnement plus symétrique dans les cristaux [24].

Rappelons que la transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ n'est pas décomposée par l'effet du champ cristallin et ceci permettra le dénombrement des sites occupés par l'ion Eu^{3+} . En effet, le nombre de raies observées dans le domaine de la transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ est égal au nombre des sites cristallographiques occupés par l'ion Eu^{3+} . Sur la figure V.14 est présenté un zoom dans le domaine de la transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ (572- 582) de l'ion Eu^{3+} réalisé sur les spectres d'émission dans le verre SKM20 et les vitrocéramiques à 30min et 1 heure.

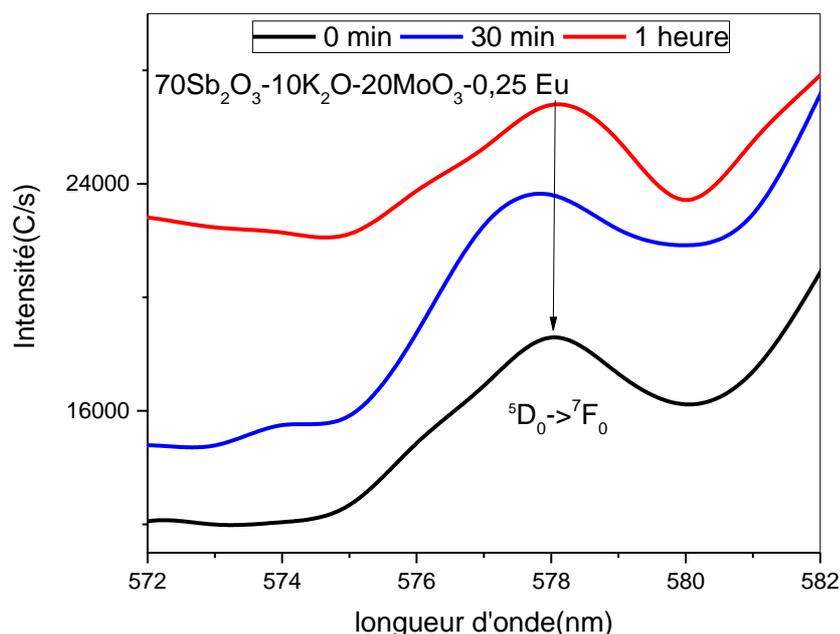


Figure V.14 : Domaine de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ de l'ion Eu^{3+} dans les spectres d'émission du verre SKM20 et des vitrocéramiques pour les deux temps de recuit à 350°C

Il est à noter la présence d'une bande large centrée à 578,5 nm pour le verre SKM20 et les vitrocéramiques SKM20(30min) et SKM20(1 heure). Après augmentation du temps de recuit, nous remarquons un décalage léger de cette bande de 578 à 577nm. L'intensité de la bande large augmente de manière significative pour les vitrocéramiques à temps de recuit plus élevés : 30min -1h. L'existence d'une bande de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ avec l'augmentation de la durée du traitement thermique pourrait suggérer que les ions Eu^{3+} sont incorporés dans la phase cristalline formée avec un changement de son environnement local. Il est possible que l'ion Eu^{3+} tende à s'incorporer dans la phase cristalline majoritaire. Ce dernier peut occuper uniquement le site de potassium dans la phase cristalline parce que son rayon ionique ($r = 112 \text{ pm}$) est proche de celui de K ionique ($r = 138 \text{ pm}$).

3.2.4 Déclin de luminescence

La figure V.15 présente le déclin de luminescence du niveau excité 5D_0 de l'ion Eu^{3+} dans le verre SKM20 et la vitrocéramique à 30 et 1h de recuit. Les profils du déclin ont été enregistrés en excitant à 464 nm et en observant au maximum de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ($\lambda_{\text{em}} = 612 \text{ nm}$).

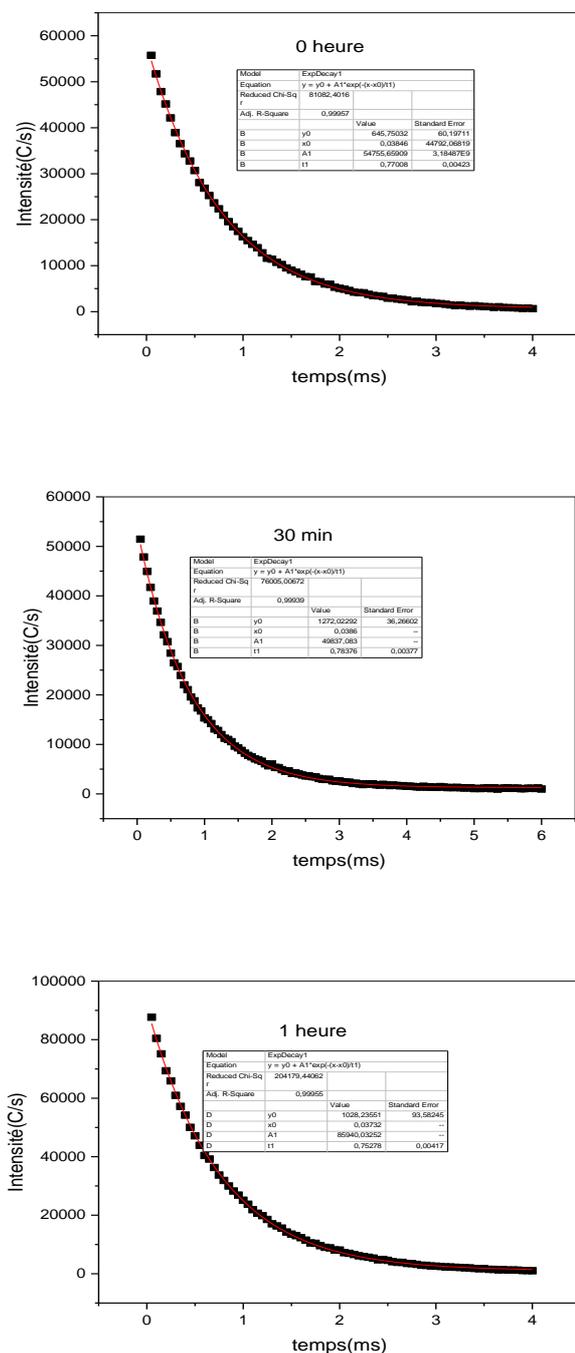


Figure V.15 le déclin de luminescence du niveau excité 5D_0 de l'ion Eu^{3+} dans le verre SKM20 et vitrocéramique à 30 et 1h pour $\lambda_{\text{ex}} = 464\text{nm}$.

Les profils du déclin de luminescence tracés ont été ajustés par une seule exponentielle avec un facteur de corrélation $R > 0.999$. Les durées de vie τ du niveau 5D_0 de Eu^{3+} calculées sont égales à 0.77 ms pour le verre SKM20, 0.78ms pour le vitrocéramique SKM20(30mn) et

0.75 pour SKM20(1h) la durée de vie de l'ion Eu^{3+} augmente légèrement en passant du verre SKM20 à la vitrocéramique SKM20(30min) en suite une diminution de durées de vie τ en passant de verre à la vitrocéramique SKM20(1h) ce qui reflète la modification de l'interaction phonon que dans la vitrocéramique SKM20(30min) causée par la cristallisation et la plus haute symétrie par rapport à la phase vitreuse. Cette observation suggère bien que l'ion Eu^{3+} s'incorpore dans les phases cristallines.

Bibliographies :

- [1] Dinh Cong Tuan, thèse de doctorat , Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux 2013
- [2] R. T. Wegh, H. Donker, K. D. Oskam and A. Meijerink, *J. Lumin*, vol. 82, p. 93-104, 1999.
- [3] L. Gacem, Thèse de doctorat d'état, en cotutelle entre L'Université MEK de Biskra et l'Université de Bordeaux 1 (2009).
- [4] P.R. Biju, G. Jose, V. Thomas, V. P. N. Nampoori, N. V. Unnikrishnan, *Opticals Materials*, vol. 24, p. 671-677, 2004.
- [5] Hai Lin, Dianlai Yang, Guishan Liu, Tiecheng Ma, Bin Zhai, Qingda An, Jiayou Yu, Xiaojun Wang, Xingren Liu, Edwin Yue-Bun Pun, *J. Lumin*, vol. 113, p.121-128, 2005.
- [6] Liqiong An, Jian Zhang, Min Liu, Shi Chen, Shiwei Wang, *Optical Materials*, vol. 30, p. 957-960, 2008.
- [7] H. lin, D. Yang, G. Liu, T. Ma, B. Zhai, Q. An, J. Yu, X. Wang, X. Liu, E. Y.-B. Pun, *J. of* vol. 113, p. 121-128, 2005.
- [8] Bo Liu, Yonghu Chen, Chaoshu Shi, Honggao Tang, Ye Tao, *J. Lumin*. vol. 101, p. 155-159, 2003.
- [9] J. Legendziewicz, M. Guzik, J. Cybińska, *Optical Materials*, vol. 31, p. 567–574, 2009.
- [10] Takenobu Suzuki, GanapathySenthilMurugan, YasutakeOhishi *Journal of Luminescence* 113 (2005) 265–270.
- [11] Mares, CJ Kok, J Bednarik and K Kroger *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 11, (1978).
- [12] B. MARCQ Thèse de l'université de Physique du globe de Paris, (2004)
- [13] Sasithorn KHONTHON , Shigeki MORIMOTO and Yasutake OHISHI , *journal of ceramic society* 114 [9]791-794 (2006)).
- [14] M.J. Dejneka, 'Transparent oxyfluoride glass-ceramics', *M.R.S. Bulletin* 11, 57-62, 1998
- [15] Ofelt, G. S. (1962), "Intensities of Crystal Spectra of Rare Earths", *The journal of Chemical Physics* 37 (3):511-520
- [16] Hamed Bouchouicha, Université de Lyon-01366790 (2016).
- [17] K. Binnemans and C. G. Müller-Walrand, *Application of the Eu³⁺ ion for Site Symmetry Determination*, *Journal of Rare Earth* 14 (1996) 173-180
- [18] K. Gatterer, G. Pucker and H. P. Fritzer. *Structural information in the optical spectra of Eu³⁺ doped glasses from the ternary system Na₂O-B₂O₃-SiO₂*, *Physic and Chemistry of glasses* 38 (1997) 293-299.

- [19] F. Thevenet, G. Panczer, P. Jollivet and B. Champagnon. *Determination of the environment of lanthanide ion in a simplified non-active nuclear glass and its weathering gel products- Europium as a structural luminescence probe*, Journal of Non-Crystalline Solids 351 (2005) 673-677.
- [20] Christian BEAUGER. Thèse doctorat, Centre de Recherche sur les Solides et leurs Applications., Université de Nice Sophia Antipolis)(1999)
- [21] J. de Bonfils, G. Panczer, D. de Ligny, S. Peugeot and B. Champagnon. *Behaviour of simplified nuclear waste glasses under gold ions implantation: A microluminescence study*, Journal of Nuclear Materials 362 (2007) 480-484.
- [22] Hamed Bouchouicha thèse doctorat L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1 2016.
- [23] W. Holand, G.H. Beal. Glass Ceramic Technology. Editions. Wiley (2002).
- [24] <http://wokinfo.com/>.
- [25] D. Chen, Y. Wang, Y. Yu, E. Ma and L. Zhou, *Microstructure and luminescence of transparent glass ceramic containing Er³⁺:BaF₂ nano-crystals*. Journal of Solid State Chemistry 179 (2006) 532-537.
- [26] B. Henderson, G.F. Imbusch, *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, Clarendon Press - Oxford (1989)
- [27] D. Chenn and Y. Chen. *Transparent Ce³⁺: Y₃Al₅O₁₂ glass ceramic for organic resin free white-light-emitting diodes*. Ceramics International 40 (2014) 15325-15329.

Conclusion générale

Conclusion générale :

Des nouvelles compositions de verres et vitrocéramique à base d'oxyde d'antimoine (Sb_2O_3) ont été synthétisés, dans le système: $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-MoO}_3$, pur et dopé avec l'oxyde de Nickel NiO et oxyde d'euporium Eu_2O_3 alors deux séries a été étudiier, verre binaire $(100-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-xMoO}_3$ avec $x=10,20,30,40,50,60$ (SMx), et verre et vitrocéramique ternaire de composition $(90-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-10K}_2\text{O-xMoO}_3$ avec $x=0,10,15,20,25,30$ (SKMx) On s'est intéressé surtout au taux de molybdène incorporé dans le verre, son effet sur les différentes propriétés physiques et optique

L'analyse par EDS a révélé une très faible différence entre les compositions cationiques nominales et analysées et des traces de silicium sont observées dans tous les échantillons et sont originaires des creusets de silice utilisés dans la synthèse des verres.

L'analyse thermique montre que les verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ sont pas très stables thermiquement, puisque les valeurs de $T_x\text{-T}_g$ sont tous Inférieures à 100 a cause de l'absence de l'alcalin K. On constate aussi que les températures de transition vitreuses T_g , la stabilité thermique et la densité des verres SM augmentent au fur et à mesure que le taux de MoO_3 augmente. Pour le verre ternaire SKMx tous les verres presque possèdent un $\Delta T > 100^\circ\text{C}$, ce qui veut dire que ces verres sont très stables face à la cristallisation, l'incorporation de MoO_3 fait augmenter cette stabilité, SKM30 est le verre le plus stable ($\Delta T=138$).

On aura une diminution du module élastique avec l'augmentation de la quantité de MoO_3 jusqu'à 20% molaire, puis une élévation à de grande concentration de MoO_3 . L'explication de cette anomalie s'avère délicate, mais on peut l'interpréter en relation avec le changement structurale.

Les frontières d'absorption des verres ternaires d'antimoine sont situées dans l'intervalle [403-502nm], l'augmentation de la quantité de MoO_3 fait décaler les frontières d'absorption vert les grands longueurs d'ondes. La diminution d'énergie de gap résultant de déplacement de la frontière de coupure dans la région UV-Vis pourra être due à un transfert de charge entre les ions Mo^{6+} et Mo^{5+} .

Les coefficients d'absorption d'OH et de Si-O augmentent avec l'augmentation de MoO_3 dans le verre. La seule explication possible semble reliée au temps nécessaire à la synthèse des verres. Une grande quantité de MoO_3 dans le mélange nécessite un temps de synthèse assez large.

L'analyse infrarouge et RAMAN montre que : Quand le MoO₃ est additionné en petite quantité ($x < 20\%$), l'oxyde de MoO₃ entre dans la matrice vitreuse sous forme seulement de tétraèdres MoO₄ et ça induit l'augmentation du nombre de coordination de l'atome d'antimoine dans le réseau, avec l'expansion du nombre d'atomes d'oxygène non pontant. A la concentration x est plus de 20 %, le nombre des unités MoO₄ devient maximum ; et alors la principale unité qui participe au réseau du molybdène-oxygène. Quand la concentration augmente, les unités MoO₄ sont transformées en unités MoO₆

La bande située à 736nm est une bande très faible (épaulement) et la seule qui absorbe dans le visible. Ce qu'explique le léger changement de couleur après le dopage au NiO

L'analyse UV-VIS montre que les ions Ni²⁺ se trouvent en coordination 5 ou 6 selon la concentration de MoO₃. Le nickel présente un spectre d'émission à 534 et 662 nm confirme l'aptitude de l'utilisation de ce verre dans l'émission laser dans le visible. L'ajout de MoO₃ donne naissance à la formation de la bande Sb-O-Mo résulte de l'introduction d'octaèdre [MoO₆] dans le verre.

Le spectre d'émission de luminescence de verre SKM 0.25 Eu³⁺ pour une excitation 464 nm présente cinq bandes intenses de transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ ($j=0$ à 4) à 578, 590, 612, 652 et 700 nm respectivement, le pic à 612 nm assigné à la transition dipolaire électrique $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ est plus intense que celui de la transition dipolaire magnétique $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$.

Les spectres d'émission de vitrocéramique SKM 0.25 Eu représentent les transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ ($J=0$ à 4) de l'ion Eu³⁺ dont les maximums d'intensité sont, respectivement, positionnés à 578, 592, 612, 652 et 699 nm pour l'excitation 464nm, la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ est dominante dans tous les spectres d'émission. Cette transition a tendance à être beaucoup plus intense quand l'ion Eu³⁺ occupe des sites non symétriques. Après recuit, les spectres d'émission sont radicalement changés par rapport au spectre du verre initial. Ce changement est clairement observé dans la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ dont les composantes deviennent plus structurées et mieux résolues

Résumé

Des nouvelles compositions de verres à base d'oxyde d'antimoine (Sb_2O_3) ont été synthétisés, dans le système: $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-MoO}_3$, pur et dopé avec l'oxyde de Nickel NiO alors deux séries a été étudié , verre binaire $(100-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-xMoO}_3$ avec $x=10,20,30,40,50,60$ (SMx), et verre ternaire de composition $(90-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-10K}_2\text{O-xMoO}_3$ avec $x=0,10,15,20,25,30$ (SKMx) On s'est intéressé surtout au taux de molybdène incorporé dans le verre, son effet sur les différentes propriétés physiques et optique

L'analyse DSC a montré que l'incorporation de MoO_3 fait augmenter la température de la transition vitreuse T_g , la stabilité thermique et la densité de la matrice vitreuse L'analyse infrarouge et RAMAN montré que quand le MoO_3 est additionné en petite quantité ($x < 20\%$), l'oxyde de MoO_3 entre dans la matrice vitreuse sous forme seulement de tétraèdres MoO_4 avec l'augmentation de taux de MoO_3 les unités MoO_4 sont transformées en unités MoO_6

La bande située à 736nm est une bande très faible (épaulement) et la seule qui absorbe dans le visible. Ce qui explique le léger changement de couleur après le dopage au NiO. L'analyse UV-VIS montre que les ions Ni^{2+} se trouvent en coordination 5 ou 6 selon la concentration de MoO_3 . Les spectres d'émission de vitrocéramique SKM 0.25 Eu représentent les transitions ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ ($J=0$ à 4) de l'ion Eu^{3+} dont les maximums d'intensité sont, respectivement, positionnés à 578, 592, 612, 652 et 699 nm pour l'excitation 464nm, la transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ est dominante dans tous les spectres d'émission. Cette transition a tendance à être beaucoup plus intense quand l'ion Eu^{3+} occupe des sites non symétriques. Après recuit, les spectres d'émission sont radicalement changés par rapport au spectre du verre initial. Ce changement est clairement observé dans la transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ dont les composantes deviennent plus structurées et mieux résolues

Abstract.

New glass compositions based on antimony oxide (Sb_2O_3) were synthesized, in the system: $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-MoO}_3$, pure and doped with Nickel oxide NiO then two series was studied, binary glass $(100-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-xMoO}_3$ with $x = 10,20,30,40,50,60$ (SMx), and ternary glass of composition $(90-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-10K}_2\text{O-xMoO}_3$ with $x = 0,10,15,20, 25,30$ (SKMx) We were especially interested in the molybdenum content incorporated in the glass, its effect on the various physical and optical properties

DSC analysis showed that the incorporation of MoO_3 increases the glass transition temperature T_g , thermal stability and density of the glass matrix. Infrared and RAMAN analysis showed that when MoO_3 is added in small quantity ($x < 20\%$), the MoO_3 oxide enters the glass matrix in the form of only MoO_4 tetrahedra with the increase in MoO_3 rate the MoO_4 units are transformed into MoO_6 units

The band located at 736nm is a very weak band (shoulder) and the only one which absorbs in the visible. This explains the slight change in color after the NiO doping. UV-VIS analysis shows that the Ni^{2+} ions are found in coordination 5 or 6 depending on the concentration of MoO_3 . The SKM 0.25 Eu glass-ceramic emission spectra represent the ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ ($J = 0$ to 4) transitions of the Eu^{3+} ion whose intensity maxima are, respectively, positioned at 578, 592, 612, 652 and 699 nm for the 464nm excitation, the ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ transition is dominant in all emission spectra. This transition tends to be much more intense when the Eu^{3+} ion occupies unsymmetrical sites. After annealing, the emission spectra are radically changed from the spectrum of the original glass. This change is clearly observed in the ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ transition whose components become more structured and better resolved.